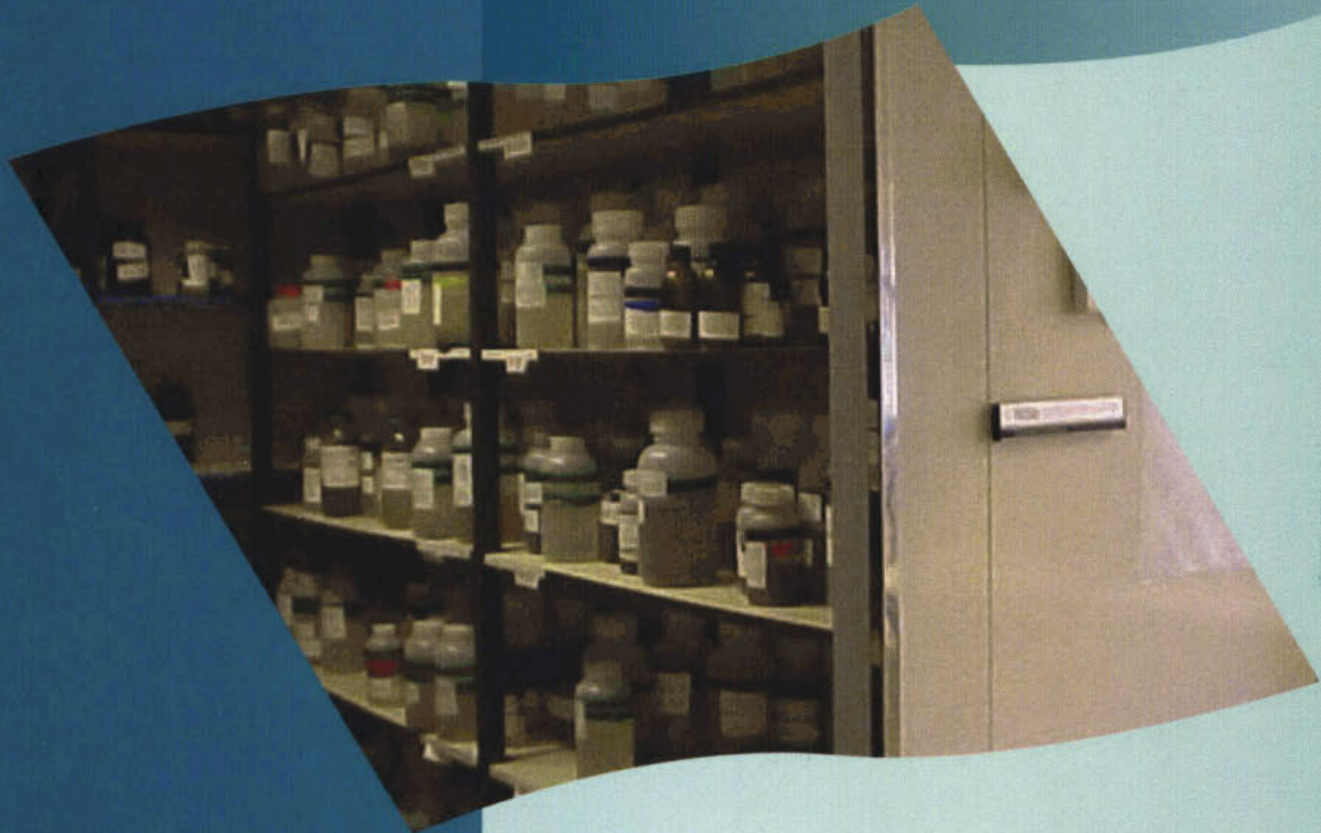


## Evaluatie van conserveringstechnieken



**2000**

**26**



## Evaluatie van conserveringstechnieken

2000 26

Arthur van Schendelstraat 816  
Postbus 8090, 3503 RB Utrecht  
Telefoon 030 232 11 99  
Fax 030 232 17 66  
E-mail [stowa@stowa.nl](mailto:stowa@stowa.nl)  
<http://www.stowa.nl>

Publicaties en het publicatie-  
overzicht van de STOWA kunt u  
uitsluitend bestellen bij:

*Hageman Fulfilment*

Postbus 1110

3300 CC Zwijndrecht

tel. 078 - 629 33 32

fax 078 - 610 42 87

e-mail: [hff@wxs.nl](mailto:hff@wxs.nl)

o.v.v. ISBN- of bestelnummer en  
een duidelijk afleveradres.

ISBN 90.5773.105.3



## Ten geleide

Watermonsters zijn gedurende de tijd tussen bemonstering en analyse onderhevig aan veranderingen door chemische, fysische en biologische processen in het monster. Conservering van watermonsters heeft dan ook tot doel het monster na bemonstering in een zodanige conditie te brengen dat in de loop van de tijd geen veranderingen meer optreden in de te analyseren componenten. Conservering van monsters is essentieel, zeker wanneer het monster om bepaalde redenen niet direct in het laboratorium kan worden geanalyseerd of wanneer na verloop van tijd (tot enkele weken) een contra-analyse moet worden uitgevoerd.

De conservering van monsters is voor een groot aantal parameters beschreven in NEN-EN-ISO 5667-3 "Water. Bemonstering. Deel 3: Richtlijn voor de conservering en behandeling van monsters" (december 1996). Voor enkele parameters zijn hierin conserveringstechnieken en -termijnen gesteld, die in Nederland niet gangbaar zijn of in strijd zijn met de wetgeving.

In onderhavig rapport zijn de resultaten weergegeven van een literatuurstudie en een enquête onder de waterkwaliteitsbeheerders in hoeverre de richtlijnen en termijnen van de normen onderbouwd zijn en in de praktijk worden toegepast. Tevens is in een laboratoriumonderzoek een evaluatie uitgevoerd van de conserveringstechnieken, zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3. Het onderzoek is uitgevoerd voor de parameters genoemd in het kader van de WVO (CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl), fosfaat(totaal) en zware metalen) voor een aantal matrices.

Uit het onderzoek komt naar voren dat de conserveringsmethoden, zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3, geschikt zijn om de houdbaarheid van monsters te verlengen. Verder is aangetoond dat voor alle onderzochte parameters de houdbaarheidstermijn langer is dan genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3. Hoewel de Nederlandse laboratoria de norm volgen voor de methode van conservering, verdient het aanbeveling de norm op dit punt opnieuw te beschouwen omdat om praktische redenen de huidige geldende maximale houdbaarheidstermijn niet altijd kan worden gerealiseerd.

Het onderzoek werd uitgevoerd door ALcontrol Biochem Laboratoria B.V. (ir. M.A.E. van den Berg). Voor de begeleiding van het project zorgde een commissie bestaande uit drs. G. IJff (voorzitter), mw. ir. N. Hegeman, ing. H. Kroon, ir. P.J. Roeleveld, ir. P.C. Stamperius, mw. G. Tielens-Wester en drs. P.J.M. Tulder.

Een groot aantal laboratoria heeft deelgenomen aan de enquête. De STOWA is de instanties die hebben gereageerd, zeer erkentelijk voor hun inspanningen.

Utrecht, oktober 2000

De directeur van de STOWA

ir. J.M.J. Leenen

## Inhoud

Ten geleide	2
Inhoud	3
Samenvatting	5
Summary	7
1 Inleiding	9
2 Conservering van monsters	11
2.1 Veranderingsprocessen na de monsterneming	11
2.2 Veranderingsprocessen per parameter	12
3 Resultaten van de literatuurstudie	14
3.1 CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal)	14
3.2 Metalen	18
3.3 Discussie	21
4 Resultaten van de enquête	23
4.1 Matrix oppervlaktewater	23
4.1.1 CZV	23
4.1.2 BZV	23
4.1.3 Stikstof(Kjeldahl)	23
4.1.4 Fosfaat(totaal)	23
4.1.5 Metalen	24
4.1.6 Kwik	24
4.1.7 Overige aspecten van conservering	24
4.2 Matrix afvalwater	25
4.3 Matrix waterbodem en zuiveringsslib	25
4.4 Discussie	25
5 Inventarisatie van internationale normen	27
6 Discussie	30
7 Conclusies	31
8 Plan van aanpak voor het verdere onderzoek	32
9 Uitvoering van het onderzoek	34
9.1 Transport en verdeling van de watermonsters	34
9.2 Laboratoriumonderzoek	36
10 Resultaten	39
10.1 Conserveringsonderzoek Zuiveringschap Limburg (zware metalen en kwik)	39
10.2 Conserveringsonderzoek ALcontrol Biochem Laboratoria	40
10.2.1 Het uitgangsonderzoek	40
10.2.2 Het houdbaarheidsonderzoek voor fosfaat(totaal)	44
10.2.3 Het houdbaarheidsonderzoek voor CZV	44
10.2.4 Het houdbaarheidsonderzoek voor BZV	45
10.2.5 Het houdbaarheidsonderzoek voor stikstof(Kjeldahl)	46
10.2.6 Het houdbaarheidsonderzoek voor zware metalen	46
10.2.7 Het houdbaarheidsonderzoek voor kwik	48
11 Discussie	50
12 Conclusies	51



13      Literatuur

52

Bijlagen:

53 e.v.

- 1      Enquête STOWA-project "Evaluatie van conserveringstechnieken"
- 2      Resultaten Conserveringsonderzoek Zuiveringschap Limburg
- 3      Resultaten Conserveringsonderzoek Alcontrol Biochem Laboratoria

## Samenvatting

Watermonsters zijn aan verandering onderhevig vanaf het moment dat zij zijn onttrokken aan hun natuurlijke omgeving. Om deze veranderingen zoveel mogelijk te vertragen, vindt conservering van monsters plaats. De conserveringsmethoden zijn, inclusief de gehanteerde maximale conserveringstermijnen, voorgeschreven in NEN-EN-ISO 5667-3. Voor de Nederlandse situatie is aan de norm een Nederlands voorwoord toegevoegd.

In dit project is onderzoek uitgevoerd naar de onderbouwing van deze maximale conserveringstermijnen, die in deze norm (incl. Nederlands voorwoord) zijn gesteld. Het onderzoek betreft de parameters die zijn genoemd in de WVO (CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl), fosfaat(totaal) en zware metalen). Het project bestaat uit twee fasen, te weten een literatuurstudie en een laboratoriumonderzoek. De literatuurstudie omvat literatuuronderzoek, een enquête onder laboratoria en een inventarisatie van internationale normen. Het laboratoriumonderzoek betreft een evaluatie van conserveringstechnieken, zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3, met name voor wat betreft de maximale conserveringstermijn.

### Fase 1: literatuurstudie

Veranderingsprocessen in monsters kunnen worden onderverdeeld in een achttal processen, die elk worden beïnvloed door verandering in de fysische en chemische condities van het monster als gevolg van de monsterneming. Voor de parameters CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal) zijn met name die processen waarbij microbiologische afbraak een rol speelt, van belang. Voor zware metalen daarentegen zijn processen, waarbij neerslagvorming, oxidatie en ab- en adsorptie een rol spelen, essentieel. Bij kwik speelt daarnaast verdamping (van atomair kwik) een rol.

Het aantal geschikte conserveringsmethoden dat in de literatuur wordt gemeld, is beperkt. Voor de eerstgenoemde parameters (met uitzondering van BZV) kan in de literatuur een vijftal conserveringsmethoden worden gevonden. Deze methoden zijn elk erop gericht het microbiologisch afbraakproces te vertragen. Van deze methoden zijn er twee niet relevant, omdat de toegepaste chemicaliën om redenen van giftigheid en veiligheidsrisico's niet meer kunnen of mogen worden toegepast.

Voor de parameter BZV wordt alleen diepvriezen geschikt geacht als conserveringsmethode. Toevoegen van chemicaliën geeft risico's voor de uitvoering van de bepaling, met name giftigheid voor het entmateriaal.

Voor zware metalen wordt eveneens één methode gemeld, namelijk aanzuren met salpeterzuur.

Voor kwik is wel uitgebreid onderzoek uitgevoerd, waarbij consequent de combinatie van toevoegen van salpeterzuur en een oxidator (dichromaas) als beste wordt gerapporteerd.

De alternatieven in conserveringsmethoden zijn om bovenstaande redenen beperkt tot de in NEN-EN-ISO 5667-3 genoemde. De in de literatuur gegeven maximale conserveringstermijnen verschillen van de in NEN-EN-ISO 5667-3 genoemde, met name voor de parameter BZV. Voor Kjeldahl(stikstof) en fosfaat(totaal) zijn onvoldoende literatuurgegevens voorhanden.

In het kader van het project is een enquête gehouden onder 25 waterkwaliteits- en commerciële laboratoria met betrekking tot de matrices afvalwater, oppervlaktewater, waterbodembodem en zuiveringsslib. Uit de 18 geretourneerde enquêtes volgt dat de toevoeging van conserveringsmiddelen aan, de verpakkingsmaterialen voor en de opslag (tot op moment van analyse) van watermonsters vrijwel conform NEN-EN-ISO 5667-3 worden uitgevoerd. Afwijkingen op de norm bestaan met name uit het hanteren van langere bewaartermijnen. De oorzaak hiervoor is consequent het praktische feit dat de bepaling niet binnen de gestelde termijn kan worden uitgevoerd. In geen enkel geval bestaat hiervoor experimentele onderbouwing.

Voor de matrices waterbodembodem en zuiveringsslib wordt algemeen alleen koeling toegepast als conservering.

Uit de inventarisatie van internationale normen volgt dat er vrijwel geen verschillen bestaan in de conserveringsmethoden voor de verschillende parameters, behoudens voor kwik (voor wat betreft het toepassen van een oxidator) en (in mindere mate) voor fosfaat(totaal). Er bestaan wel verschillen in de maximale conserveringstermijnen.

Voor BZV wordt algemeen geen andere conservering toegepast dan koelen, waarbij wordt gegeven dat monsters zo spoedig mogelijk moeten worden ingezet. Alleen het Nederlands voorwoord bij NEN-EN-ISO 5667-3 geeft diepvriezen als mogelijke conserveringsmethode.

De conclusies van het literatuuronderzoek luiden:

- voor de in NEN-EN-ISO 5667-3 voorgeschreven conserveringsmethoden bestaat voldoende onderbouwing, echter niet voor de maximale conserveringstermijnen;



- conserveringsmethoden zijn in internationale normen vrijwel gelijklopend, behoudens voor kwik;
- in de Nederlandse laboratoria wordt de conservering uitgevoerd conform NEN-EN-ISO 5667-3, behoudens voor wat betreft de maximale conserveringstermijn;
- om praktische redenen is nadere beschouwing van de maximale conserveringstermijn noodzakelijk.

#### Fase 2: laboratoriumonderzoek

Het laboratoriumonderzoek betreft een onderzoek, uitgevoerd door het Zuiveringschap Limburg en een onderzoek uitgevoerd door de projectleider.

Het onderzoek van het Zuiveringschap Limburg betreft langdurige opslag onder condities zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3 van twaalf afvalwatermonsters van een gezamenlijk lozingspunt van afvalverwerkende bedrijven. Het onderzoek betreft de metalen cadmium, chroom, koper, lood, nikkel, zink en kwik. De gehanteerde conserveringstechniek is aanzuren van het monster tot pH 2 met behulp van salpeterzuur. Na een opslagtermijn van 7 à 8 maanden bestaat het totaalbeeld uit een afname van 5 à 6 % in de gehalten. Voor kwik wordt na de opslagtermijn nog minimaal 70 % van het oorspronkelijke gehalte teruggevonden.

Het onderzoek van de projectleider betreft 15 watermonsters van de matrix afvalwater en oppervlaktewater. Het onderzoek betreft de metalen arseen, cadmium, chroom, koper, lood, nikkel, zink en kwik, en de parameters CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal). Voor deze parameters zijn alle in NEN-EN-ISO 5667-3 genoemde conserveringstechnieken onderzocht. Deze luiden:

- aanzuren met  $H_2SO_4$  tot  $pH < 2$ , koeling tot 2-5 °C, donker bewaren: parameters CZV, fosfaat(totaal) en stikstof(Kjeldahl);
- diepvriezen bij -18 °C: parameters BZV, CZV en stikstof(Kjeldahl);
- aanzuren met  $HNO_3$  tot  $pH < 2$ : parameters zware metalen en kwik;
- aanzuren met  $HNO_3$  tot  $pH < 2$ , toevoeging van  $K_2Cr_2O_7$  (eindconcentratie 0,05 %): parameter kwik.

Bij het onderzoek zijn monsters vooraf verdeeld in deelmonsters, welke na conservering zijn opgeslagen in verschillende verpakkingsmaterialen, te weten polypropyleen potjes en glazen flesjes. De uiteindelijke opslagtermijn bedraagt 224 dagen, waarbij steeds op vooraf vastgestelde tijdstippen deelmonsters van de opgeslagen monsters zijn geanalyseerd.

Zowel bij de diepvriesmethode als de aanzuurmethode kan uitvlokking van deeltjes en adsorptie van deze deeltjes aan de wand optreden. Dit effect kan aanleiding geven tot hogere spreiding in analyse-resultaten, zodat extra aandacht aan de deeltbemonstering van langdurig opgeslagen monsters dient te worden gegeven. Voor glas en polypropyleen treedt het effect in verschillende mate op.

Uit het onderzoek blijkt dat de in NEN-EN-ISO 5667-3 genoemde conserveringstechnieken voldoen en monsters in alle gevallen langer conserveren dan is genoemd. Uit het onderzoek blijkt dat de technieken geschikt zijn om monsters gedurende de gehele onderzoeksperiode van 224 dagen te conserveren. Enig voorbehoud moet worden gemaakt bij de parameters stikstof(Kjeldahl) en BZV, waarbij de maximale conserveringstermijn voor monsters met een stikstof(Kjeldahl) <8 mg/l en een BZV <50 mg/l afhankelijk is van de matrix van het monster.

De conclusies van het onderzoek luiden:

1. De conserveringsmethoden, zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3, zijn geschikt om de houdbaarheid van monsters te verlengen. Bij monsters die deeltjes bevatten, kan de conservering aanleiding geven tot verhoging van de spreiding door bemoeilijking van de deeltbemonstering. Deze verdient daarbij extra aandacht.
2. Voor alle onderzochte parameters geldt dat de houdbaarheidstermijn langer is dan is genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3. Gezien het feit dat de Nederlandse laboratoria de norm volgen voor wat betreft de methode van conservering, maar om praktische redenen de maximale houdbaarheidstermijn niet kunnen realiseren, verdient het aanbeveling de norm op dit punt opnieuw te beschouwen.



## Summary

Water samples undergo changes from the moment they have been withdrawn from their natural surroundings. In order to delay these changes as much as possible, preservation of samples is being carried out. The preservation techniques together with the maximum preservation times are prescribed in NEN-EN-ISO 5667-3. For the situation in the Netherlands, a Dutch foreword has been added. In this project, research has been carried out on the foundation of the maximum preservation times that are stated in the standard (including the Dutch foreword). The project concerns the parameters mentioned in the WVO (Dutch rules on water spillage's on surface water): COD, BOD, Kjeldahl nitrogen, total phosphate and heavy metals. The project consists of two phases, a desk study and a laboratory research. The desk study consists of a literature research, an inquiry among laboratories and an inventory of international standards. The laboratory research concerns an evaluation of preservation techniques as stated in NEN-EN-ISO 5667-3, especially with respect to the maximum preservation time.

### Phase 1: Desk study

Changing processes in water samples can be divided into eight processes, each being influenced by changes in the physical and chemical conditions of the sample due to the sampling. For the parameters COD, BOD, Kjeldahl nitrogen and total phosphate, the most important processes are the ones in which microbiological decay plays a role. For heavy metals, however, processes such as precipitation, oxidation and ad- and absorption are essential. For mercury, also vaporization is a factor. The number of suitable preservation techniques that are mentioned in the literature is limited. For the parameters COD, Kjeldahl nitrogen and total phosphate, five techniques of preservation can be found. These techniques all concern the delay of microbiological decay. However, two of these techniques are not relevant since the use of the chemicals is forbidden for reasons of poisonousness and safety risks. For the parameter BOD, only deep freezing is regarded as a suitable technique. The addition of chemicals might cause problems for the analysis, especially with respect to poisonousness for the seeding water.

Also for heavy metals, only one technique is mentioned, namely acidification with nitric acid. Only for mercury has research been carried out to a large extent. Consistently, the addition of a combination of nitric acid and an oxidator (dichromate) is reported as being the most satisfactory technique. Because of the reasons mentioned here, the alternatives in preservation techniques have been limited to the ones stated in NEN-EN-ISO 5667-3. The maximum preservation times given in the literature differ from the times stated in NEN-EN-ISO 5667-3, particularly for the parameter BOD. For Kjeldahl nitrogen and total phosphate insufficient data could be found in the literature.

Within the scope of the project, an inquiry has been held among 25 regional and governmental water quality laboratories and commercial laboratories with respect to the matrices waste water, surface water, sediment and sewage sludge. From the 18 returned inquiry forms it can be concluded that the techniques of preservation, the package materials and the storage of water samples are all carried out according to NEN-EN-ISO 5667-3. Discrepancies consist mainly with respect to the applied maximum preservation times. The cause for this is the practical fact that the analysis can not be carried out within the maximum time given in the standard. In no case experimental foundation exists. For the matrices sediment and sewage sludge, just cooling is generally supplied as preservation technique.

From the inventory of international standards it follows that practically no differences exist in the preservation techniques for all parameters except for mercury (with respect to the application of an oxidizing agent) and to a lesser extent for total phosphate. Differences exist however in the maximum preservation times.

For BOD, cooling is generally applied as preservation technique, although all standards state that analysis should start as soon as possible. Only in the Dutch foreword, annexed to NEN-EN-ISO 5667-3, is deep freezing mentioned as possible preservation technique.

Desk study conclusions are:

- For the preservation techniques stated in NEN-EN-ISO 5667-3, sufficient foundation exists, however this is not the case for the stated maximum preservation times.
- The preservation techniques stated in the different international standards are equal, except for mercury.



- In the Dutch laboratories, the preservation is carried out according to NEN-EN-ISO 5667-3, except for the maximum preservation times.
- For practical reasons, a comprehensive review of the maximum preservation times appears to be necessary.

### Phase 2: Laboratory research

The laboratory research consists of results produced by research, carried out by the Zuiveringschap Limburg (a regional water authority laboratory) and by research, headed by the projectleader.

The research of the Zuiveringschap Limburg concerns long term storage of twelve waste water samples, originating from a mutual water spillage of waste treating industries, under conditions as stated in NEN-EN-ISO 5667-3. The research concerns the metals cadmium, chromium, copper, lead, nickel, zinc and mercury. The applied preservation technique is acidification of the sample to pH 2 with nitric acid. After a storage time of 7 to 8 months the general scope is a decrease in the concentrations of 5-6 %. For mercury at least 70 % of the original concentration was found after the storage time.

The research of the projectleader concerns 15 water samples, consisting of waste water samples and surface water samples. The research concerns the metals arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, nickel, zinc and mercury and the parameters COD, BOC, Kjeldahl nitrogen and total phosphate. For these parameters, all preservation techniques stated in NEN-EN-ISO 5667-3 have been investigated. These are:

- Addition of sulfuric acid to pH<2, cooling to 2-4 °C, stored in the dark: parameters COD, Kjeldahl nitrogen and total phosphate.
- deep freezing at -18 °C: parameters COD, BOD and Kjeldahl nitrogen.
- addition of nitric acid to pH<2: parameters heavy metals and mercury.
- addition of nitric acid to pH<2, addition of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (final concentration 0.05 %): parameter mercury.

All samples were subdivided prior to research and stored, after preservation, in bottles and jars of different materials, namely polypropylene jars and glass bottles. The longest storage time was 224 days, during which the subsamples were analyzed at different predetermined dates.

Both at the deep freezing and the acidification method, flocculation of particles can occur, as well as adsorption of these particles onto the wall of the jar. This effect can give rise to a higher standard deviation in the analytical results. Therefore extra attention has to be paid to the subsampling of stored samples. The effect differs in intensity for glass bottles and polypropylene jars.

From the results it can be concluded that the preservation techniques stated in NEN-EN-ISO 5667-3 are adequate and that the techniques provide longer preservation as is stated in the standard.. The techniques investigated are adequate enough to preserve samples during the whole storage time of 224 days. A reservation has to be made for the parameters BOD and Kjeldahl nitrogen, where the maximum conservation time depends upon the sample matrix for sample having a nitrogen concentration < 8 mg/l or a BOD < 50 mg/l.

The conclusions of the research are:

1. The preservation methods, stated in NEN-EN-ISO 5667-3, are adequate to increase the tenability of samples. For samples containing particles, the preservation can give rise to increase in the standard deviation of the analytical results, caused by difficulties at subsampling. Subsampling therefore needs extra attention.
2. For all parameters investigated, the maximum preservation time is longer than is stated in NEN-EN-ISO 5667-3. In view of the fact that the Dutch laboratories follow the standard with respect to the technique of preservation, but due to practical reasons relating to maximum preservation time fail to meet the standard at this juncture, it is worthwhile to review NEN-EN-ISO 5667-3.



## 1 Inleiding

Watermonsters zijn aan verandering onderhevig vanaf het moment dat zij zijn onttrokken aan hun natuurlijke omgeving. De oorzaak voor deze verandering ligt bij chemische, fysische en biologische processen die in het monster optreden. De aard en de snelheid van deze processen zijn afhankelijk van de condities waarin het monster zich bevindt. Vaak echter is de snelheid van veranderingen zodanig dat deze meetbaar is in de tijdspanne tussen bemonstering en uitvoering van de analyse. Gemeten concentraties zullen derhalve anders (hoger of lager) uitkomen dan zij in werkelijkheid zijn.

Conservering van monsters heeft tot doel het monster, na monsterneming, in een zodanige conditie te brengen, dat in de loop van de tijd geen verandering meer plaatsvindt in de te analyseren verbinding(en). Conservering van monsters is essentieel, zeker wanneer het monster in het laboratorium niet direct kan worden geanalyseerd.

Er zijn talloze redenen te bedenken waarom monsters niet direct na aankomst in het laboratorium kunnen worden geanalyseerd en derhalve moeten worden geconserveerd. Daarnaast is het bij bepalingen in het kader van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren (WVO) veelal noodzakelijk watermonsters langdurig te bewaren voor eventuele contra-analyse. De tijdspanne die bij de heffingsparameters verstrijkt tussen monsterneming en het moment van contra-analyse kan soms tot enkele weken oplopen. De houdbaarheid van het monster moet gegarandeerd zijn, iets wat door conservering moet worden bewerkstelligd.

De conservering van watermonsters is voor een groot aantal parameters beschreven in NEN-EN-ISO 5667-3 "Water. Bemonstering. Deel 3: Richtlijn voor de conservering en behandeling van monsters" (december 1996). In deze ISO-richtlijn zijn voor enkele parameters conserveringstechnieken en -termijnen gesteld die in Nederland niet gebruikelijk zijn of in strijd zijn met de wetgeving. Naar aanleiding hiervan is een Nederlands voorwoord opgenomen waarin voor de betreffende parameters de voor Nederland gebruikelijke conserveringsmethoden zijn weergegeven. In de ISO-richtlijn is aangegeven dat de processen die kunnen optreden sterk afhankelijk zijn van de matrix van het monster. Steeds moet worden gekeken naar die conserveringsmethode die geen onaanvaardbare verontreiniging van het monster veroorzaakt.

In dit project wordt onderzoek gedaan naar de onderbouwing van de conserveringsrichtlijnen en bewaartermijnen die in NEN-EN-ISO 5667-3 worden gesteld. Tevens wordt onderzocht in hoeverre de gestelde richtlijnen en termijnen in de praktijk door laboratoria worden toegepast.

De parameters die in het project worden betrokken, zijn de parameters die zijn genoemd in het kader van de WVO:

- CZV;
- BZV;
- stikstof(Kjeldahl);
- fosfaat(totaal);
- metalen: arseen, cadmium, chroom, koper, lood, nikkel, zink en kwik.

De matrices betrokken in dit onderzoek zijn afvalwater, oppervlaktewater, zuiveringsslib en waterbodembodem.

Het project bestaat uit een studiefase (fase 1) en een experimentele fase (fase 2).

In fase 1 is door middel van een literatuurstudie onderzocht in hoeverre de conserveringsrichtlijnen en termijnen, zoals vermeld in NEN-EN-ISO 5667-3 zijn onderbouwd. Door middel van een enquête onder de waterkwaliteitslaboratoria is onderzocht of de richtlijnen in de praktijk worden toegepast. Verder is een inventarisatie gemaakt van de conserveringsmethodieken, voorgeschreven door:

- NNI-normen;
- EPA-normen;
- ASTM;
- Standard Methods;
- British Standards;
- ISO-normen;
- DIN-normen.



In fase 2 is door middel van laboratoriumonderzoek een evaluatie uitgevoerd van de conserveringstechnieken, zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3. Het onderzoek is met name gericht op de geschiktheid van de genoemde conserveringstechnieken en de maximale conserveringstermijn die met de betreffende technieken kan worden gerealiseerd.

Leeswijzer:

De hoofdstukken 2 tot en met 7 betreffen fase 1. In hoofdstuk 2 zijn de veranderingsprocessen die op kunnen treden in monsters, vanaf het moment van monsterneming, besproken. Hoofdstuk 3 geeft de resultaten van de literatuurstudie naar conserveringstechnieken voor de in het project betrokken parameters weer. De resultaten van de enquête zijn weergegeven in hoofdstuk 4. Hoofdstuk 5 bevat een inventarisatie van internationale normen met betrekking tot conservering. Hoofdstuk 6 betreft een discussie over de resultaten van de voorgaande hoofdstukken, waarna in hoofdstuk 7 de conclusies van fase 1 worden gerapporteerd.

Fase 2 omvat de hoofdstukken 8 tot en met 12. In hoofdstuk 8 is het plan van aanpak gegeven. De exacte uitvoering van het onderzoek is onderwerp van hoofdstuk 9. Hoofdstuk 10 bevat de resultaten van het onderzoek. Hoofdstuk 11 geeft een discussie van de resultaten weer die leidt tot de conclusies in hoofdstuk 12.

Ten slotte bevat hoofdstuk 13 de voor het gehele project geraadpleegde literatuur.

## 2 Conservering van monsters

### 2.1 Veranderingsprocessen na de monsterneming

Na monsterneming is het monster onderhevig aan veranderingsprocessen die chemisch, fysisch of biologisch van aard zijn. Deze processen zijn complex; de mate waarin ze optreden is afhankelijk van de omstandigheden waarin monsters worden getransporteerd en opgeslagen. In dit hoofdstuk is een puntsgewijze inventarisatie gemaakt van mogelijke processen en van de condities die de processen beïnvloeden.

Veranderingsprocessen die in monsters kunnen optreden, zijn:

1. Afname van concentratie aan verbindingen door verbruik door organismen (algen, bacteriën, e.d.).
2. Oxidatie van verbindingen door zuurstof, afkomstig uit het monster of uit de lucht, of door oxiderende verbindingen uit het monster.
3. Neerslaan van verbindingen.
4. Verdamping van verbindingen.
5. Opname van verbindingen uit de omgeving (veelal de lucht).
6. Adsorptie of absorptie van verbindingen of ionen door het oppervlak van het monstervat of door in het monster aanwezige vaste stoffen.
7. Polymerisatie of depolymerisatie van verbindingen.
8. Directe ontleding van verbindingen.

#### ad. 1

Door toename en groei van algen, schimmels en bacteriën kunnen verbindingen worden verbruikt. Ook kunnen verbindingen worden omgezet. Verbindingen die het gevoeligst zijn voor deze vorm van biologische activiteit zijn organische verbindingen, zuurstof, kooldioxide, stikstof-, zwavel- en fosforverbindingen.

De groei van organismen wordt bevorderd door licht van buiten in het monster, door veranderingen (verhoging) van de temperatuur van het monster en door opname van gassen uit de lucht, met name zuurstof.

#### ad.2

Door de in het monster aanwezige zuurstof en door zuurstof opgenomen uit de lucht kan oxidatie plaatsvinden. Dit proces wordt bevorderd door veranderingen (verhoging) van de temperatuur, door opname van zuurstof uit de lucht en (in mindere mate) door licht van buiten in het monster.

Ook kan, bij onvoldoende aanwezigheid van zuurstof, oxidatie plaatsvinden door zuurstofbevattende verbindingen, die daarbij optreden als zuurstofdonor, bijv. nitraat en sulfaat. Andere mogelijke, niet zuurstofbevattende oxidatoren zijn driewaardig ijzer en vierwaardig mangaan. Het oxiderend vermogen van deze metalen is met name afhankelijk van de pH van het monster.

#### ad.3

Het neerslaan van verbindingen kan optreden als gevolg van oxidatie door zuurstof, waardoor oxiden kunnen worden afgezet. Met name oxidatie van ijzerionen (twee- naar driewaardig) en neerslag van ijzeroxide en mangaanoxide worden frequent waargenomen in watermonsters. Andere veel voorkomende neerslaande verbindingen zijn carbonaat- en fosfaat-zouten van calcium en magnesium, en aluminiumhydroxide.

Neerslag van verbindingen kan optreden als gevolg van de mogelijkheid van depositie aan een oppervlak (wand van het monstervat) en door verandering in de zuurgraad van het monster als gevolg van opname van kooldioxide uit de lucht, of juist ontwijking van kooldioxide uit het monster (zie ook ad. 5). Door het neerslaan van zouten kan insluiting van verbindingen plaatsvinden, waardoor deze aan de monstrematrix worden onttrokken.

De genoemde processen worden bevorderd door opname van zuurstof uit de lucht, de aanwezigheid van een gasfase (lucht) boven het monsteroppervlak en temperatuursverandering (verhoging en verlaging) van het monster. Ook de aanwezigheid van kiemplaatsten voor neerslagvorming (wandoppervlakken, stof, enz.) kunnen aanleiding zijn voor neerslagvorming.



#### ad.4

Verbindingen die uit het monster kunnen verdampen zijn opgeloste gassen, zoals zuurstof, stikstof en kooldioxide. Ontwijking van kooldioxide heeft met name effect op de zuurgraad van het monster, waardoor andere processen in gang kunnen worden gezet of worden bevorderd.

Verder kan verdamping optreden van vluchtige organische verbindingen, cyanideverbindingen (waterstofcyanide) en metallisch kwik.

Het proces van verdamping wordt bevorderd door verandering in de temperatuur (verhoging) van het monster, door de aanwezigheid van een gasfase (lucht) boven het monsteroppervlak, verandering in de zuurgraad en door schudden van het monstervat.

#### ad.5

Opname van stoffen uit de omgeving betreft veelal oplossen van gassen uit de lucht, zoals zuurstof en kooldioxide. Daarnaast kan oplossing van verbindingen uit de wand van het monstervat plaatsvinden (uitloging). Voorbeelden hiervan zijn metaalionen uit glas (met name gekleurd glas) en de dop, en organische verbindingen als weekmakers uit kunststoffen van de wand en de dop.

Deze processen worden bevorderd door de aanwezigheid van een gasfase (lucht) boven het monsteroppervlak, temperatuursverandering (verhoging) van het monster en schudden van het monstervat.

#### ad. 6

Verbindingen kunnen, al of niet irreversibel, aan het wandoppervlak van het monstervat adsorberen of in de wand absorberen. Ook kan adsorptie of absorptie van verbindingen plaatsvinden aan vaste deeltjes in het monster. Deze deeltjes kunnen reeds aanwezig zijn in het monster of kunnen door neerslag en afzetting van metaalzouten of uitvlokking van verbindingen (flocculatie) ontstaan. Tijdens dit proces van neerslag of afzetting kan insluiting van verbindingen plaatsvinden (zie ook ad.3).

Wanneer sprake is van poreus materiaal voor het monstervat kan diffusie van verbindingen plaatsvinden door de wand waarna, bij voldoende vluchtigheid van deze verbindingen, aan de buitenzijde van de wand verdamping plaatsvindt.

Deze processen worden bevorderd door verandering van de zuurgraad van het monster als gevolg van opname van gassen (zuurstof en kooldioxide) uit de lucht of juist ontwijking van deze gassen uit het monster, verandering (verhoging of verlaging) van de temperatuur van het monster en schudden van het monstervat.

#### ad.7

Polymerisatiereacties kunnen optreden bij aanwezigheid van eenvoudige en makkelijk polymeriseerbare verbindingen. Door polymerisatiereacties kan ook weer insluiting van verbindingen optreden. Ook het omgekeerde proces, depolymerisatie, kan optreden. Het meest voorkomende voorbeeld hiervan is de afbraak van polymere fosfaten als tripolyfosfaat en pyrofosfaat tot enkelvoudige fosfaationen. Andere voorbeelden zijn de afbraak van polymere suikers en van eiwitten (tot o.a. ammonium). Factoren die deze processen beïnvloeden zijn met name de zuurgraad, verandering (verhoging en verlaging) van de temperatuur en licht van buiten.

#### ad.8

Verbindingen kunnen door verandering van de omgevingscondities ontleden, waardoor andere verbindingen ontstaan. Dit proces kan worden bevorderd of geïnitieerd door verandering in temperatuur van het monster, licht van buiten in het monster en door schudden van het monster.

Voorbeelden van ontledingsreacties zijn: de ontleding van koolzuur in water en kooldioxide (zie ook ad. 4 en 6), de ontleding van waterstofperoxide in water en zuurstof, de ontleding van minder stabiele organische verbindingen. Met name door de eerstgenoemde twee processen kunnen andere processen in gang worden gezet.

## 2.2 Veranderingsprocessen per parameter

Bij de verschillende parameters is het van belang te weten welke processen invloed hebben en daarmee essentieel zijn. Hierbij is ruwweg een tweedeling te maken in enerzijds de parameters CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal) en anderzijds de metalen.

Chemische verbindingen, die bij de eerste vier parameters een rol spelen, zijn met name organische verbindingen. De processen die bij deze parameters de meeste invloed hebben, zijn de processen



waarbij microbiologische afbraak een rol speelt en de processen waarbij oxidatie plaatsvindt door opgenomen zuurstof uit de lucht. Dit geldt voor het CZV, het BZV, het stikstof(Kjeldahl)-gehalte, echter in mindere mate voor het gehalte aan fosfaat(totaal).

Door de afbraak- en oxidatieprocessen worden verbindingen omgezet en (deels) geoxideerd waardoor afname van het CZV en het BZV plaatsvindt. Door omzetting van organische stikstofhoudende verbindingen kan eveneens afname van het stikstof(Kjeldahl)gehalte plaatsvinden, wanneer door de omzetting nitraat, nitriet, of moleculair stikstof worden gevormd. Omzetting van organische stikstofverbindingen naar ammonia levert weliswaar verandering in deze gehalten op, maar heeft geen invloed op het stikstof(Kjeldahl)-gehalte.

Microbiologische afbraakprocessen hebben geen invloed op het gehalte aan fosfor(totaal). Wel kan de hoedanigheid van fosfor veranderen; door de afbraakprocessen ontstaan eenvoudiger fosforverbindingen, met name o-fosfaat.

Andere processen die van belang zijn bij de conservering van deze parameters zijn verdamping van vluchtige verbindingen - met name voor CZV, BZV en stikstof(Kjeldahl) -, vorming van neerslag en absorptieprocessen. Deze laatste twee processen leveren met name problemen op voor de monsterhomogeniteit, waardoor de deelbemonstering wordt bemoeilijkt.

Conservering van monsters dient op de genoemde processen gericht te zijn, met name het stoppen van de microbiologische activiteit in het monster, het tegengaan van verdamping van verbindingen en het tegengaan van oxidatie. Tegelijkertijd mogen toegediende conserveringsmiddelen geen vals positief effect hebben op de parameters. Dit betekent dat organische verbindingen niet geschikt zijn als conserveringsmiddel voor de bepaling van CZV en BZV. Ook oxiderende conserveringsmiddelen kunnen om evidente redenen niet worden gebruikt.

Bij de bepaling van metalen ligt het zwaartepunt op andere processen. De effecten, waarmee bij metalen rekening moet worden gehouden, betreffen met name:

- neerslag in de vorm van onder andere (hydr)oxiden, fosfaten, carbonaten, sulfiden;
- adsorptie en absorptie aan de wand van het monstervat;
- oxidatie door de aanwezige zuurstof of door andere oxidatoren.

In het geval dat metallisch kwik in het monster aanwezig is, speelt eveneens verdamping een rol. Daarnaast wordt de houdbaarheid in mindere mate beïnvloed door diffusie door de wand van het monstervat en verdamping aan de buitenzijde.

De conserveringstechnieken die voor metalen worden toegepast, moeten derhalve met name gericht zijn op het in oplossing houden van metalen. Bij kwik dient de conservering ook verdamping van atomair kwik tegen te gaan. Minder van belang is de hoedanigheid (valentie, complexen), waarin metalen in het monster aanwezig zijn.



### 3 Resultaten van de literatuurstudie

In dit hoofdstuk wordt gerapporteerd over resultaten van de literatuursearch. De search is uitgevoerd op basis van de Chemical Abstracts, met als trefwoorden conservering ('preservation' of 'pretreatment'), water of slib ('sludge'). De search is uitgevoerd over de periode 1970 tot heden en voor de talen Engels, Duits en Frans.

De literatuursearch was met name gericht op de onderbouwing van de in NEN-EN-ISO 5667-3 genoemde conserveringsmethoden. Tijdens de search is voor de genoemde parameters eveneens gekeken naar andere conserveringsmethoden (en bijbehorende termijnen), indien voor deze methoden enige onderbouwing was gegeven.

De search leverde 96 titels op, waarvan er na inventarisatie 34 relevant werden geacht. In een aantal gevallen zijn verwijzingen in de bestudeerde literatuur nagetrokken. Gebleken is dat de meeste beschikbare literatuur dateert van de eerste helft van de jaren zeventig. Het aantal gepubliceerde artikelen neemt na die periode af en is veelal gericht op specifieke situaties.

In dit hoofdstuk wordt de informatie uit de literatuur besproken. Daarbij is een onderverdeling gemaakt in enerzijds de parameters CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal) en anderzijds metalen en kwik. De reden voor deze onderverdeling is dat de problematiek rond de conservering voor metalen en kwik anders is dan voor de eerste groep parameters. Zoals vermeld in §2.2 ligt de problematiek bij metalen en kwik met name bij effecten als neerslag in de vorm van metaalzouten en bij adsorptie aan de wand van het monstervat. Bij de overige parameters ligt deze veeleer in effecten als microbiologische afbraak en verdamping.

Indien in een publicatie van een onderzoek een maximale conserveringstermijn is genoemd, wordt hiervan melding gemaakt.

#### 3.1 CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal)

Onderzoek naar maximale conserveringstermijnen voor de bepaling van ondermeer CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal) is uitgevoerd door Funk [3] en later verder uitgebreid door Sprenger et al. [4, 5] met huishoudelijk afvalwater (effluent). Het onderzoek is uitgevoerd met behulp van trendanalyse en gebaseerd op gemiddelde analyseresultaten van verschillende laboratoria. De resulterende maximale conserveringstermijnen voor de verschillende bepalingen en de onderzochte conserveringstechnieken zijn weergegeven in tabel 1. De genoemde maximale conserveringstermijnen houden in dat binnen deze termijn voor de betreffende bepaling nog geen dalende trend in concentraties is waargenomen (gebaseerd op de trendanalyse) bij een standaarddeviatie van 10 %.

Tabel 1.  
Maximale conserveringstermijnen voor verschillende bepalingen voor huishoudelijk afvalwater (effluent).

Parameter	Conserveringsmethode	Max. cons. termijn (dagen)
CZV	koelen	0
	diepvriezen*)	32
	zuur	0
	loog	0
BZV	koelen	0
	diepvriezen*)	32
	zuur	4
	loog	8
stikstof(Kjeldahl)	koelen	0
	diepvriezen*)	0
	zuur	16
	loog	32
	HgCl <sub>2</sub> chloroform	32

\*) Methode van invriezen: monster wordt in een vriezer geplaatst. Eindtemperatuur (-18 tot -22 °C) moet binnen 6 h zijn bereikt.

Methode van ontdooien: monsters worden in een waterbad van 40-50 °C geplaatst en regelmatig geschud.

Woll-Schaaf et al. [6] voerden onderzoek uit naar de houdbaarheid bij toepassing van verschillende conserveringstechnieken voor de bepaling van ondermeer CZV (KMnO<sub>4</sub>-methode), BZV, stik-



stof(Kjeldahl) en daarnaast ook pH en TOC. Het onderzoek is uitgevoerd aan de hand van zogenaamd silagewater<sup>1</sup>.

De conclusies luiden dat diepvriezen (-20 °C) geschikt is voor alle genoemde bepalingen. Koelen (6 °C) zonder toevoeging van conserveringsmiddelen blijkt geschikt voor korte-termijnconservering (enkele weken). Opslag bij kamertemperatuur is af te raden bij bewaartermijnen langer dan twee weken. Toevoeging van HgCl<sub>2</sub> leidt tot voldoende lange stabilisatie, zelfs bij kamertemperatuur. Toevoeging van NaN<sub>3</sub> blijkt ineffectief.

Bij dit onderzoek moet duidelijk worden gesteld dat het onderzochte water niet representatief is voor elk type water. Het onderzochte water is vrij ongevoelig voor afbraak van organische componenten vanwege het relatief hoge gehalte aan zuren. Dit blijkt uit het feit dat het water bij opslag bij kamertemperatuur na twee weken nog constante gehalten te zien gaf.

Gudernatsch [7] onderzocht maximale conserveringstermijnen voor CZV bij verschillende bewaartemperaturen van monsters van industrieel en huishoudelijk afvalwater (CZV 800 – 2900 mg/l). Onderzochte temperaturen zijn 20 °C, 4 °C en -18°C. Geconcludeerd zijn maximale conserveringstermijnen van 24 uur (20 °C), 7 dagen (4 °C) en 28 dagen (-18 °C). Als criterium voor het vaststellen van de maximale conserveringstermijn is een afwijking van 10 % ten opzichte van de uitgangswaarde aangehouden.

Bij vrijwel elk monster is tijdens de bewaarperiode uitvlokking waargenomen. Bij de diepvriesmethode is de uitvlokking waargenomen tijdens het ontdooien van de monsters. Uitvlokking van verbindingen kan invloed hebben op het BZV, omdat verbindingen door uitvlokking aan het afbraakproces worden onttrokken.

De methode van diepvriezen (-20 °C) is onderzocht door Dore et al. [8] met behulp van monsters zeewater voor ondermeer o-fosfaat. Als verpakkingsmateriaal is HDPE toegepast. Diepgevroren monsters (tot een periode van 1 jaar) zijn vergeleken met monsters die direct na monsterneming zijn bepaald. De resultaten tonen aan dat na 1 jaar nog steeds gelijke resultaten worden gevonden, behoudens voor monsters met zeer lage gehalten (< 0,1 mg/l), waarbij door het diepvriezen een hogere spreiding in gehalten werd gevonden. Een mogelijke oorzaak hiervoor is niet gegeven.

Zes verschillende conserveringstechnieken zijn door Fishman et al. [9] onderzocht voor ondermeer de parameters stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal) met behulp van oppervlaktewater (gespiket en niet gespiket). De conserveringstechnieken zijn: koelen (4°C), kamertemperatuur (20 °C), toevoeging van chloroform (4 °C en 20 °C), toevoeging van HgCl<sub>2</sub> (4 °C) en toevoeging van zwavelzuur (4 °C). Geconserveerde monsters zijn geanalyseerd op dag 1, 4, 8 en 16 na de conservering.

Uit het onderzoek volgt dat alleen de methode van toevoeging van HgCl<sub>2</sub> gevolgd door koeling monsters tot 16 dagen conserveert. Alle andere bestudeerde technieken gaven na 8 dagen verandering in gehalten te zien. Bewaring van monsters zonder koeling was niet geschikt als bewaarmethode, alhoewel hiervan alleen resultaten van dag 16 beschikbaar waren.

De parameters fosfaat(totaal) en stikstof(Kjeldahl) zijn onderzocht door Chakrabarti et al. [10] voor monsters rivierwater. De bestudeerde technieken zijn koelen (4 °C), additie van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (met en zonder koelen) en chloroform (met en zonder koelen).

Voor fosfaat(totaal) blijft het gehalte bij alle technieken stabiel over een periode van 30 dagen. Echter, alleen bij toepassing van zwavelzuur bestaat ook stabiliteit in de vorm van het aanwezige fosfaat. Bij de andere technieken is een forse afname (~60 %) te zien in het gehalte aan organisch gebonden fosfor, vrijwel geheel ten gunste van het gehalte aan vrij fosfaat. De auteur merkt op dat zwavelzuur niet geschikt is wanneer anorganische polyfosfaten aanwezig zijn; deze worden door zwavelzuur gehydrolyseerd. Omzetting van fosforverbindingen is echter irrelevant bij de bepaling van fosfaat(totaal), zolang geen filtratie van monsters wordt uitgevoerd. Door filtratie kunnen neergeslagen fosforverbindingen uit het monster worden verwijderd, waardoor de hoedanigheid van fosfor wel van belang is. Verder wordt opgemerkt dat de resultaten niet geheel overeenstemmen met resultaten van andere onderzoekers, maar dit wordt geweten aan een andere microbiologische activiteit.

Voor stikstof(Kjeldahl) wordt geen van de technieken als geschikt bevonden. In alle gevallen vertonen de gehalten tussentijdse toenames en afnamen en over het geheel genomen een lichte daling. Het gehalte aan vrij ammonium blijkt alleen bij toepassing van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (gekoeld en niet gekoeld) stabiel

<sup>1</sup> Water, afkomstig uit inkuilingslocaties van groente- en bladafval. Dit water vertoont een lage pH-waarde en is rijk aan organische zuren en stikstofverbindingen.



voor een periode van 30 dagen. Bij andere technieken worden afwisselend toenamen en afnamen in gehalten waargenomen.

Net als bij fosfaat(totaal) geldt bij stikstof dat omzettingen kunnen plaatsvinden, waardoor weliswaar niet het totaal gehalte aan stikstof verandert, maar wel de hoedanigheid van stikstof. Omzettingen van dit type hebben geen invloed op het gehalte aan stikstof(totaal), maar wel op het gehalte aan stikstof(Kjeldahl) vanwege het feit dat nitraat en nitriet niet in deze bepaling worden meegenomen.

Een analoog onderzoek voor ondermeer fosfaat (als vrij ion) is uitgevoerd door Bull et al. [11], eveneens met behulp van monsters oppervlaktewater. Onderzochte conserveringstechnieken in dit onderzoek zijn: bewaren (20 °C), koelen (4°C), diepvriezen (-12 °C), additie van HCl, HgCl<sub>2</sub>, en van beide middelen. De bewaarperiode is 90 dagen, waarbij tussentijds bepalingen zijn uitgevoerd.

Van alle technieken blijkt koelen (4 °C) de meeste geschikte techniek. De afname na 90 dagen is gemiddeld 10 %, in enkele gevallen is een toename in het gehalte te zien. Alle andere technieken, ook diepvriezen (-12 °C), geven grotere afnamen in het fosfaatgehalte te zien. De afname is het sterkst bij niet gekoelde monsters.

Vrijwel stabiel is het gehalte wanneer monsters worden opgeslagen in gejodeerde flessen, gevolgd door koeling (4 °C). Het gebruik van gejodeerde flessen wordt in NEN-EN-ISO 5667-3 vooral aanbevolen bij lage concentraties aan fosfaat (totaal) (jodering van flessen vindt plaats door een aantal jodumkristallen in een afgesloten fles te plaatsen en deze gedurende 8 h te verwarmen bij 60 °C).

Conserveringstechnieken ten behoeve van het BZV zijn weinig onderzocht. De reden hiervoor ligt vermoedelijk in het feit dat toevoeging van middelen, die giftig zijn voor de microbiologische activiteit en derhalve worden toegepast bij de andere paramaters, funest zijn voor het BZV. Voor deze bepaling moet worden gezocht naar technieken om de microbiologische activiteit tot stilstand te brengen zonder dat daarbij vergiftiging optreedt. Ook indien na conservering levend entmateriaal wordt toegepast bij de analyse, mag het gebruikte conserveringsmiddel niet alsnog het entmateriaal doden (naijleffect).

Naast het eerder genoemde onderzoek van Woll-Schaaf [6] voerde Sprenger [12] onderzoek uit naar diepvriezen als conserveringsmethode met behulp van monsters afvalwater. Over een periode van 32 dagen met onderzoekspunten op 2,4,8 en 16 dagen is geconstateerd dat nauwelijks sprake is van voldoende conserverende werking door diepvriezen. BZV-waarden schommelen willekeurig over de genoemde periode tussen 88 en 130 % van de uitgangswaarden.

Opmerking:

De uit dit onderzoek resulterende spreiding in BZV-waarden ligt ongeveer op hetzelfde niveau als de gebruikelijke spreiding in de Nederlandse laboratoria. Niet onmogelijk is dat de spreiding wordt veroorzaakt door de uitvoering van de bepaling en niet of in veel mindere mate door de conserveringstechniek.

De auteur haalt eerder uitgevoerd onderzoek aan, waarbij sterk wisselende resultaten zijn verkregen. Fogarty [13] en Axt [14] constateren dat diepvriezen het BZV over een periode van meer dan 6 maanden stabiel houdt. Anderen, onder andere Morgan [15] en Hegi [16], constateren echter afnamen in het BZV van 10 - 25 % na 48 uur en meer dan 40 % na 6 dagen.

Opmerking:

In een later uitgevoerd en reeds geciteerd onderzoek [4] concludeert Sprenger een conserverende werking van diepvriezen voor de duur van 32 dagen. Nadere gegevens over het type water dat hierbij is gebruikt, worden niet gegeven.

De gevonden onderzoeksresultaten suggereren dat de mate van conserveren sterk afhangt van de monstermatrix en het type water en dat in ieder geval geen te hoge verwachtingen aan deze techniek van conserveren moeten worden gesteld.

Wachs [17] geeft een uitgebreide beschrijving van diepvriezen als conserveringsmethode voor de BZV-bepaling. Bewaartemperaturen die worden toegepast, variëren van 0 tot -196 °C. Uit onderzoek aan verschillende typen afvalwater (melkfabriek, groenteconservering, slachterij, suikerfabriek) volgt dat een zo laag mogelijke bewaartemperatuur optimaal is. Bij temperaturen lager dan -70 °C is elke microbiologische activiteit tot stilstand gebracht. De activiteit van het enzym invertase is bij -18 °C nog duidelijk aantoonbaar, terwijl de werking van lipase bij -24,5 °C nog meetbaar is. Vanwege de beperkingen van in laboratoria gebruikelijke apparatuur wordt een bewaartemperatuur tussen -40 en -80 °C aanbevolen. Uit het onderzoek volgt verder dat bij een bewaartemperatuur van -25 °C conserverings-termijnen van 1 - 2 maanden mogelijk zijn, waarbij de afname van het BZV dan kleiner is dan 10 %



van de uitgangswaarde. De conserveringstermijn wordt langer naarmate het te onderzoeken monster een hoger BZV heeft.

Uit vergelijkend onderzoek met verschillende monsters, invriestemperaturen en monstervolumina (0,5, 1, 2 l) volgt dat het BZV-resultaat het minst afwijkt van dat van direct geanalyseerde monsters, wanneer het diepgevroren volume zo klein mogelijk is. Hetzelfde is van toepassing voor de parameter CZV. In dit onderzoek is het materiaal van de flessen geen onderwerp van onderzoek geweest.

Uitgebreid wordt ingegaan op mechanische effecten op biologisch materiaal van het invries- en ontdooiproces. Zowel een te hoge als een te lage invriessnelheid geeft mechanische schade aan cellen van aanwezig biologisch materiaal, waardoor het BZV fors kan wijzigen. Naarmate de invriessnelheid hoger wordt, stijgt de kans op beschadiging van celwanden door bevroering van in de cellen aanwezig water. Lagere invriessnelheden bewerkstelligen dat in de cellen aanwezig vrij water door de celwand heen verdwijnt. Dit laatste proces is echter reversibel, mits het ontdooiproces juist (lees: langzaam) wordt uitgevoerd. De juiste snelheid van invriezen en ontdooien varieert voor elk organisch materiaal, maar ligt meestal in de orde van 1 °C/min. Aanbevolen wordt het water in een omgevingstemperatuur van 37-40 °C te laten ontdooien, bijv. in een waterbad.

In Nederland is zeer beperkt onderzoek gedaan naar conserveringsmethoden, waarbij het onderzoek zich met name heeft gericht op maximale conserveringstermijnen.

Harmsen et al. [41] hebben onderzoek uitgevoerd naar de conserveringstermijn van aanzuren als conserveringsmethode voor grond- en oppervlaktewater voor onder andere de parameters CZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal), waarbij met name ook is gekeken naar het effect van filtratie. Aanzuren vóór filtratie leidt voor alle drie parameters tot sterk wisselende resultaten, doordat verbindingen door het aanzuren kunnen neerslaan. Aanzuren dient derhalve te gebeuren na eventuele filtratie.

Voor de onderzochte watertypes is na filtratie en bewaard bij 4 °C een conserveringstermijn geconstateerd van zes dagen voor de parameter CZV, waarbij eventuele aanzuring geen effect had op de termijn. Voor stikstof(Kjeldahl) is een termijn van drie weken gevonden voor gefiltreerd en eventueel aangezuurd grondwater en een week voor ongefiltreerd en aangezuurd oppervlaktewater.

Voor fosfaat(totaal) is voor ongefiltreerde watermonsters geen eenduidige termijn gevonden. De oorzaak is toegekend aan de aanwezigheid van vaste deeltjes die zich hechten aan de wand van het verpakkingsmateriaal. Filtratie geeft stabielere resultaten, maar ook hiervoor geldt dat snelle analyse noodzakelijk is.

Onderzoek naar het effect van de bewaartemperatuur is uitgevoerd door Ursinus [42] aan de hand van door aanzuring geconserveerde oppervlaktewatermonsters, voor o.a. de parameters stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal). Voor bewaartemperaturen van 4 °C en 20 °C is over een periode van acht dagen geen verschil gevonden.

Door Van Egdrom is onderzoek uitgevoerd naar verpakkingsmaterialen voor de parameter fosfaat in door middel van aanzuring geconserveerd oppervlaktewater [43]. Uit experimenten met gefiltreerde en ongefiltreerde monsters concludeert de auteur, dat de aanwezigheid van zwevende deeltjes door adsorptie aan de wand de oorzaak kan zijn van sterk wisselende resultaten. De grootste spreiding is daarbij gevonden voor kunststof (polyethen) flessen. Om deze reden is glas aanbevolen als verpakkingsmateriaal.

Ten slotte is door het Zuiveringsschap Drenthe en het Zuiveringschap Limburg onderzoek gedaan naar diepvriezen, koelen en ongekoeld bewaren als conserveringsmethode voor het BZV in effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Uit het onderzoek volgt dat meting van het BZV in ongekoelde monsters na een week niet meer zinvol is. Diepvriezen is een goede methode voor monsters met een BZV hoger dan 50 mg/l (conserveringstermijn minimaal 7 dagen). Bij lagere BZV-waarden is significante afname van het BZV te zien. De oorzaak voor dit fenomeen kan uit de onderzoeksresultaten niet worden geconcludeerd.

Samenvattend is in tabel 2 een inventarisatie gegeven van conserveringsmethoden en -termijnen, zoals die zijn onderzocht en gerapporteerd in de literatuur.



Tabel 2.

Conserveringstermijnen van gangbare conserveringsmethoden, zoals gerapporteerd in de literatuur.  
Conserveringstermijnen zijn in dagen, tenzij anders vermeld.

	Methode	grond- & opp. water	huish. afvalw. (effluent)	ind. & huish. afvalw.	opp. water	opp. water	opp. water	afval-water	afval-water	afval-water	afval-water	afval-water	zee-water
	Bron →	[41]	[3]	[7]	[9]	[10]	[11]	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[8]
CZV	G20			1									
	K4	6 <sup>3)</sup>	0	7									
	D-20		32	28									
	Z	6 <sup>3)</sup>	0										
	L		0										
BZV	K4		0										
	D-20		32					>6mnd.	>6mnd.	<2dg.	<2dg.	1-2mnd. <sup>4)</sup>	
	Z		4										
	L		8										
Stikstof (Kjeldahl)	G20				0								
	K4	21 <sup>3)</sup> , 7 <sup>4)</sup>	0		8	0							
	D-20		0										
	Z	21 <sup>3)</sup> , 7 <sup>4)</sup>	16		8	0							
	L		32										
	H		32		16								
	C		32		8	0							
Fosfaat (totaal)	G20				0								
	K4				8	30	> 90 <sup>1)</sup>						
	D-20												1 jaar
	Z				8	30							
	H				16								
	C				8	30							

<sup>1)</sup>: gehalte stabiel bij gebruik van geïodeerde flessen.

<sup>2)</sup>: temperatuur -25 °C.

<sup>3)</sup>: gefiltreerde monsters.

<sup>4)</sup>: ongefiltreerde monsters.

Verklaring coderingen voor conserveringsmethoden:

G20: geen conservering, bewaren bij 20 °C.

K4: koelen, bewaren bij 4 °C.

D-20: diepvriezen -20 °C.

Z: zwavelzuur.

L: loog.

H: HgCl<sub>2</sub>.

C: chloroform.

### 3.2 Metalen

In de literatuur is veelal gescheiden onderzoek uitgevoerd naar conserveringstechnieken voor kwik en voor andere metalen. De reden hiervoor is het feit dat kwik in metallische vorm aanwezig kan zijn, waardoor het probleem van mogelijke verdamping optreedt.

In deze paragraaf worden eerst de overige metalen behandeld, daarna kwik.

#### Overige metalen (zonder kwik)

Subramanian et al. [18] onderzochten de invloed van de pH (in het gebied pH 1,5 – 8,0) op de conservering van lage concentraties aan metalen (orde 5-10 µg/l) in synthetische watermonsters en monsters oppervlaktewater. Als verpakkingsmateriaal is Nalgene lineair polyethen en Pyrex glas toegepast, voor het aanzuren van monsters is salpeterzuur gebruikt. Over perioden van steeds 30 dagen is het verlies aan metalen gemeten als functie van de pH. Geen verlies is aangetoond voor lood bij pH<1,5, cadmium en koper bij pH<4, en chroom en nikkel bij pH<8. Beide verpakkingsmaterialen geven gelijkwaardige resultaten te zien. De afname in concentratie is per metaal verschillend en afhankelijk van de pH. In alle gevallen is de afname groter naarmate de pH hoger is (tot 8,0). In alle gevallen vindt de afname in zijn geheel plaats binnen een periode van 5 dagen.

Tijdens het onderzoek is consequent waargenomen dat de concentratie aan zink toeneemt, onafhankelijk van de pH, en zowel voor Pyrex glas als voor polyethen. Voor dit metaal beveelt de auteur teflon aan als verpakkingsmateriaal.



De houdbaarheid van metalen in drinkwater op een concentratieniveau van 5-18 µg/l is onderzocht door Creed et al [21]. Als verpakkingsmateriaal is polyetheen toegepast. Geconcludeerd is dat bij niet aanzuren metaalconcentraties binnen een tijdsbestek van 2 weken afnemen met 20 % voor nikkel tot 80 % voor chroom. De afname wordt veroorzaakt door neerslag van metaalzouten of -oxiden. Aanzuren met salpeterzuur na de bewaarperiode van twee weken gaf voor alle metalen een stijging van de concentratie te zien tot 80-90 % van de uitgangswaarde.

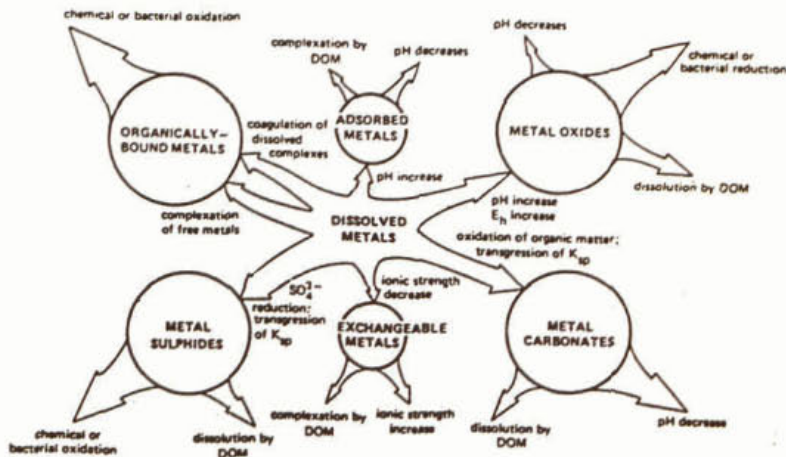
Conservering met behulp van salpeterzuur tot een pH <2 geeft een afdoende houdbaarheid over een periode van minimaal 180 dagen.

Door Van Elteren et al. [20] is specifiek onderzoek uitgevoerd naar de houdbaarheid van drie- en vijfwaardig arseen (als resp. arseniet en arsenaat) in watermonsters. Gerapporteerd wordt dat arseengehalten in oppervlakte- en zeewater stabiel zijn, ongeacht de conservering (4°C/20°C, pH=2, natuurlijke pH). Ook is geen ad- of absorptie waargenomen aan de wand van het verpakkingsmateriaal (polyetheen). In gedemineraliseerd water vindt een relatief snelle omzetting plaats van As(V) naar As(III). In de monsters oppervlakte- en zeewater vindt juist langzame oxidatie plaats van drie- naar vijfwaardig arseen.

Onderzoek naar de houdbaarheid van metalen in slibhoudend water van zuiveringsinrichtingen (vers, actief en verteerd) is uitgevoerd door Towner et al [19]. Door middel van opeenvolgende extracties van het slibhoudend water met vijf verschillende oplossingen wordt een indruk verkregen van de verandering in de hoedanigheid van de metalen in de loop van de tijd. De extractiemiddelen zijn achtereenvolgens: 1 M KNO<sub>3</sub>, 0,5 M KF, 0,1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0,1 M Na<sub>2</sub>EDTA en 6 M HNO<sub>3</sub>. Het onderzoek strekt zich uit over een periode van 134 dagen.

Het onderzoek toont aan dat, alhoewel de totale concentratie aan metalen stabiel blijft, de hoedanigheid van metalen binnen 29 dagen al sterk is veranderd. Door fluctuatie in de gemeten gehalten na de verschillende extracties is geconcludeerd, dat in de verandering van de hoedanigheid van metalen geen patroon is te herkennen. Als gevolg van complexe microbiologische en fysisch-chemische processen verandert de hoedanigheid over de hele periode onvoorspelbaar en aanzienlijk. In het artikel zijn de mogelijke processen genoemd. Deze zijn hieronder weergegeven in fig. 1.

Fig. 1. Samenvattende weergave van mogelijke processen met metalen in slibhoudend water.



## Kwik

In de literatuur is relatief veel aandacht besteed aan verdamping van kwik. Dit effect treedt op doordat kwik in atomaire vorm vluchtig is (kookpunt van het zuivere metaal is 357 °C) en tevens omdat kwikionen relatief gemakkelijk verbindingen vormen met organische moleculen waardoor vluchtige organo-kwikverbindingen ontstaan, bijv. dimethylkwik.

Naast verdamping spelen dezelfde effecten als voor de overige metalen.

Conservering met behulp van zuur is algemeen aanvaard als zijnde essentieel. Daarnaast is door middel van onderzoek bevestigd dat alleen toepassing van zuur onvoldoende conserverende werking



geeft voor kwik en dat toepassing van een oxidator naast het zuur noodzakelijk is om kwik in ionogene vorm te houden en organokwikverbindingen af te breken naar het vrije kwikion.

Door Piccolino [22] is onderzoek uitgevoerd naar verschillende conserveringsmiddelen voor kwik, geaddeerd aan een mengsel van kraanwater en afvalwater (4:1 / v:v) in polyetheen flessen. De concentratie bedroeg 1 – 7 µg/l. Onderzocht zijn de conserveringsmiddelen:

1. 0,15 % (v/v) HNO<sub>3</sub>;
2. 0,15 % (v/v) HNO<sub>3</sub> + 0,05 % (m/v) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;
3. 0,5 % (v/v) HNO<sub>3</sub>;
4. 0,5 % (v/v) HNO<sub>3</sub> + 0,05 % (m/v) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;
5. 0,5 % (v/v) HNO<sub>3</sub> + 0,05 % (m/v) KMnO<sub>4</sub>;
6. geen conserveringsmiddel.

Na een bewaartermijn van 45 dagen met tussentijdse meting van de kwikgehalten is geconcludeerd dat de beste resultaten zijn verkregen met 0,5 % HNO<sub>3</sub> + 0,05 % K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> of 0,5 % HNO<sub>3</sub> + 0,05 % KMnO<sub>4</sub>. Resultaten met 0,15 % HNO<sub>3</sub> + 0,05 % K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zijn eveneens bevredigend. De overige conserveringsmiddelen geven afname van het kwikgehalte te zien, beginnend na 28 dagen (methode 3), 14 dagen (methode 1) en binnen 1 dag (methode 6). Na de termijn van 28 dagen bedraagt de afname 5-10 % (methode 1) en 75 % (methode 6).

Soortgelijk onderzoek is uitgevoerd door Uchino et al. [23] op monsters van rivierwater, regenwater en sneeuw. De concentratieniveaus lagen op 1 – 10 ng/l. De onderzochte conserveringstechnieken bestonden uit additie van zuren, al of niet samen met een oxidator en toepassing van verhitting van het monster gedurende een bepaalde tijd. De verhitting is toegepast om de oxidatie van aanwezige kwikverbindingen te vergemakkelijken. De onderzochte addities zijn:

1. 1% (v/v) HNO<sub>3</sub>, geen verwarming;
2. 1% (v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, geen verwarming;
3. 1% (v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,005% (m/v) KMnO<sub>4</sub>, geen verwarming;
4. 1% (v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,005% (m/v) KMnO<sub>4</sub>, 4 h 100 °C;
5. 2,5% (v/v) HNO<sub>3</sub> + 0,1% (m/v) KMnO<sub>4</sub> + 0,1% (m/v) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 4 h 100 °C;
6. 1% (v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1% (v/v) HNO<sub>3</sub>, 4 h 100 °C.

De beste conserverende werking, gebaseerd op het hoogst gemeten gehalte aan kwik, is toegeschreven aan additie van zwavelzuur/ KMnO<sub>4</sub> gevolgd door verhitting. Methoden (5) en (6) lijken redelijke alternatieven. Met behulp van methoden (1) en (2) zijn lage kwikgehalten gemeten, vermoedelijk als gevolg van adsorptie aan de wand van het monstervat.

De noodzaak voor toepassing van een oxidator naast zuur is recent bevestigd door Copeland et al. [25] in het kader van onderzoek naar toepassing van polyetheentereftalaat (PET) als verpakkingsmateriaal. In het onderzoek is gebruik gemaakt van kraanwater, waaraan al of niet kwik (als Hg<sup>2+</sup>) is geaddeerd in concentraties van 0 - 1,5 µg/l. Niet-geconserveerde monsters vertonen afname in kwikgehalte, beginnend na 2 dagen, zowel voor glas als PET als verpakkingsmateriaal. De afname varieert van 20 - 50 % na 10 dagen. Toepassing van HNO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> of HCl/KBr/KBrO<sub>3</sub> als conserveringsmiddel geeft tijdens de gehele duur van het onderzoek (10 dagen) geen verlies aan kwik. In het onderzoek is geconcludeerd dat toepassing van PET gelijkwaardig is aan toepassing van glas.

Door Hamlin [24] is in een review met betrekking tot de conservering voor kwik uitgebreid aandacht besteed aan verpakkingsmaterialen. Melding is gemaakt van de permeabiliteit van verpakkingsmaterialen voor atomair kwik. Gesteld is dat de belangrijkste twee effecten bij conservering voor kwik bestaan uit enerzijds verdamping van kwik uit het monster, hetzij via de wand, hetzij via headspace, en anderzijds contaminatie door de wand vanuit de omgevingslucht. Dit laatste treedt met name op in laboratoria waar veelal kwikverbindingen worden toegepast. Vooral kunststoffen (polyetheen, polypropreen, polyfluorkoolstof-kunststoffen) vertonen duidelijk meetbare permeabiliteit voor atomair kwik [26], terwijl daarentegen glas geen meetbare permeabiliteit vertoont [27]. De door Hamlin gegeven informatie wordt in de literatuur herhaaldelijk bevestigd [o.a. 28,29].

Dezelfde auteur [24] rapporteert met betrekking tot verschillende conserveringsmiddelen voor kwik. Over toepassing van alleen zuur als conservering bestaan wisselende onderzoeksresultaten. Alge-



meen is aanvaard dat het gebruik van alleen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  onvoldoende conserverende werking heeft. Met betrekking tot het gebruik van alleen  $\text{HNO}_3$  wordt voldoende conserverende werking gemeld indien het zuur aanwezig is in het monstervat, voorafgaande aan de bemonstering [30]. Anderen melden dat alleen de combinatie met een oxidator afdoende werkt [29, 31]. Als oxidator wordt consequent  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  of  $\text{KMnO}_4$  toegepast.

Feldman [32] en Carron [29] melden dat de combinatie  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$  aanleiding kan geven tot forse verliezen aan kwik door de vorming van een colloïdaal neerslag van  $\text{MnO}_2$ , waarbij kwik wordt ge-adsorbeerd en tevens insluiting plaatsvindt.

De beste resultaten worden verkregen met de combinatie  $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . De meest toegepaste concentraties zijn 0,5 % of 5 %  $\text{HNO}_3$  in combinatie met 0,005 - 0,01 %  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Voor deze combinaties wordt melding gemaakt van verschillende conserveringstermijnen. Feldman [32] meldt 5 maanden voor concentraties van 0,1-10  $\mu\text{g/l}$  in het monster in glas tegen 10 dagen in polyethyleen flessen. Koirtyohann [33] rapporteert 6 maanden voor concentraties rond 1  $\mu\text{g/l}$  in het monster in polypropyleen flessen. In het hierboven genoemde onderzoek van Piccolino [22] worden gedurende minimaal 45 dagen constante concentraties kwik gevonden in polyetheen. Lo [34] meldt 2% verlies aan kwik (bij 5  $\mu\text{g/l}$ ) na een periode van 21 dagen, terwijl El-Awady [35] 4 weken als conserveringstermijn meldt (kwikconcentratie 3  $\mu\text{g/l}$ ). Bij beide onderzoeken is polyetheen toegepast als verpakkingsmateriaal.

Naast bovengenoemde conserveringsmiddelen is onderzoek uitgevoerd naar humuszuur als conserveringsmiddel voor kwik [36]. Kwikionen binden sterk aan humuszuren, maar gemeld wordt dat door de zuren reductie van  $\text{Hg(II)}$  plaats kan vinden waardoor het vluchtige atomaire kwik ontstaat. Ten slotte wordt cysteïne genoemd. Bij onderzoek van Weiss et al. [37] is een conserveringstermijn gerealiseerd van 28-30 dagen bij een concentratieniveau van 20-65  $\mu\text{g/l}$  aan kwik en additie van 10  $\text{mg/l}$  cysteïne. De thiogroep in het aminozuur bindt sterk aan kwikionen. Andere onderzoekers melden dat uit het kwik-cysteïnecomplex atomair kwik vrijkomt, vermoedelijk door reductie van  $\text{Hg(II)}$ . Verder is een nadeel dat bij de bepaling van kwik het kwik eerst uit het complex moet worden vrijgemaakt, bijvoorbeeld door toevoeging van kopersulfide.

### 3.3 Discussie

Ondanks het belang van conservering voor een juiste bepaling van gehalten is de hoeveelheid onderzoek in dit kader verricht beperkt. Alleen voor kwik is wel redelijk uitgebreid onderzoek gedaan. Veelal heeft het onderzoek dat is verricht betrekking op een specifieke situatie en is het minder algemeen bedoeld.

De conserveringstechnieken die voorhanden zijn, blijken ook beperkt in aantal. De oorzaak hiervoor zijn zonder twijfel de eisen die aan conserveringsmiddelen moeten worden gesteld. Deze middelen mogen geen vals positieve of negatieve bijdrage geven aan het resultaat van de betreffende bepaling en monsters mogen in mechanische en fysisch-chemische zin niet teveel worden veranderd.

Daarbij komt nog dat een aantal conserveringsmiddelen, waarvan de geschiktheid door onderzoek is gebleken, niet meer kunnen of mogen worden toegepast om redenen van giftigheid en veiligheidsrisico's. Voorbeelden hiervan zijn de toepassing van  $\text{HgCl}_2$  en chloroform bij de bepaling van respectievelijk CZV en stikstof(Kjeldahl).

Voor de meeste parameters valt de keuze voor geschikte conserveringsmiddelen, zoals voorgeschreven in NEN-EN-ISO 5667-3, derhalve bijna noodgedwongen op de thans voorgeschreven middelen. De normen voor conservering zijn dan ook vrij eensluidend in de voorgeschreven methoden. Bij de parameters BZV en stikstof(Kjeldahl) wordt door het Nederlands voorwoord bij NEN-EN-ISO 5667-3 als enige, diepvriezen toegestaan als conserveringsmethode. Bij de parameter CZV wordt diepvriezen, naast het Nederlands voorwoord, ook toegestaan volgens NEN-EN-ISO 5667-3 zelf. Met het toestaan van diepvriezen wordt een langere conserveringstermijn beoogd. De reden hiervoor ligt zeer waarschijnlijk in het praktische gegeven dat door veel laboratoria de voorgeschreven maximale termijnen, waarbinnen monsters moeten worden ingezet, niet worden gehaald.

Voor kwik zijn wel alternatieven in de conserveringsmethoden voorhanden, alhoewel ook hier geldt dat het aantal beperkt is. Uit de literatuur blijkt dat de combinatie  $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  de beste resultaten geeft. Dit conserveringsmiddel is voorgeschreven in NEN-EN-ISO 5667-3. Het Nederlands voorwoord staat daarnaast toe dat conservering plaatsvindt door middel van alleen aanzuren met salpeterzuur tot



pH<2 en eventueel het gebruik van broom in plaats van  $K_2Cr_2O_7$ , afhankelijk van de te volgen ontsluitingsmethode.

De maximale conserveringstermijnen die in het Nederlands voorwoord van NEN-EN-ISO 5667-3 worden gegeven verschillen in het algemeen niet van die genoemd in de andere normen en zoals gegeven in de literatuur. Bij de parameter fosfaat(totaal) is het beeld wisselend, enerzijds vanwege de beperkte beschikbare literatuurgegevens, anderzijds omdat in de verschillende normen geen eensluidenheid in conserveringsmethode bestaat.

Bij de parameter BZV is de termijn die in het Nederlands voorwoord wordt genoemd voor het diepvriezen van monsters veel korter dan genoemd in de literatuur (72 h tegenover ongeveer 1 maand). Voor het CZV is deze termijn wel overeenkomstig (1 maand [3,7]). Voor stikstof(Kjeldahl) zijn voor diepvriezen onvoldoende literatuurgegevens beschikbaar.



## 4 Resultaten van de enquête

De enquête is verstuurd aan totaal 25 laboratoria, te weten 20 laboratoria van waterkwaliteits-beheerders en 5 commerciële laboratoria. Totaal werden 18 enquêtes ingevuld geretourneerd (72 % respons); hiervan zijn er 15 afkomstig van waterkwaliteitslaboratoria.

De enquête betreft de matrices afvalwater, oppervlaktewater, zuiveringsslib en waterbodem.

Bij de rapportage zijn tevens de resultaten meegenomen die zijn verkregen bij de enquête gehouden in opdracht van het ILOW [1]. Bij deze enquête zijn eveneens 25 laboratoria betrokken.

In dit hoofdstuk worden de resultaten van beide enquêtes voor wat betreft de aspecten conserveringsmethode, verpakkingsmateriaal en bewaartermijnen per matrix en per bepaling weergegeven en besproken. In een separate paragraaf wordt vervolgens ingegaan op algemene aspecten van conservering, te weten de locatie en het moment van conservering, het transport, de condities van monsteropslag en eventuele borgingspunten voor deze aspecten.

### 4.1 Matrix oppervlaktewater

#### 4.1.1 CZV

Van de geënquêteerde laboratoria vindt bij 86 % (19 laboratoria) de conservering plaats conform NEN-EN-ISO 5667-3 [1]. Afwijkingen betreffen met name langere bewaartermijnen van monsters. De reden hiervoor is in alle gevallen het feit dat monsters niet tijdig voor de bepaling kunnen worden ingezet.

In de onderhavige enquête zijn door negen laboratoria gegevens geretourneerd van de bepaling van CZV in oppervlaktewater. Bij zes laboratoria hiervan vindt de conservering plaats conform NEN-EN-ISO 5667-3 (richtlijnen Nederlands voorwoord). Afwijkingen (bij drie laboratoria) bestaan uit hantering van een bewaartermijn van 5 dagen (conform NEN-EN-ISO 5667-3) en van 3 dagen. Bij de laboratoria die de afwijkende termijn hanteren bestaat geen experimentele onderbouwing.

Door alle geënquêteerde laboratoria wordt verpakkingsmateriaal conform de norm toegepast. Materialen die worden genoemd, zijn in volgorde van afnemende toepassing: helder glas, polyetheen, groen en bruin glas.

#### 4.1.2 BZV

Bij 59 % (13 laboratoria) vindt conservering plaats conform de norm [1]. In alle gevallen waarbij de norm niet wordt gehanteerd betreft de afwijking het hanteren van langere bewaartermijnen. De reden hiervoor is in alle gevallen het niet kunnen halen van de bewaartermijn conform de norm (24 h bij koelen, 72 h bij invriezen), met name in verband met het weekend.

Bewaartermijnen die worden gehanteerd zijn 48 h (gekoeld), 3 dagen (gekoeld), 5 dagen, 1 week (gekoeld), 1-2 weken (ingevroren). In geen enkel geval bestaat experimentele onderbouwing voor de afwijking.

Alle laboratoria passen verpakkingsmaterialen toe conform de norm. Gebruikte materialen zijn: helder glas, polyetheen, groen en bruin glas.

#### 4.1.3 Stikstof(Kjeldahl)

Bij 74 %, zijnde 17 laboratoria, vindt de conservering plaats conform de norm [1]. Ook bij deze bepaling geldt dat de afwijking in alle gevallen de bewaartermijn betreft, namelijk het niet halen van deze termijn. Afwijkende bewaartermijnen zijn: 3 dagen (gekoeld), 5 dagen (gekoeld), 7 dagen (gekoeld), 7 dagen (gekoeld en aangezuurd) en 1-2 weken (gekoeld en aangezuurd).

Verpakkingsmaterialen zijn dezelfde als bij de parameter CZV.

#### 4.1.4 Fosfaat(totaal)

52 % Van de laboratoria (13 in aantal) passen conservering toe conform de norm [1]. Afwijkingen hiervan betreffen toepassing van een langere bewaartermijn, in alle gevallen in verband met het niet kunnen realiseren van de in de norm aangegeven termijn. Gehanteerde bewaartermijnen zijn: 48 h (ge-



koeld), 7 dagen (gekoeld), 1-2 weken (gekoeld), 2 weken (gekoeld). In één geval (bewaartermijn 7 dagen bij alleen gekoeld bewaren) bestaat experimentele onderbouwing. Gehanteerde verpakkingsmaterialen zijn identiek aan die bij de CZV-bepaling.

#### 4.1.5 Metalen

Voor de bepaling van metalen wordt bij alle geëquëteerde laboratoria conservering conform de norm uitgevoerd. Bij één laboratorium wordt een bewaartermijn van zes maanden gehanteerd. Hiervoor bestaat geen experimentele onderbouwing.

Toegepaste verpakkingsmaterialen zijn kunststof (meestal polyetheen) en borosilicaatglas. Beide materialen zijn conform de norm. Bij twee laboratoria wordt, in afwijking van de norm, helder glas toegepast. Hiervoor bestaat geen experimentele onderbouwing.

#### 4.1.6 Kwik

Meer afwijkingen worden geconstateerd bij de bepaling van kwik. Deze betreffen met name het verpakkingsmateriaal. Naast borosilicaatglas worden, in afwijking van de norm, kunststof (2 laboratoria) en helder glas (6 laboratoria) toegepast. Bij deze laatste laboratoria worden in vrijwel alle gevallen kunststof potten toegepast als verpakkingsmateriaal voor de bepaling van andere metalen. Bij twee laboratoria worden langere bewaartermijnen toegepast, namelijk 2 maanden en 6 maanden. Ook kortere termijnen worden gehanteerd dan in de norm wordt genoemd, namelijk 1 week, 10 dagen, 14 dagen en 15 dagen.

Voor geen enkele van deze afwijkingen is experimentele onderbouwing aanwezig.

Bij het conserveringsmiddel wordt slechts bij één laboratorium afgeweken van de norm door toepassing van salpeterzuur/kaliumpermanganaat. Hiervoor is experimentele onderbouwing aanwezig. Bij vrijwel alle laboratoria vindt alleen aanzuring met salpeterzuur plaats. Bij twee laboratoria wordt kaliumdichromaat toegevoegd als conserveringsmiddel, eveneens bij twee laboratoria wordt broom toegepast. Beide middelen worden in de norm als optie genoemd, afhankelijk van de ontsluitingsmethode.

Bij het toepassen van broom wordt als criterium voor de conservering gehanteerd dat het monster na toevoeging van broom blijvend geel van kleur moet zijn.

#### 4.1.7 Overige aspecten van conservering

Voor het tijdstip van conservering geldt dat bij 61 % van de laboratoria (11) de conservering in het laboratorium gebeurt na aankomst van de monsters. Bij 22 % (4 laboratoria) vindt de conservering in het veld plaats direct na de monsterneming. Bij de overige 3 laboratoria (17 %) wordt de conservering alleen voor de meest kritische parameters in het veld uitgevoerd (CVZ, Nkj en kwik).

In vrijwel alle gevallen van conservering in het laboratorium gebeurt dit direct bij aankomst van de monsters. Bij één laboratorium gebeurt dit voor alle parameters uitgezonderd voor de metalen en kwik. Bij één laboratorium vindt conservering op een later, willekeurig tijdstip plaats. In de tussentijd worden de monsters koel opgeslagen.

Bij de laboratoria waarbij monsters in het veld worden geconserveerd, wordt dit in alle gevallen na de bemonstering uitgevoerd. Door één laboratorium wordt gemeld dat conservering voor kwik wel tijdens de bemonstering plaatsvindt.

Voor de conservering in het veld worden geen borgingspunten gehanteerd, behoudens in een geval bij bromering ten behoeve van de bepaling van kwik.

Het transport van (al of niet geconserveerde) monsters vindt bij 60 % (11 laboratoria) van de geëquëteerde laboratoria gekoeld plaats. Niet duidelijk is of koeling van monster in alle gevallen noodzakelijk is; het kan voorkomen dat de vervoerstijd van monsters dermate kort is dat koeling tijdens het transport niet hoeft te gebeuren.

Middelen die voor koeling worden toegepast zijn koelkasten en koelruimten of -cellen voorzien van geforceerde koeling. Veel worden koelboxen toegepast, in één geval voorzien van elektrische koeling. Criteria voor de koeling van monsters betreffen alleen de temperatuur. Deze moet tussen 2 en 5 °C liggen.



Eén laboratorium, dat gebruik maakt van koelboxen, hanteert als criterium dat in de koelbox bij aankomst van de monsters in het laboratorium nog ijs aanwezig moet zijn. Hier vindt drie keer jaarlijks een steekproef plaats, waarbij als criterium wordt gesteld dat de temperatuur van het monster bij aankomst in het laboratorium, lager moet zijn dan ten tijde van de monsterneming. Bij 40 % van de laboratoria vindt geen of slechts in incidentele gevallen gekoeld transport plaats.

Opslag van monsters vindt bij 55 % van de laboratoria (10 in aantal) gekoeld en donker plaats. Temperaturen die hierbij gelden, liggen tussen 0 en 5 °C. Bij 28 % (5 laboratoria) geschiedt opslag voor een gedeelte van de parameters gekoeld en donker (CZV, BZV, Nkj en PO<sub>4</sub>). Voor de andere parameters geschiedt opslag bij kamertemperatuur. Bij één laboratorium vindt opslag alleen tot het moment van analyse gekoeld en donker plaats. Na de analyse worden monsters bij kamertemperatuur en in het daglicht opgeslagen. Bij 17 % van de laboratoria (3) worden monsters na analyse in het daglicht en niet gekoeld opgeslagen.

#### 4.2 Matrix afvalwater

De handelwijze bij conservering van afvalwatermonsters is bij alle laboratoria en op alle aspecten identiek aan de handelwijze bij oppervlaktewater.

Verschillen bestaan slechts op detailniveau. Bij een enkel laboratorium wordt ander verpakkingsmateriaal toegepast dan voor oppervlaktewater (kunststof pot in plaats van glazen fles) of worden afvalwatermonsters ingevroren ter wille van de noodzakelijke mogelijkheid tot heranalyses.

Bij één laboratorium wordt voor alle parameters (behoudens BZV) een maximale conserveringstermijn van 28 dagen aangehouden in verband met eventuele heranalyses. Hiervoor bestaat echter geen onderbouwing.

#### 4.3 Matrix waterbodem en zuiveringsslib

De monsters van deze matrices worden bij alle geënkquêteerde laboratoria op identieke wijze behandeld. Monsters van deze matrices worden bij geen enkel laboratorium chemisch geconserveerd. De enige vorm van conservering bestaat uit koelen (0-5 °C). Eén laboratorium past na binnenkomst van monsters voor de analyse van metalen en kwik een destructie met koningswater toe om monsters langer houdbaar te maken.

Koelen van monsters gebeurt bij alle laboratoria, zowel voor als na de analyse, tot het einde van de bewaartermijn.

Bij 45 % van de laboratoria (8 in aantal) vindt het transport van monsters gekoeld plaats. Hiervoor worden koelkasten of koelruimten in het vervoermiddel toegepast. Door geen van de laboratoria is het gebruik van koelboxen opgegeven.

Bij de overige laboratoria vindt het transport niet gekoeld plaats.

Als verpakkingsmateriaal worden door 75 % van de laboratoria (13) heldere glazen potten toegepast. 17 % van de laboratoria (3) past kunststof potten toe. Eén laboratorium gebruikt zowel bruinglazen potten en kunststof emmers.

De bewaartermijnen zijn veelal overgenomen van de termijnen die worden genoemd voor water in NEN-EN-ISO 5667-3. Afwijkende termijnen zijn 1 maand en 2 maanden (alleen voor metalen en kwik). Eén laboratorium hanteert een bewaartermijn van drie maanden omdat dit door de opdrachtgever wordt geëist. Voor deze bewaartermijn is geen onderbouwing aanwezig.

#### 4.4 Discussie

De toevoeging van conserveringsmiddelen wordt voor watermonsters vrijwel algemeen en conform de norm uitgevoerd. Afwijkingen op de norm bestaan met name uit het hanteren van afwijkende (langere) bewaartermijnen. Deze betreffen de parameters CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal). De afwijkingen zijn in vrijwel alle gevallen ingegeven door het praktische feit dat de bepaling niet binnen



de in de norm aangegeven maximale bewaartermijn kan worden ingezet. Onderbouwing hiervoor is in vrijwel geen enkel geval aanwezig.

Monsters waterbodern en zuiveringsslib worden in geen enkel geval chemisch geconserveerd.

Koeling van monsters wordt vrijwel algemeen toegepast, in ieder geval tot het moment van analyse van monsters. In ongeveer de helft van de gevallen vindt het transport van monsters gekoeld plaats. Koeling van monsters heeft tot doel het monster in de toestand te fixeren, zoals die tijdens de monsterneming is. Bij dit gegeven kunnen echter verscheidene kanttekeningen worden geplaatst. Koeling van monsters zal lang niet in alle gevallen leiden tot fixatie van de toestand van het monster. Bijvoorbeeld bij bemonstering van warme waters (zoals door de zon verwarmd oppervlaktewater) vindt door koeling geen fixatie plaats en kan het nut van koeling ter discussie worden gesteld. Transport bij de heersende temperatuur van het bemonsterde water is echter ook niet afdoende. Doordat het water uit de omgevingsbolk is gehaald, is het aan veranderingen onderhevig.

Ook het aspect van snelheid van koeling speelt een belangrijke rol. De snelheid van koeling heeft directe invloed op de fixatie van de monsterconditie. Bij een snelle afkoeling kan het monster in een heel andere toestand terechtkomen dan wanneer koeling op een langzamere manier plaatsvindt. De processen die een rol spelen bij het invriezen van monsters voor het BZV zijn hiervan een duidelijk voorbeeld (zie §3.1).

Koeling van monsters is een methode van conservering, waarvan de criteria (snelheid van koeling, eindtemperatuur, monsterverpakking) afhankelijk zijn van het uiteindelijke doel van het te verrichten onderzoek. De noodzaak van koeling moet van onderzoek tot onderzoek worden bekeken.

De enquête heeft meer duidelijkheid verschaft omtrent de omgang met monsterconservering bij de laboratoria. Nieuwe conserveringstechnieken zijn daarbij niet naar voren gekomen. Duidelijk is dat er behoefte bestaat aan het opnieuw bekijken van de maximale termijn van conservering, met name van de vier genoemde parameters. Vanwege het ontbreken van gefundeerde onderbouwing hiervan wordt op dit vlak om praktische redenen het vaakst afgeweken.



## 5 Inventarisatie van internationale normen

In dit hoofdstuk zijn de resultaten weergegeven van de inventarisatie van internationale normen. De inventarisatie heeft zich uitgestrekt over de volgende normen:

- NEN;
- DIN;
- British Standards;
- ISO;
- EPA;
- Standard Methods (USA);
- ASTM (USA).

Waar mogelijk is tevens gekeken naar oudere (teruggetrokken) normen. De Duitse DIN heeft algemeen ISO 5667-3 in ongewijzigde vorm overgenomen. Er is geen beschikking over teruggetrokken oude DIN-normen.

Bij de inventarisatie is voor de betrokken parameters gekeken naar de aspecten:

- conserveringsmethode;
- de maximale conserveringstermijn;
- verpakkingsmateriaal.

De resultaten van de inventarisatie zijn, getabelleerd per parameter, weergegeven in tabel 3 tot en met 8.

De conserveringsmethoden verschillen vrijwel niet over alle normen, met uitzondering van de parameters kwik en in mindere mate fosfaat(totaal). In enkele normen wordt het aspect koelen of donker bewaren expliciet genoemd, terwijl dit in andere normen wordt vrijgelaten.

Versillen bestaan wel in de maximale conserveringstermijnen. Met name geldt dit voor het CZV - de aangegeven maximale conserveringstermijn varieert van 48 h tot 7 dagen, terwijl EPA 28 dagen als maximale termijn aanhoudt bij conservering met  $H_2SO_4$  ( $pH < 2$ ) en koelen – en ook voor stikstof(Kjeldahl), waar hetzelfde van toepassing is.

Voor het BZV is algemeen aangegeven dat de bepaling binnen zeer korte tijd moet worden ingezet. De enige vorm van conserveren is koelen. Alleen in Nederland bestaat de mogelijkheid om monsters diep te vriezen, terwijl de British Standards expliciet aangeven dat diepvriezen niet is toegestaan. Voor metalen is vrijwel algemeen aanzuren met  $HNO_3$  tot  $pH < 2$  de toe te passen conserveringstechniek.

Voor fosfaat(totaal) is aanzuren met  $H_2SO_4$  tot  $pH < 2$  de meest toegepaste techniek. Enkele Amerikaanse normen en de British Standards geven geen noodzaak tot conservering aan.

Voor kwik bestaan verschillen in de toepassing van een oxidator. Deze is wel voorgeschreven in oudere NEN-normen en NEN-EN-ISO 5667-3. In het Nederlands voorwoord van NEN-EN-ISO 5667-3 en eveneens in Amerikaanse normen wordt alleen aanzuren toegepast. British Standards schrijven wel een oxidator voor ( $Br/BrO_3$ ), maar deze wijkt af van ISO 5667-3.

Bij de toe te passen verpakkingsmaterialen bestaan vrijwel geen verschillen tussen de onderzochte normen. Alleen voor kwik wordt in de Amerikaanse normen kunststof toegestaan naast glas. Uit de literatuur blijkt dat betere resultaten zijn verkregen met glas als verpakkingsmateriaal om de reden dat kunststoffen poreus kunnen zijn voor atomair kwik. In NEN-EN-ISO 5667-3 is glas voorgeschreven als verpakkingsmateriaal.



Tabel 3.

Inventarisatie van internationale normen met betrekking tot conserveringsmethoden en maximale conserveringstermijnen:  
**CZV**

Norm	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Verpakkingsmateriaal
NEN-EN-ISO 5667-3	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), T 2-5 °C, donker	5 dagen	P of BG
	T -20 °C	1 maand	P
NEN-EN-ISO 5667-3 (Ned. voorwoord)	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), T 2-5 °C, donker	48 h	P of BG
	T -20 °C	1 maand	P
NPR 6601 (nov. 1992)	T 2-5 °C, donker	z.s.m.	P of G
NPR 6601 (dec. 1983)	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), T 2-5 °C	48 h	G (P)
NEN 3235-1.1 (mrt 1972)	T<4 °C, pH 2á3 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (optioneel)		
Standard Methods (1975)	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	z.s.m.	P of G
Standard Methods (1989)	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), T 2-5 °C	7 dagen (aanbevolen) 28 dagen (EPA)	P of G
EPA	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), T = 4 °C		G
ASTM	T=4 °C	24 h	
British Standards 1986	T=2-5 °C of pH 1-2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	enkele uren tot enkele dagen, per type monster vast te stellen	G
DIN	identiek aan ISO 5667-3		

Tabel 4.

Inventarisatie van internationale normen met betrekking tot conserveringsmethoden en maximale conserveringstermijnen:  
**BZV**

Norm	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Verpakkingsmateriaal
NEN-EN-ISO 5667-3	T 2-5 °C, donker	24 h	P of G
NEN-EN-ISO 5667-3 (Ned. voorwoord)	T 2-5 °C, donker	24 h	P of BG
	T -20 °C	72 h	P
NPR 6601 (nov. 1992)	T 2-5 °C, donker	z.s.m.	P of G
NPR 6601 (dec. 1983)	T 2-5 °C, donker	24 h	G (P)
NEN 3235-1.1 (mrt 1972)	T<4°C		
Standard Methods (1975)	T<4°C	6 h	P of G
Standard Methods (1989)	koelen	6 h (aanbevolen) 24 h (EPA)	P of G
EPA	geen	direct inzetten	
British Standards 1988	- T=2-4 °C (niet vriezen!)	direct inzetten z.s.m.	G
DIN	identiek aan ISO 5667-3		

Tabel 5.

Inventarisatie van internationale normen met betrekking tot conserveringsmethoden en maximale conserveringstermijnen:  
**Stikstof(Kjeldahl)**

Norm	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Verpakkingsmateriaal
NEN-EN-ISO 5667-3	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), T 2-5 °C, donker	24 h	P of BG
NEN-EN-ISO 5667-3 (Ned. voorwoord)	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	5 dagen	P of BG
	T 2-5 °C	48 h	P of BG
	T -20 °C	1 maand	P
NPR 6601 (nov. 1992)	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), T 2-5 °C	48 h	P of G
NPR 6601 (dec. 1983)	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	48 h	P of G
NEN 3235-1.1 (mrt 1972)	T<4 °C, pH 2á3 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (optioneel)		
Standard Methods (1975)	T 2-5 °C	z.s.m.	P of G
	0,8 ml gec. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per liter	z.s.m.	P of G
Standard Methods (1989)	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), T 2-5 °C	7 dagen (aanbevolen) 28 dagen (EPA)	P of G
EPA	2 ml gec. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per liter, T=4 °C		
ASTM	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), T=4 °C	28 dagen	
British Standards 1987	T=4°C of pH=2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	vast te stellen door de analist	P of G
DIN	identiek aan ISO 5667-3		

BG: borosilicaatglas  
 G: glas  
 P: kunststof  
 T: temperatuur



Tabel 6.

Inventarisatie van internationale normen met betrekking tot conserveringsmethoden en maximale conserveringstermijnen:  
**Fosfaat(totaal)**

Norm	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Verpakkingsmateriaal
NEN-EN-ISO 5667-3	T 2-5 °C	24 h	BG of G (bij voorkeur geïsoleerd)
	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1 maand	BG of G (bij voorkeur geïsoleerd)
NEN-EN-ISO 5667-3 (Ned. voorwoord)	T 2-5 °C	24 h	BG of G (bij voorkeur geïsoleerd)
	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	7 dagen	BG of G (bij voorkeur geïsoleerd)
NPR 6601 (nov. 1992)	-	24 h	BG of G
	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	enige maanden	BG of G
NPR 6601 (dec. 1983)	pH<2 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	7 dagen	P of G
NEN 3235-1.1 (mrt 1972)	T<4°C		
NEN 3235-8.2			zeer rein glas, vermijd fosfaat-houdende wasmiddelen
NEN 1056-IV.7 (drinkwater)	5 ml 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per liter		
Standard Methods (1975)	geen conservering bij totaalbepaling		G
Standard Methods (1989)	geen conservering bij totaalbepaling	48 h (aanbevolen)	G
EPA	-	direct inzetten	P of BG
ASTM	2 ml gec. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per liter, T=4 °C		P of BG
British Standards 1992	T 2-5 °C	enkele dagen*)	BG
British Standards 1980	geen conservering noodzakelijk		BG
DIN	identiek aan ISO 5667-3		

\*) Opgemerkt is, dat er geen algemeen afdoende conserveringsmethode bestaat voor fosfaat voor langere bewaartermijnen.

Tabel 7.

Inventarisatie van internationale normen met betrekking tot conserveringsmethoden en maximale conserveringstermijnen:  
**Metalen**

Norm	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Verpakkingsmateriaal
NEN-EN-ISO 5667-3	pH<2	1 maand	P of BG
NEN-EN-ISO 5667-3 (Ned. voorwoord)	pH<2	1 maand	P, BG of G
NPR 6601 (nov. 1992)	pH<2 (HNO <sub>3</sub> )	1 maand	P of BG
NPR 6601 (dec. 1983)	pH<2 (HNO <sub>3</sub> )	1 maand	BG
NEN 3235-1.1 (mrt 1972)	T<4°C		
NEN 3235-7.1t/m 5	5 ml gec. HNO <sub>3</sub> per liter (alleen Cr,Cu,Ni,Zn)		
NEN 1056-III.12 (drinkwater)			G (mag geen metaal afgeven, alleen Cu,Pb,Zn)
Standard Methods (1975)	5 ml gec. HNO <sub>3</sub> per liter		P of G
Standard Methods (1989)	pH<2 (HNO <sub>3</sub> )	6 maanden	P of G
EPA	pH<2 (HNO <sub>3</sub> ) (As tevens t=4 °C)		P of G
ASTM	pH<2 (HNO <sub>3</sub> )		
British Standards 1996	aanzuren met 1% van het toe te passen zuur		
DIN	identiek aan ISO 5667-3		

Tabel 8.

Inventarisatie van internationale normen met betrekking tot conserveringsmethoden en maximale conserveringstermijnen:  
**Kwik**

Norm	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Verpakkingsmateriaal
NEN-EN-ISO 5667-3	pH<2 (HNO <sub>3</sub> ), 0,05 % K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1 maand	BG
NEN-EN-ISO 5667-3 (Ned. voorwoord)	pH<2 (HNO <sub>3</sub> ), evt. toevoeging K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> of broom	1 maand	BG
NPR 6601 (nov. 1992)	pH=1 (HNO <sub>3</sub> , 15 M), K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (0,2g/l)	enige maanden	BG
NPR 6601 (dec. 1983)	pH=1 (HNO <sub>3</sub> , 15 M), K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (0,2g/l)	15 dagen	BG
NEN 3235-1.1 (mrt 1972)	T<4°C		
Standard Methods (1975)	5 ml gec. HNO <sub>3</sub> per liter		P of G
Standard Methods (1989)	pH<2 (HNO <sub>3</sub> ), T=4 °C	28 dagen	P of G (zuur gespoeld)
EPA	pH<2 (HNO <sub>3</sub> )	28 dagen	P of G
ASTM	pH<2 (HNO <sub>3</sub> )		
British Standard 1985	20 ml HCl + 20 ml Br/BrO <sub>3</sub> -opl. per l		G
DIN	identiek aan ISO 5667-3		

BG: borosilicaatglas

G: glas

P: kunststof

T: temperatuur



## 6 Discussie

Noch uit het literatuuronderzoek, noch uit de enquête en de inventarisatie van internationale normen en oudere normen zijn alternatieven geresulteerd voor de thans voorgeschreven methoden. De hoeveelheid onderzoek in de literatuur is beperkt en veelal toegespitst op een specifieke situatie en dateert vooral van de eerste helft van de jaren zeventig.

Uit de literatuur blijkt dat het aantal alternatieven in conserveringsmiddelen beperkt is. Daarbij komt nog dat een aantal onderzochte conserveringsmiddelen thans niet meer kan worden toegepast omdat het middel giftig is, risico's oplevert voor de veiligheid, of zwaar verontreinigend is. Voor de meeste parameters is het aantal alternatieven daarmee uitermate beperkt.

In de literatuur is veel melding gemaakt van maximale conserveringstermijnen. Deze variëren soms in grote mate, afhankelijk van het specifieke karakter van het uitgevoerde onderzoek, met name de onderzochte matrix en het gehalte aan te onderzoeken parameter. Het is zonder meer duidelijk dat de maximale conserveringstermijn sterk matrixafhankelijk is en dat een eenduidige termijn daarmee moeilijk te geven is.

Onderzoek naar verpakkingsmaterialen is uitgevoerd voor metalen en met name kwik. In veel mindere mate is dit gedaan bij de parameters CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal). Algemeen kan worden gesteld dat glas of borosilicaatglas in alle gevallen geschikt is, behoudens wanneer sprake is van diepvriezen van monsters. Kunststof kan dienen als alternatief, behoudens voor kwik.

De internationale normen zijn vrijwel eensluidend omtrent de toe te passen technieken. Verschillen bestaan wel in de bepaling van fosfaat(totaal) en kwik. Bij fosfaat is in een aantal normen geen conservering voorgeschreven, terwijl NEN-EN-ISO 5667-3 zwavelzuur voorschrijft. Deze keuze stemt overeen met het beste alternatief, zoals gegeven in de literatuur. Bij kwik bestaan met name verschillen bij de toepassing van een oxidator naast aanzuren. NEN-EN-ISO 5667-3 schrijft het conserveringsmiddel voor dat in de literatuur meermalen als meest geschikt is gegeven ( $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). In het Nederlands voorwoord is het toepassen van een oxidator facultatief gesteld.

Bij de voorgeschreven maximale conserveringstermijnen bestaan verschillen bij CZV en stikstof(Kjeldahl). Genoemde termijnen variëren van 48 h tot 28 dagen bij gebruik van hetzelfde conserveringsmiddel. Voor de genoemde termijnen is in de literatuur onvoldoende onderbouwing te vinden. Gezien de termijnen die voor specifiek onderzoek zijn genoemd, lijken de in NEN-EN-ISO 5667-3 genoemde te verantwoorden. Veelal zijn deze (veel) korter dan de in de literatuur genoemde.

De enquête onder Nederlandse laboratoria toont aan dat conservering van monsters vrij algemeen wordt toegepast. In vrijwel alle gevallen betreft het de in NEN-EN-ISO 5667-3 (Nederlands voorwoord) voorgeschreven middelen. Verpakkingsmaterialen zijn eveneens conform de norm, behoudens voor kwik. In grote mate wordt afgeweken van maximale conserveringstermijnen; met name geldt dit voor CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal). Bij metalen en kwik wordt vrijwel niet afgeweken. De reden voor het overschrijden van de maximale termijn is in alle gevallen dat deze in de praktijk niet haalbaar is. Onderbouwing voor de overschrijding is in vrijwel geen enkel geval aanwezig.

Het feit dat voorgeschreven maximale conserveringstermijnen niet worden gehanteerd, geeft de noodzaak aan om deze opnieuw te beschouwen. Uit de literatuur blijkt onvoldoende dat de termijnen, genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3, zijn onderbouwd door middel van chemisch onderzoek. De resultaten hiervan zijn wisselend of komen van onderzoek, toegesneden op een bepaalde specifieke situatie. Gezien het feit dat de overschrijding van maximale conserveringstermijnen alleen plaatsvindt voor CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal), kan dit onderzoek tot deze parameters worden beperkt.



## 7 Conclusies

- Voor de conserveringswijze, voorgeschreven in NEN-EN-ISO 5667-3, bestaat voldoende onderbouwing voor de toegepaste middelen en de verpakkingsmaterialen. Voor de gehanteerde maximale conserveringstermijn is onvoldoende onderbouwing aanwezig.
- Conservering van monsters is in de internationale normen vrijwel gelijklopend, maar niet experimenteel onderbouwd. Afwijkingen bestaan alleen voor de parameter kwik.
- Conservering van monsters wordt in de Nederlandse laboratoria toegepast conform NEN-EN-ISO 5667-3, met uitzondering van de voorgeschreven maximale conserveringstermijnen. Hiervoor bestaat geen experimentele onderbouwing.
- Voor de maximale conserveringstermijnen, zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3, is nadere beschouwing om praktische redenen noodzakelijk, met name voor de parameters CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal).



## 8 Plan van aanpak van het verdere onderzoek

In dit hoofdstuk wordt het plan van aanpak gegeven voor het laboratoriumonderzoek naar maximale conserveringstermijnen.

In de Nederlandse laboratoria worden de maximale conserveringstermijnen, zoals voorgeschreven in NEN-EN-ISO 5667-3, soms ruim overschreden om de praktische reden dat uitvoering van de bepaling binnen deze termijn niet mogelijk is. Met name gaat het om de parameters CZV, BZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal). De maximale conserveringstermijnen, zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3, blijken in de literatuur onvoldoende onderbouwd. Derhalve is het noodzakelijk deze termijnen opnieuw te beschouwen. Hiervoor wordt het hierna gerapporteerde chemisch onderzoek uitgevoerd. Het onderzoek strekt zich uit over de vier genoemde parameters, alsmede de parameter zware metalen (incl. kwik).

De conserveringsmethoden, die in het onderzoek worden meegenomen, zijn:

- voor CZV:
  - \* aanzuren met  $H_2SO_4$  tot  $pH < 2$ , koeling tot  $2-5\text{ }^\circ\text{C}$ , donker bewaren;
  - \* diepvriezen bij  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- voor BZV:
  - \* diepvriezen bij  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- voor stikstof(Kjeldahl):
  - \* aanzuren met  $H_2SO_4$  tot  $pH < 2$ , koeling tot  $2-5\text{ }^\circ\text{C}$ , donker bewaren;
  - \* diepvriezen bij  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- voor fosfaat(totaal):
  - \* aanzuren met  $H_2SO_4$  tot  $pH < 2$ ;
- voor kwik:
  - \* aanzuren met  $HNO_3$  tot  $pH < 2$ ;
  - \* aanzuren met  $HNO_3$  tot  $pH < 2$ , toevoeging van  $K_2Cr_2O_7$  (eindconcentratie 0,05 %);
- voor zware metalen:
  - \* aanzuren met  $HNO_3$  tot  $pH < 2$ .

Omdat de processen die kunnen optreden na monsterneming afhankelijk zijn van de aard van het monster, worden bij de bepaling van de maximale conserveringstermijn voor elk watertype monsters van verschillende herkomst betrokken. De volgende tien matrices worden voor elke te onderzoeken heffingsparameter in het onderzoek meegenomen:

### 1. Afvalwater (ongezuiverd):

- galvanisch bedrijf;
- slachthuis;
- composteerderij;
- verf- en inktindustrie;
- olie-industrie;
- kartonindustrie.

### 2. Oppervlaktewater (bij voorkeur verontreinigd, bijvoorbeeld oliehoudend):

- water met veel zwevend materiaal;
- water met weinig zwevend materiaal;

### 3. Water afkomstig van een huishoudelijk-afvalwaterzuiveringsinrichting:

- influent;
- effluent.

Om de maximale conserveringstermijn voor een parameter te bepalen is het noodzakelijk op gezette tijden in bovenstaande matrices de betreffende parameter te bepalen. Totaal worden tien tijdstippen gekozen, verdeeld over een tijdspanne van circa een half jaar. De tijdstippen worden gekozen op een zodanige wijze dat het interval tussen twee opeenvolgende tijdstippen steeds oplopend is.

Daarnaast wordt op het startmoment de betreffende parameter in negenvoud bepaald voor het vaststellen van de beginwaarde. Uit deze negen bepalingen wordt een herhaalbaarheidspreiding berekend. De resultaten op de gekozen tijdstippen worden aan de beginwaarde met de gevonden her-



haalbaarheidspreiding getoetst. Wanneer de beginwaarde significant wordt over- of onderschreden, wordt aangenomen dat de maximale conserveringstermijn is bereikt. Deze wordt dan gelijkgesteld aan het tijdstip voorafgaande aan het tijdstip, waarop de over- of onderschrijding plaatsvond.

De analysemethoden voor de bepaling van de heffingsparameters zijn:

- CZV: NEN 6633 (2<sup>e</sup> druk, 1990);
- BZV: NEN-EN 1899-1 (1998);
- stikstof(Kjeldahl): NEN-EN-ISO 11732 (maart 1998);
- fosfaat(totaal): NEN 6663 (2<sup>e</sup> druk, 1987);
- kwik: ontsluiting NEN 5770 (1<sup>e</sup> druk, 1993), meting NEN 5779 (1994);
- zware metalen: ontsluiting NEN 5770 (1<sup>e</sup> druk, 1993), meting NEN 6426 (1<sup>e</sup> druk, 1995).

Beknopt weergegeven houden deze methoden het volgende in:

CZV: het monster wordt in zuur milieu, in aanwezigheid van zilversulfaat als katalysator en kwik(II)sulfaat met een overmaat kaliumdichromaat gedurende twee uur onder reflux gekookt. De verbruikte hoeveelheid kaliumdichromaat wordt titrimetrisch bepaald.

BZV: het monster wordt verdund met verschillende hoeveelheden verdunningswater met een hoog gehalte opgeloste zuurstof en geënt met aërobe micro-organismen, met onderdrukking van nitrificatie. Vervolgens wordt het monster geïncubeerd bij 20 °C gedurende 5 dagen in het donker in een volledig afgevlude en gesloten fles. Het zuurstofgehalte wordt vóór en na de incubatie gemeten. De verbruikte hoeveelheid zuurstof is een maat voor het BZV.

Stikstof(Kjeldahl): door verhitting van het monster met gec. zwavelzuur in aanwezigheid van selenium als katalysator en een grote hoeveelheid kaliumsulfaat worden stikstofverbindingen omgezet in ammoniumsulfaat. Het gevormde ammonium wordt spectrofotometrisch gemeten met behulp van 4-nitrofenol, bij 655 nm.

Fosfaat(totaal): door verhitting van het monster met zwavelzuur en kaliumperoxodisulfaat worden fosforverbindingen omgezet in orthofosfaationen. Molybdaat vormt in zuur milieu met orthofosfaationen door reductie met ascorbinezuur in aanwezigheid van antimoon een blauwgekleurde verbinding. De extinctie wordt gemeten bij 880 nm en is een maat voor de aanwezige hoeveelheid orthofosfaat.

Destructie t.b.v. zware metalen en kwik: het monster wordt verhit met een mengsel van salpeterzuur en zoutzuur, waarbij gebruik wordt gemaakt van een magnetron.

Kwik: de bij de destructie gevormde kwik(II)ionen worden met tin(II)chloride gereduceerd tot metallisch kwik. Het kwik wordt in dampvorm door een cuvet geleid, waarbij de atomaire absorptie bij 253,7 nm wordt gemeten.

Zware metalen: de gehalten aan zware metalen worden gemeten met behulp van ICP. Het onderzoek is beperkt tot de zeven metalen arseen, cadmium, chroom, koper, lood, nikkel en zink. De reden hiervoor is dat milieu-onderzoek van grond-, oppervlakte- en afvalwater in verreweg de meeste gevallen wordt beperkt tot deze metalen. De verwachting is dat andere metalen dan de genoemde zich niet anders zullen gedragen.

Aan de hand van de resultaten en voorafgestelde criteria zal (eventueel per type water) voor elke parameter een maximale conserveringstermijn worden vastgesteld. De criteria zijn beschreven in hoofdstuk 9.



## 9 Uitvoering van het onderzoek

In dit hoofdstuk wordt de werkwijze beschreven voor het verdelen van monsters, de werkwijze bij de analyses en de toegepaste kwaliteitsborging.

### 9.1 Transport en verdeling van de watermonsters

Voor elk monster is bij een representatief bedrijf van de geselecteerde bedrijfstakken een steekmonster ongezuiverd afvalwater genomen met een volume van 25 l. Het monster werd verpakt in een PE jerrycan met een inhoud van 25 l. De jerrycan is gekoeld (4 °C) getransporteerd naar het laboratorium. In het laboratorium is het monster gekoeld weggezet (4 °C). In alle gevallen is het monster binnen 12 h na binnenkomst verdeeld over de benodigde flesjes en potjes. Hiervoor zijn de volgende flesjes en potjes gebruikt:

- witte polypropyleen potjes á 250 ml, met witte polypropyleen dop;
- witte polypropyleen potjes á 100 ml, met witte polypropyleen dop;
- helderglazen flesjes á 100 ml, met polypropyleen dop voorzien van teflon inlage.

Voor de verschillende parameters zijn de volgende flesjes en potjes toegepast:

- BZV: 18 polyetheen potjes á 250 ml (diepvriesmethode);
- CZV: 9 polyetheen potjes á 100 ml (diepvriesmethode), 18 glazen flesjes (aanzuurmethode);
- stikstof(Kjeldahl): 9 polyetheen potjes á 100 ml (diepvriesmethode), 18 glazen flesjes (aanzuurmethode);
- fosfaat(totaal): 18 glazen flesjes (aanzuurmethode);
- kwik: 18 glazen flesjes (dichromaatmethode);
- zware metalen: 18 glazen flesjes (eveneens bestemd voor de bepaling van kwik (aanzuurmethode)).

De verdeling is uitgevoerd door de inhoud van de jerrycan, door over de kop schudden, te homogeniseren en een kunststof emmer van 5 l inhoud te vullen met monster. De inhoud van de emmer is gehomogeniseerd met behulp van een relatief grote ultraturrax<sup>1</sup> bij een toerental van 10000/min. Vanuit de emmer zijn, door onderdompeling op consequent de halve hoogte van het vloeistofniveau, de benodigde flesjes en potjes gevuld. Hierbij is afwisselend steeds een flesje of potje, bestemd voor het uitgangsonderzoek, en een flesje of potje, bestemd voor de geconserveerde opslag, gevuld. De verdeling is steeds voor elke parameter compleet uitgevoerd, zonder tussendoor bijvullen van de emmer. Hiermee is bewerkstelligd dat alle monsters voor één parameter zoveel mogelijk identiek zijn. Na de verdeling van een parameter is de emmer bijgevuld tot 5 l ten behoeve van de verdeling voor de volgende parameter.

Direct na de verdeling voor een parameter zijn de gevulde flesjes en potjes geconserveerd, gecodeerd en hetzij opgeslagen in de diepvries of koelkast, of naar het laboratorium gebracht voor analyse (uitgangsonderzoek).

De conservering is uitgevoerd, afhankelijk van de parameter, op de volgende wijze:

- CZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal): toevoeging van 2,00 ml gec. zwavelzuur aan 98 monster;
- zware metalen (incl. kwik (aanzuurmethode)): toevoeging van 2,00 ml gec. salpeterzuur aan 98 ml monster;
- kwik (dichromaatmethode): toevoeging van 2,00 ml van een oplossing van 2,50 % (m/m)  $K_2Cr_2O_7$  in gec. salpeterzuur.

Na afronding van de toevoeging zijn de flesjes of potjes dicht gedaan en gehomogeniseerd. Steekproefsgewijs is van 2 flesjes/potjes per parameter de pH-waarde gecontroleerd met behulp van een pH-meter. De pH-waarde moet na aanzuren lager zijn dan 2,0.

Daarna zijn de flesjes en potjes opgeslagen in de koelkast.

Voor de parameters CZV en stikstof(Kjeldahl) zijn voor het uitgangsonderzoek negen van de achttien glazen flesjes genomen. Voor de parameter BZV is hiervoor uitgegaan van dezelfde potjes als voor de geconserveerde opslag.

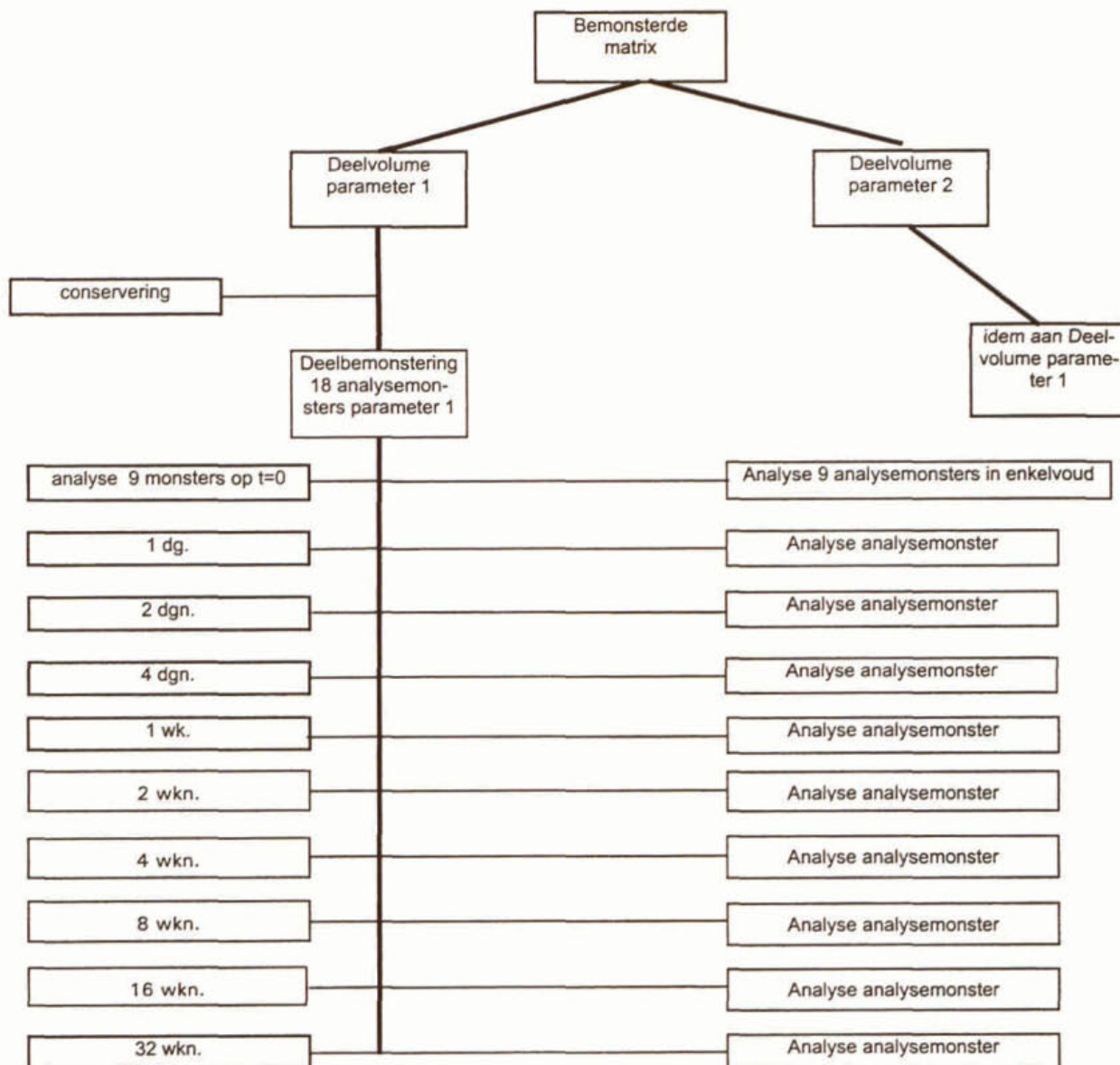
<sup>1</sup> Type Janke & Kunkel, Ultra Turrax T50.



Op specifieke tijdstippen zijn monsters uit de geconserveerde opslag gehaald en onderzocht op de betreffende parameter. Zoveel als mogelijk zijn de volgende tien tijdstippen in het onderzoek betrokken: uitgangssituatie (dag 0), +1 dag, +2 dagen, +4 dagen, +1 week, +2 weken, +4 weken, +8 weken, +16 weken en +32 weken.

De totale werkwijze is schematisch weergegeven in fig. 2.

Figuur 2. Schematische weergave van de werkwijze voor de bepaling van de maximale conserveringstermijn. In het schema is de werkwijze voor één matrix weergegeven. Het volledige onderzoek omvat tien matrices.



Om de maximale conserveringstermijn voor een parameter en een matrix vast te stellen worden de volgende criteria gehanteerd.

De analyses van de uitgangsserie worden uitgevoerd op basis van herhaalbaarheid, dat wil zeggen in één analyseserie. Uit de resultaten worden voor elke parameter de gemiddelde waarde en de standaarddeviatie van de herhaalbaarheid (SDr) berekend (na verwijdering van eventuele uitschieters). Met de SDr wordt een standaarddeviatie van de reproduceerbaarheid (SDR) berekend door vermenigvuldiging van de SDr met de factor  $2\sqrt{2}$ .



Met de verkregen resultaten wordt voor elke parameter een controlekaart samengesteld, waarop weergegeven het gemiddelde en twee grenzen, gevormd door de waarden: 'gemiddelde + SDR' en 'gemiddelde - SDR'.

Op de genoemde tijdstippen (1 dag, 2 dagen, ..., 32 weken) wordt van elke serie van negen koel opgeslagen analysemonsters een monster in enkelvoud geanalyseerd. Het resultaat wordt ingetekend op de betreffende controlekaart.

Deze procedure wordt op elk van de genoemde tijdstippen herhaald. Wanneer het resultaat van een parameter op twee opeenvolgende tijdstippen buiten de grenzen 'gemiddelde  $\pm$  SDR' valt, wordt aangenomen dat de maximale conserveringstermijn voor dat monster is overschreden. De maximale conserveringstermijn voor dat monster en die methode wordt gelijkgesteld aan het laatste tijdstip, voorafgaande aan het tijdstip, waarop de eerste overschrijding is waargenomen.

Voor de parameters metalen en kwik (conserveringsmethode aanzuren) is voor wat betreft de matrix afvalwater (zes monsters) gebruik gemaakt van een zeer recent uitgevoerd onderzoek door het Zuiveringschap Limburg. Deze resultaten betreffen lange-termijnopslag (zeven tot acht maanden) van twaalf afvalwatermonsters, afkomstig van een gezamenlijk lozingspunt van diverse afvalverwerkende bedrijven. De bepaling van het gehalte aan metalen is uitgevoerd direct na de monsterneming en aan het eind van de opslagperiode. De conservering heeft plaatsgevonden conform NEN-EN-ISO 5667-3. In het kader van dit project zijn de analyses voor metalen en kwik voor de overige matrices (niet afvalwater, zijnde vier matrices) wel uitgevoerd. Daarnaast zijn de analyses voor kwik (conserveringsmethode dichromaat) voor alle matrices uitgevoerd.

De resultaten van het onderzoek van het Zuiveringschap Limburg zijn in een aparte paragraaf beschreven.

## 9.2 Laboratoriumonderzoek

Het laboratoriumonderzoek is uitgevoerd conform de in hoofdstuk 8 genoemde normen.

De analyses zijn zoveel als mogelijk in de routine van het laboratorium meegenomen. Tijdens alle analyses zijn de normale kwaliteitsmonsters (blanco's, kalibratiestandaarden en controlestandaarden) meegenomen. De resultaten van analyses zijn alleen in de verwerking meegenomen als de resultaten van de bijbehorende kwaliteitsmonsters hebben voldaan aan de specificaties.

In tabel 9 zijn ter informatie de reproduceerbaarheidspreiding en de herhaalbaarheidspreiding weergegeven, die normaliter voor elke parameter geldig zijn. Deze gegevens betreffen heldere oplossingen ('ideale' monsters). De praktijk heeft uitgewezen dat voor andere concentraties andere waarden kunnen worden gevonden.

Tabel 9.

Reproduceerbaarheidspreiding voor de in dit project betrokken parameters, gemiddeld over 9 maanden.

De gegevens betreffen de gehele bepaling. De betreffende monsters zijn heldere oplossingen.

Bron: Shewhartcontrolekaarten van de betreffende analyse.

Parameter	Concentratieniveau	RSDr	RSDR	Concentratieniveau	RSDr
CZV(laag)	190 mg/l	2,2 %	2,7 %		
CZV(hoog)	1650 mg/l	1,9 %	3,7 %		
BZV	200 mg/l	3,6 %	6,0 %	2 mg/l	30 %
stikstof(Kjeldahl)	2,2 mgN/l	2,0 %	4,0 %	0,1 mg/l	12 %
fosfaat(totaal)	22 mgP/l	2,1 %	5,8 %	0,02 mg/l	25 %
arsen	30 $\mu$ g/l	2-4 %	4-5 %		
cadmium	3,0 $\mu$ g/l	4-7 %	7-10 %		
chrom	30 $\mu$ g/l	2-4 %	4-6 %		
koper	30 $\mu$ g/l	3-4 %	4-5 %		
lood	30 $\mu$ g/l	3-4 %	4-5 %		
nikkel	30 $\mu$ g/l	3-4 %	4-5 %		
zink	100 $\mu$ g/l	2-4 %	4-6 %		
kwik	3,0 $\mu$ g/l	5-6 %	7-10 %		

RSDr: Relatieve standaarddeviatie van de herhaalbaarheid.

RSDR: Relatieve standaarddeviatie van de reproduceerbaarheid.

De analyses zijn steeds direct ingezet, nadat de monsters op het laboratorium zijn gebracht. Monsters die gekoeld zijn opgeslagen, zijn rechtstreeks uit de koelkast naar het laboratorium gebracht. Diepge-



vroren monsters (-18 °C) zijn voorafgaande aan de analyse ontdooid door ze gedurende de nacht (15 h) bij kamertemperatuur te laten staan<sup>1</sup>.

Bij het inzetten van de monsters zijn deze opnieuw gehomogeniseerd en, indien nodig, verkleind met behulp van een ultraturrax.

De opslag in de diepvries is op zoveel mogelijk dezelfde plaats in de kast gedaan. Monsters van één matrix zijn in ieder geval consequent bij elkaar geplaatst. Alle monsters konden over de gehele periode op twee rekken worden opgeslagen. Hiervoor zijn het eerste en tweede rek boven de bodemplaat genomen. De diepvriezer is van het fabrikaat IKS, de afmetingen zijn 80 cm x 70 cm x 165 cm (breedte x diepte x hoogte).

Om enig inzicht te krijgen in de temperatuurverdeling in de diepvriezer is op gezette tijden en op verschillende plaatsen in de diepvriezer de temperatuur gemeten. Het resultaat hiervan is weergegeven in figuur 3. De variatie in de gemeten temperatuur op één rek is bij gesloten deur kleiner dan ±0,4 °C.

Ten aanzien van de analyses wordt het volgende opgemerkt:

#### Algemeen:

Bij de berekening van analyseresultaten is niet gecorrigeerd voor volumeverandering als gevolg van toevoeging van conserveringsmiddel. Bij monsters waar toevoeging van zuur heeft plaatsgevonden, is het toegevoegde volume consequent 2,0 ml aan 98 ml monster geweest.

In een aantal gevallen is door de conservering van monsters uitvloeking en bezinking van deeltjes opgetreden. Monsters waarop diepvriezen als conserveringsmethode is toegepast, zijn vlak voor het moment van deelbemonstering gehomogeniseerd met behulp van een ultraturrax.

*Figuur 3. Temperatuurverdeling in de diepvriezer, gebruikt voor de monsteropslag. Temperatuurinstelling -18 °C. Op de twee rekken, waar de monsters opgeslagen zijn geweest, is de temperatuur op vier plaatsen gemeten.*

midden -16,8 °C
midden -17,8 °C
midden -18,2 °C
midden -18,1 °C
-18,6°C achter -18,6 °C -18,2°C voor -18,2 °C
-19,1°C achter -19,1 °C -18,7°C voor -18,7 °C
midden -17,0 °C (bodemplaat)

#### BZV:

De BZV-analyse is uitgevoerd als BZV-5. In alle gevallen is allythioureum toegevoegd. Om mislukking van de analyse van het BZV te vermijden, zijn consequent minimaal drie verschillende verdunningen ingezet. Bij monsters waarvoor schatting van het BZV bemoeilijkt is door de matrix, zijn bij de bepaling van de uitgangssituatie vier verschillende verdunningen ingezet.

Voor de bepaling van het BZV is voor het entmateriaal bijna elke keer gebruik gemaakt van effluent van de afvalwaterzuivering Hoogvliet. Het effluent van deze zuivering heeft gedurende het jaar een relatief constante samenstelling. In enkele gevallen (als de zuiveringsinstallatie gesloten was) is gebruik gemaakt van entmateriaal, samengesteld door het Zuiveringschap Hollandse Eilanden en Waarden.

#### Stikstof(Kjeldahl):

De meting van het door de destructie gevormde ammonium is in alle gevallen uitgevoerd met behulp van een auto-analyzer (continuous flow analysis). De meting gebeurt spectrofotometrisch, de bovengrens van de meting is 5 mg/l in de uiteindelijke meetoplossing. Voor concentraties hoger dan deze grens moet verdunning van de meetoplossing plaatsvinden.

<sup>1</sup> Uit tests is gebleken dat de temperatuur van het monster na de standtijd van 15 h gelijk is aan die van de omgeving. Bij standtijden korter dan circa 11 h is in een aantal gevallen nog ijs in het monster aangetroffen.



Kwik:

Bij de analyse van kwik is geen rekening gehouden met de aanwezigheid van metallisch kwik. Voor de meting van kwik bij de conserveringsmethode aanzuren is uitgegaan van hetzelfde destruktaat als voor de overige metalen.

Zware metalen:

De meting heeft plaatsgevonden met behulp van een simultaan metende ICP met axiaal plasma.



## 10 Resultaten

### 10.1 Conserveringsonderzoek Zuiveringschap Limburg (zware metalen en kwik)

Ter informatie zijn in tabel 10 prestatiekenmerken weergegeven van het laboratorium van het Zuiveringschap Limburg voor de parameter zware metalen.

Tabel 10. Prestatiekenmerken van het laboratorium van het Zuiveringschap Limburg, parameter zware metalen.

Parameter	Concentratieniveau van de controlestandaard	Herhaalbaarheid-spreiding RSDr%	Reproduceerbaarheid-spreiding RSDR%
cadmium	0,50 mg/l	0,60 %	2,11 %
chroom	5,1 mg/l	0,59 %	1,17 %
koper	5,1 mg/l	1,16 %	2,52 %
lood	5,1 mg/l	0,72 %	1,57 %
nikkel	5,1 mg/l	0,72 %	1,94 %
zink	5,1 mg/l	0,82 %	2,63 %

Het onderzoek heeft plaatsgevonden in de periode augustus 1998 tot en met mei 1999. De resultaten betreffen lange-termijnopslag (zeven tot acht maanden) van twaalf afvalwatermonsters, afkomstig van een gezamenlijk lozingspunt van diverse afvalverwerkende bedrijven. De bepaling van het gehalte aan metalen is uitgevoerd direct na de monsterneming en aan het eind van de opslagperiode.

De resultaten zijn weergegeven in bijlage 2. Een samenvattende weergave van de resultaten is gegeven in tabel 11. De tabel bevat de gemiddelde veranderingspercentages in de gehalten aan metalen over de bewaartijd van de monsters. Het veranderingspercentage is berekend als:

$$[\text{gehalte na opslag} - \text{gehalte vóór opslag}] / \text{gehalte vóór opslag} \times 100 \%$$

De veranderingspercentages zijn berekend voor elk metaal, gemiddeld over alle monsters, en daarnaast voor elk monster, gemiddeld over alle metalen. In de berekening zijn resultaten voor een monster, waarvan één van de twee 'lager dan de rapportagegrens' is, niet meegenomen. In geen van de monsters is cadmium aangetroffen, noch vóór, noch na de opslagperiode. Arseen is niet in het onderzoek meegenomen.

Over het gemiddelde genomen is de afname, of. toename van het gehalte aan zware metalen marginaal; gemiddeld over de monsters +1 %, gemiddeld over de metalen -0,5 %. Individueel bestaan echter grotere afwijkingen, zowel per metaal als per monster bekeken (zie ook bijlage 2).

Wanneer de gemiddelden over de metalen per monster nader worden beschouwd blijkt dat het merendeel van de monsters gemiddeld een lichte afname vertoont (0 – 9,8 %). Slechts twee monsters vertonen gemiddeld een toename (monster 4: 34 % en monster 12: 14 %), zodanig dat het gemiddelde over alle monsters uitkomt op -0,5 %. De gemiddelde toename bij monster 4 wordt veroorzaakt door twee metalen (chroom en lood). De gehalten in dit monster zijn echter relatief zeer laag (chroom en lood beide lager dan 0,1 mg/l). Bij monster 12 vertoont elk metaal een toename (11 – 20 %), terwijl het monster relatief hoge gehalten aan zware metalen heeft (3-20 mg/l). Vrijwel zeker is hier geen sprake van verminderde conservering maar berust de toename in de gemeten gehalten op verschillen bij de deelbemonstering.

Wanneer deze twee monsters buiten beschouwing worden gelaten, bedraagt de gemiddelde afname over de resterende monsters 5,9 %.

Wanneer de veranderingspercentages meer gedetailleerd worden bekeken, blijkt dat de hoogste veranderingspercentages (zowel van toename als van afname) horen bij relatief lage gehalten (lager dan 0,75 mg/l). De veranderingspercentages bij hogere gehalten zijn vrijwel alle lager dan 10 %.



Tabel 11. Gemiddelde veranderingspercentages over 7 à 8 maanden opslagtermijn. Het gemiddelde is gegeven per monster, gemiddeld over alle metalen, en daarnaast per metaal, gemiddeld over alle monsters.

Verandering in gehalte, gemiddeld over alle monsters		Verandering in gehalte, gemiddeld over alle metalen	opslagtermijn (maanden)	
cadmium	-	monster 1	7	-2,0 %
chromium	+5,0 %	monster 2	7	-
koper	-0,8 %	monster 3	7	-9,0 %
lood	+22 %	monster 4	7	+34 %
nikkel	-10 %	monster 5	7	0,0 %
zink	-14 %	monster 6	7	-5,8 %
kwik	+1,7 %	monster 7	8	-4,8 %
gemiddeld over alle metalen	-0,5 %	monster 8	8	-9,8 %
		monster 9	8	-14 %
		monster 10	8	0,0 %
		monster 11	8	-8,1 %
		monster 12	8	+14 %
		gemiddeld over alle monsters		+0,7 %

Per metaal bekeken wordt geen eenduidig beeld gevonden bij chromium en koper. Bij nikkel en zink is over het geheel een lichte afname in de gehalten gevonden. Bij lood is over het geheel genomen een lichte toename in de gehalten gevonden. De toename in het gehalte aan lood bedraagt tussen 0,03 en 0,1 mg/l over de gehele opslagperiode. Ook bij monsters waar vóór de opslagperiode geen lood is aangetroffen (<0,05 mg/l), is verhoging van het gehalte meetbaar. Een mogelijke verklaring is dat een lichte contaminatie van lood opgetreden is.

Voor kwik is over het geheel een afname in gehalte zien: twee monsters (5 en 7) vertonen juist een forse toename, maar hier is het gehalte relatief laag (orde 1 µg/l). De afname over de opslagperiode bedraagt over het geheel genomen maximaal 30 %.

#### Resumerend

Wanneer evidente uitschieters (monsters 2 en 12) en zeer lage gehalten (<0,1 mg/l) buiten beschouwing worden gelaten, bestaat het totaalbeeld uit een afname in gehalte aan zware metalen (niet zijnde kwik) van 5 à 6 % over de opslagperiode van 7 tot 8 maanden. De grootste veranderingen in gehalten zijn hierbij gevonden in de lagere gehalten (<0,75 mg/l).

Voor kwik wordt na de opslagperiode nog minimaal 70 % van het oorspronkelijk gehalte teruggevonden.

## 10.2 Conserveringsonderzoek ALcontrol Biochem Laboratoria

### 10.2.1 Het uitgangsonderzoek

Van elke matrix is de beginwaarde bepaald door het monstermateriaal na de verdeling in negenvoud te analyseren. Deze analyses zijn direct ingezet na de monsterverdeling. De analyses zijn uitgevoerd onder condities van herhaalbaarheid, dat wil zeggen zoveel mogelijk identieke omstandigheden (analist, apparatuur, tijdstip van analyse, enz.).

Voor de analyses behorend bij de beginwaarde is voor de parameters BZV, CZV, stikstof(Kjeldahl) en fosfaat(totaal) uitgegaan van ongeconserveerd monstermateriaal. Voor metalen en kwik (conserveeringsmethode aanzuren) is uitgegaan van geconserveerd monstermateriaal. Daarnaast is voor kwik voor de dichromaatmethode eveneens de beginwaarde geanalyseerd, uitgaande van monstermateriaal geconserveerd met dichromaat.

Van elke matrix is een visuele waarneming gedaan en is het gehalte aan chloride bepaald. Van twee matrices is eveneens het gehalte aan zwevend stof bepaald. De resultaten van deze analyses zijn weergegeven in tabel 12.

De resultaten van de beginwaarden zijn per parameter weergegeven in bijlage 3. Een samenvatting van deze resultaten per parameter en per matrix het gemiddelde resultaat en de herhaalbaarheid-spreiding, is weergegeven in tabel 13.



Tabel 12. Resultaten van visuele waarneming en het gehalte aan chloride en zwevend stof in de onderzochte matrices.

	chloride	zwevend stof	kleur	Helderheid	vaste deeltjes
matrix	mg/l	mg/l			
1. galvanische industrie	111	n.g.	kleurloos	helder	geen
2. verf- en inktindustrie	40	n.g.	paars	ondoorzichtig	zeer fijn tot ca. 1 mm
3. olie-industrie	149	n.g.	lichtbruine gloed	zeer licht troebel	geen
4. slachthuis	526	n.g.	roodbruin	ondoorzichtig	zeer fijn
5. oppervlaktewater laag zwevend-stofgehalte	66	<10	kleurloos	helder	geen
6. compostering	212	n.g.	lichtbruin	ondoorzichtig	zeer fijn tot ca. 3 mm (vezels)
7. oppervlaktewater, hoog zwevend-stofgehalte	143	80	kleurloos	vrijwel helder	geen
8. kartonfabriek	40	n.g.	rood	ondoorzichtig	zeer fijn
9. influent zuiveringsinstallatie, huishoudelijk afvalwater	278	n.g.	kleurloos	helder	geen
10. effluent zuiveringsinstallatie, huishoudelijk afvalwater	267	n.g.	kleurloos	helder	geen

n.g.: niet gemeten.

Tabel 13. Samenvatting van de resultaten van de beginwaarden.

	Matrix	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
arseen	gem. µg/l					<5		<5		7,7	<5
	RSDr									19 %	
cadmium	gem. µg/l					<0,08		0,35		<0,08	<0,08
	RSDr							26%			
chromium	gem. µg/l					1,5		2,3		12,5	<1
	RSDr					34%		14%		9,9 %	
koper	gem. µg/l					<5		<5		42	<5
	RSDr									5,3 %	
lood	gem. µg/l					<5		6,1		19	<5
	RSDr							13 %		6,3 %	
nikkel	gem. µg/l					<5		<5		5,5	<5
	RSDr									15 %	
zink	gem. µg/l					34,5		32,6		147	38,4
	RSDr					12%		8,4%		8,3 %	13 %
kwik(HNO <sub>3</sub> )	gem. µg/l					0,077		0,38		0,062	<0,05
	RSDr					18 %		14%		8,7 %	
kwik(dichr.)	gem. µg/l	<0,05	23,9	0,096	<0,05	0,090	0,39	5,24	0,44	0,064	<0,05
	RSDr		25 %	16%		13%	11%	5,4%	32%	11 %	
BZV	gem. mg/l	<5	1543	27,6	3491	<5	124	<5	522	74	<5
	RSDr	-	2,8%	17%	2,4%	-	5,6%	-	3,4%	6,2 %	
CZV	gem. mg/l	21,9	4910	196	5904	13,5	782	38,8	11150	126	35,8
	RSDr	13%	4,1%	3,6%	6,6%	14 %	1,2%	3,0%	6,6%	7,2 %	8,2 %
stikstof(Kjeldahl)	gem. mgN/l	1,52	62,6	8,7	504	0,54	261	1,7	235	25,8	2,0
	RSDr	9,4%	9,8%	1,2%	1,9%	87 %	4,9%	10%	7,6%	7,6 %	16 %
fosfaat(tot.)	gem. mgP/l	0,64	9,1	1,07	41,8	0,31	15,3	0,62	2,6	3,3	0,60
	RSDr	15%	9,5%	4,4%	1,4%	55 %	23 %	8,2%	16%	9,8 %	4,5 %

Verklaring codenummers matrices:

- Galvanische industrie.
- Verf- en inktindustrie
- Olie-industrie.
- Slachthuis.
- Oppervlaktewater, laag zwevend-stofgehalte.
- Compostering.
- Oppervlaktewater, hoog zwevend-stofgehalte.
- Kartonfabriek.
- Influent Zuiveringsinstallatie, huishoudelijk afvalwater.
- Effluent Zuiveringsinstallatie, huishoudelijk afvalwater.

In een paar gevallen is het gehalte van een parameter kunstmatig verhoogd door middel van toevoeging van een geschikte stof. Het betreft hier de metalen kwik en arseen. De reden voor de toevoeging is het feit dat de gehalten van deze metalen in de meeste gevallen zeer laag waren en derhalve de spreiding in de gemeten concentraties hoog. Toetsing met betrekking tot over- of onderschrijding van de beginwaarde is daarmee moeilijk uit te voeren. Bij de matrices waarbij toevoeging van metalen is uitgevoerd, is naast de toevoeging ook steeds de matrix in oorspronkelijke staat voor dat metaal in het onderzoek meegenomen. De matrices, waaraan toevoeging van metalen heeft plaatsgevonden zijn:



Monster 7: oppervlaktewater, laag zwevend-stofgehalte, toevoeging van kwik (methode  $\text{HNO}_3$  en methode  $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ieder 5  $\mu\text{g/l}$ ).

Monster 9: influent zuiveringsinstallatie, huishoudelijk afvalwater, toevoeging van arseen (methode  $\text{HNO}_3$  80  $\mu\text{g/l}$ ) en kwik (methoden  $\text{HNO}_3$  9  $\mu\text{g/l}$  en  $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  2,5  $\mu\text{g/l}$ ).

Bij nadere beschouwing van de gehalten in de monsters is gebleken dat er een aantal 'witte plekken' in de concentratieranges voorkomen. Deze zijn: de parameter BZV, range 10-50  $\text{mg/l}$  (met name van belang voor analyse van effluenten van zuiveringsinstallaties) en de parameter zware metalen, range 1-10  $\text{mg/l}$ . Op grond hiervan zijn tijdens het houdbaarheidsonderzoek vijf matrices aan de reeks toegevoegd. Voor de parameter BZV is diepvriezen (-18 °C) als conserveringsmethode gehanteerd. Voor de parameter zware metalen (incl. kwik) is aanzuren met salpeterzuur ( $\text{pH} < 2$ ) toegepast. De methode  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HNO}_3$  is niet in het extra onderzoek betrokken. De uiteindelijke opslagtijd voor deze monsters is vanwege de tijdsduur van het onderzoek beperkt tot 34 dagen voor de parameter BZV en 2 maanden voor de parameters kwik en zware metalen.

De vijf geïntroduceerde matrices zijn:

- een mengsel van 19 delen effluent en 1 deel afloop voorbezinking van een zuiveringsinstallatie, BZV circa 15  $\text{mg/l}$ ;
- een mengsel van 7 delen effluent en 3 delen afloop voorbezinking, BZV circa 30  $\text{mg/l}$ ;
- monster galvanische industrie ten behoeve van zware metalen (herbemonstering monster 1);
- monster verf/inkt-industrie ten behoeve van zware metalen (herbemonstering monster 2);
- monster afvalwater van een metaalverwerkend bedrijf ten behoeve van zware metalen.

Deze monsters zijn op identieke wijze in onderzoek genomen als beschreven voor de 10 eerder genomen monsters. De resultaten van de beginwaarden zijn per parameter weergegeven in bijlage 3. Een samenvatting van deze resultaten, per parameter en per matrix het gemiddelde resultaat en de herhaalbaarheidspreiding is weergegeven in tabel 14.

Tabel 14. Samenvatting van de resultaten van de beginwaarden van de aan het onderzoek toegevoegde matrices.

Matrix	11	12	1A	2A	14
arseen	gem. $\mu\text{g/l}$			<5	<5
	RSDr				
cadmium	gem. $\mu\text{g/l}$		4,41	5942	<0,08
	RSDr		5,6 %	2,7 %	-
chromium	gem. $\mu\text{g/l}$		647	1355	1262
	RSDr		0,56 %	6,9 %	4,1 %
koper	gem. $\mu\text{g/l}$		204	9179	<5
	RSDr		0,62 %	2,8 %	
lood	gem. $\mu\text{g/l}$		32,1	56,0	2647
	RSDr		2,2 %	3,6 %	5,0 %
nikkel	gem. $\mu\text{g/l}$		493	117	558
	RSDr		0,55 %	4,6 %	4,5 %
zink	gem. $\mu\text{g/l}$		9845	58600	32,2
	RSDr		0,48 %	2,7 %	13 %
kwik( $\text{HNO}_3$ )	gem. $\mu\text{g/l}$		<0,05	33,0	0,094
	RSDr			24 %	9,5 %
BZV	gem. $\text{mg/l}$	24,7	56,2		
	RSDr	7,9 %	5,5 %		

Verklaring codenummers matrices:

11. Mengsel 19 delen effluent en 1 deel afloop voorbezinking. Het CZV van dit monster is 95  $\text{mg/l}$ .
12. Mengsel 7 delen effluent en 3 delen afloop voorbezinking. Het CZV van dit monster is 204  $\text{mg/l}$ .
- 1A. Galvanische industrie.
- 2A. Verf- en inktindustrie
14. Metaalverwerkend bedrijf.

De resultaten van het houdbaarheidsonderzoek van deze toegevoegde monsters zijn in dit rapport geïntegreerd in de rapportage van de oorspronkelijke tien monsters. De verwerking van de resultaten heeft op identieke wijze plaatsgevonden.

Om eventuele verandering in de hoedanigheid van monsters vast te stellen, is een maand na aanvang van de opslagperiode nog een visuele waarneming gedaan van zowel de koel opgeslagen als de diepgevroren monsters. De resultaten van de waarneming zijn weergegeven in tabellen 15 en 16.



Tabel 15 geeft de resultaten weer van de visuele waarneming na een maand opslag in de koelkast (pH<2, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T 4 °C). Hierbij is gekeken naar verschijnselen als drijfslag, adsorptie aan de wand, bezinksel, enz.

Tabel 15. Beschrijving van de monsters na een maand opslag onder geconserveerde condities (aanzuren salpeterzuur of zwavelzuur). Verpakkingsmateriaal: glazen flesjes 100 ml.

	kleur	bezinksel	uitvlokking	samenklontering van uitgevlokt materiaal	wandadsorptie	drijfslag
1. galvanische ind.	onv.	-	-	-	-	-
2. verf/inkt ind.	onv.	+	+	+	++	-
3. olie-ind.	onv.	+	+	-	-	-
4. slachthuis	onv.	++	++	-	+	-
5. opp.water, laag zw. stof	onv.	-	-	-	-	-
6. compostering	onv.	++	++	+	-	-
7. opp. water, hoog zw. stof	onv.	+	+	-	-	-
8. kartonfabriek	onv.	-	+++	+++	-	+++
9. influent zuiveringsinst.	onv.	+	+	-	-	-
10. effluent zuiveringsinst.	onv.	-	-	-	-	-
1A. galvanisch bedrijf	onv.	-	-	-	-	-
2A. verf/inkt ind.	onv.	+	+	+	++	-
14. metaalverwerkend bedrijf	onv.	-	-	-	-	-

Verklaring van de gebruikte tekens:

- onv. onveranderd;
- effect niet aanwezig;
- + effect licht aanwezig;
- ++ effect duidelijk aanwezig;
- +++ effect zeer sterk aanwezig.

Tabel 16 geeft de visuele waarneming na een maand opslag in de diepvriezer (-18 °C). De toestand is beschreven na ontdooiing van het monster.

Tabel 16. Beschrijving van de monsters na een maand opslag onder geconserveerde condities (diepvriezen). Verpakking: PE-potjes, 250 ml (BZV), 125 ml (CZV en stikstof(Kjeldahl)). De beschreven toestand is na ontdooiing van het monster.

	kleur	bezinksel	uitvlokking	samenklontering van uitgevlokt materiaal	wandadsorptie	drijfslag
1. galvanische ind.	onv.	-	-	-	-	-
2. verf/inkt ind.	onv.	+	+	-	++ <sup>1)</sup>	-
3. olie-ind.	onv.	+	+	-	-	-
4. slachthuis	onv.	++	+	-	-	-
5. opp.water, laag zw. stof	onv.	-	-	-	-	-
6. compostering	onv.	++	+	-	+	-
7. opp. water, hoog zw. stof	onv.	+	+	-	-	-
8. kartonfabriek	onv.	++	+	+	++ <sup>1)</sup>	-
9. influent zuiveringsinst.	onv.	+	-	-	-	-
10. effluent zuiveringsinst.	onv.	-	-	-	-	-
11. mengsel effluent/afloop bezinking	onv.	-	-	-	-	-
12. mengsel effluent/afloop bezinking	onv.	+	-	-	-	-

1) Adsorptie treedt met name op boven het vloeistofniveau.

Verklaring van de gebruikte tekens:

- onv. onveranderd;
- effect niet aanwezig;
- +

Na ontdooiing vlak voor de deelbemonstering zijn de monsters 2,3,4,6,7 en 8 gehomogeniseerd met behulp van een ultraturrax.

Uit tabel 15 en 16 blijkt dat de methode van opslag en het verpakkingsmateriaal invloed hebben op de hoedanigheid van het monster. Voor de monsters waarbij wandadsorptie optreedt, treedt het verschijnsel duidelijk minder op bij glas dan bij polyetheen als verpakkingsmateriaal. Verder treedt bij heeft diepvriezen minder uitvlokking van materiaal in het monster en samenklontering van de uitgevlokte delen op.



In de volgende paragrafen zijn de resultaten per parameter behandeld. Het complete overzicht van de resultaten is, gesorteerd per parameter, weergegeven in bijlage 3.

#### 10.2.2 *Het houdbaarheidsonderzoek voor fosfaat(totaal)*

De volledige resultaten voor de parameter fosfaat(totaal) zijn weergegeven in bijlage 3-1. Het verloop van de gemeten concentraties aan fosfaat(totaal) is per monster in grafiekvorm eveneens weergegeven in bijlage 3-1. In de grafieken zijn de onder- en bovengrenzen weergegeven, berekend op basis van de herhaalbaarheidspreiding van de beginsituatie.

Bij de beginsituatie vertonen twee monsters een relatief hoge herhaalbaarheidspreiding, namelijk monster 5 (RSDr 55 %) en monster 6 (23 %). De oorzaak hiervoor ligt voor monster 5 (oppervlaktewater, laag zwevend-stofgehalte) in het relatief zeer lage fosfaatgehalte (0,3 mgP/l). De bepalingsgrens voor fosfaat(totaal) is 0,1 mgP/l. Voor monster 6 (compostering) is de oorzaak moeilijker aan te wijzen. Resultaten van monsters op latere tijdstippen vertonen een zeer constant fosfaat(totaal)gehalte.

Bij geen enkel van de tien monsters is sprake van een structurele afname van fosfaat(totaal). Ofschoon bij enkele monsters over- en onderschrijdingen van de houdbaarheidsgrenzen te zien zijn, blijven de gehalten over het geheel genomen constant. De over- en onderschrijdingen zijn vermoedelijk te wijten aan afwijkingen bij de deelbemonstering, die is bemoeilijkt door uitvlokking van zwevende deeltjes, of door afwijkingen (uitschieters) bij de analyse. In het algemeen ligt de reproduceerbaarheidspreiding op hetzelfde niveau als de herhaalbaarheidspreiding. Bij monster 4 is deze structureel hoger, maar hier is sprake van een relatief zeer lage herhaalbaarheidspreiding (1,4 %) bij het beginonderzoek. Bij monsters 7, 8 en 10) is de reproduceerbaarheidspreiding structureel hoger dan de herhaalbaarheidspreiding door kennelijke uitschieters.

De eventuele afbraak van polymere fosfaatverbindingen naar orthofosfaat of de polymerisatie van enkelvoudige fosfaten is met de gebruikte analysetechniek (fosfaat(totaal)) niet waarneembaar. Met name de polymerisatiereactie kan leiden tot afname in de gevonden fosfaatgehalten, maar deze is niet waargenomen.

#### Resumerend:

De verkregen resultaten en het beeld weergegeven in de grafieken in bijlage 3-1 tonen aan dat over de onderzoeksperiode (228 dagen) volgens de gestelde criteria nog steeds sprake is van houdbaarheid van de monsters. In enkele gevallen is de deelbemonstering bemoeilijkt door uitvlokking van zwevende deeltjes. Deze uitvlokking kan na verloop van tijd voor een verhoogde spreiding in de resultaten veroorzaken.

#### 10.2.3 *Het houdbaarheidsonderzoek voor CZV*

De monsters 2,3,4,6,7 en 8 (diepvriesmethode) zijn na ontdooiing, vlak voor de deelbemonstering, gehomogeniseerd met behulp van een ultraturax.

De volledige resultaten voor de parameter CZV zijn weergegeven in bijlage 3-2. Het verloop van het gemeten CZV is per monster in grafiekvorm eveneens weergegeven in bijlage 3-2. De grafieken bevatten steeds de resultaten van beide conserveringsmethoden. In de grafieken zijn de onder- en bovengrenzen weergegeven, berekend op basis van de herhaalbaarheidspreiding van de beginsituatie.

De spreiding in de resultaten van de beginsituaties is in het algemeen lager dan 7 %. Bij drie monsters worden spreidingen van 11 tot 14 % verkregen, veroorzaakt door het relatief lage CZV van de betreffende monsters.

Uit de grafieken in bijlage 3-2 is te zien dat het CZV voor geen enkel monster een structurele afname vertoont, noch bij hogere CZV-waarden, noch bij lagere CZV-waarden. Ook voor de twee conserveringsmethoden onderling is geen verschil in houdbaarheid gevonden. Alleen bij monster 2 (verf/inkt-industrie) vertoont de methode van aanzuren vanaf 8 dagen een verschil tussen de twee conserveringsmethoden, waarbij de aanzuurmethode gemiddeld 15 % lagere resultaten geeft ten opzichte van de diepvriesmethode. Dit verschil blijft verder gedurende het onderzoek constant. Bij een ander monster met relatief hoog CZV (monster 8, kartonfabriek) is dit verschil tussen de twee methoden niet



waargenomen. Bij dit monster vertonen de resultaten echter wel een relatief hoge spreiding (zie grafiek 8, bijlage 3-2); in enkele gevallen zijn de houdbaarheidsgrenzen overschreden terwijl latere resultaten weer binnen deze grenzen vallen. Dit effect treedt ook op bij monsters 6 (compostering) en 9 (influent zuiveringsinstallatie). Een verklaring hiervoor is het optreden van uitvlokking, samenklontering en adsorptie van vaste deeltjes aan de wand. Deze effecten zijn bij beide conserveringsmethoden waargenomen en kunnen afwijkingen bij de deelbemonstering veroorzaken.

De reproduceerbaarheidspreiding ligt in het algemeen op of net boven het niveau van de herhaalbaarheidspreiding. Bij monsters 5, 8 en 9 is deze structureel hoger. De oorzaak voor monster 5 is het relatief lage CZV (gemiddeld 14 mg/l). Voor de beide andere monsters kunnen de hierboven genoemde aspecten een rol spelen.

Resumerend kan worden gesteld dat beide methoden voor de onderzochte matrices gedurende 228 dagen houdbaarheid geven. Beide onderzochte methoden (aanzuren zwavelzuur en diepvriezen) geven gelijkwaardige resultaten met betrekking tot de houdbaarheidstermijn.

De conservering kan echter bijdragen aan een hogere spreiding in de resultaten door bemoeilijking van de deelbemonstering, als gevolg van uitvlokking en adsorptie van deeltjes. Deze twee effecten worden veroorzaakt door de conservering.

#### 10.2.4 Het houdbaarheidsonderzoek voor BZV

De monsters 2,3,4,6,7 en 8 (diepvriesmethode) zijn na ontdooiing, vlak voor de deelbemonstering, gehomogeniseerd met behulp van een ultraturrax.

De volledige resultaten voor de parameter BZV zijn weergegeven in bijlage 3-3. Het verloop van het gemeten BZV is per monster in grafiekvorm eveneens weergegeven in bijlage 3-3. In de grafieken zijn de onder- en bovengrenzen weergegeven, berekend op basis van de herhaalbaarheidspreiding van de beginsituatie. De monsters met een BZV-waarde van <5 mg/l (rapportagegrens) zijn niet in de grafieken verwerkt.

De herhaalbaarheidspreiding in de resultaten van de beginsituatie is relatief laag; alleen voor monster 3 (olie-industrie) is een hogere spreiding gevonden: 17 %. De oorzaak hiervoor is het lage BZV (gemiddeld 28 mg/l).

Voor monsters met een relatief hoog BZV zijn de resultaten constant over de gehele periode van 228 dagen. Bij enkele monsters vindt overschrijding van de houdbaarheidsgrenzen plaats, echter resultaten era vallen weer binnen deze grenzen. Deze overschrijdingen zijn, identiek als bij andere parameters, veroorzaakt door afwijkingen bij de deelbemonstering als gevolg van uitvlokking, samenklontering en adsorptie aan de wand van deeltjes in het monster. De overschrijdingen treden op bij monster 2 (verf/inkt-industrie), 4 (slachthuis) en 8 (kartonfabriek).

De resultaten van monsters met een relatief laag BZV vertonen een daling in het BZV. Dit effect is zichtbaar bij de monsters 3 (olie-industrie, start-BZV 28 mg/l) en 11 (mengsel effluent en afloop bezinking, start-BZV 25 mg/l). Het BZV van monster 3 neemt gestaag af 18 mg/l na 28 dagen, het laatstgemeten resultaat (na 112 dagen) geeft echter wederom een BZV gelijk aan de startwaarde. De reproduceerbaarheid over de resultaten (17 %) is gelijk aan de herhaalbaarheid van de beginwaarden, waarmee een conclusie omtrent de houdbaarheid moeilijk is te geven.

Het BZV van monster 11 neemt in 13 dagen gestaag af van 25 mg/l tot circa 14 mg/l, waarna het BZV verder tot 34 (einde onderzoek) constant blijft. Ook bij monster 9 (influent zuiveringsinstallatie, start-BZV 74 mg/l) vindt in eerste instantie een scherpe daling van het BZV plaats naar circa 40 mg/l, waarna deze over de gehele periode van 228 dagen binnen de analysespreiding blijft. De oorzaak hiervan wordt, analoog aan de parameter CZV, toegeschreven aan afwijkingen bij de deelbemonstering. Bij monster 12 (mengsel effluent en afloop bezinking, start-BZV 56 mg/l) blijft het BZV over een periode van 34 dagen wel binnen de houdbaarheidsgrenzen.

Het effect dat lagere BZV-waarden afnemen in de loop van de tijd, terwijl dit niet wordt waargenomen bij monsters met hogere BZV-waarden is ook in de literatuur genoemd [17]. Ook het in § 3.1 genoemde onderzoek van het Zuiveringschap Drenthe en het Zuiveringschap Limburg is dit effect gevonden. De in dit onderzoek genoemde ondergrens van 50 mg/l voor het succesvol diepvriezen van monsters is overeenkomstig de resultaten van het onderhavige onderzoek.

Opgemerkt moet worden dat de monsters 11 en 12 zijn geïntroduceerd als simulatie voor met name effluënten van zuiveringsinstallaties. Deze monsters zijn samengesteld door menging van verschillende fracties effluent en afloop voorbezinking van een zuiveringsinstallatie. Door toevoeging van de



laatstgenoemde fractie is echter een biologische activiteit geïntroduceerd, die hoger is dan van alleen effluent. Daarmee is van de houdbaarheid van effluenten een te negatief beeld geschetst.

Resumerend kan worden gesteld dat diepvriezen bij  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  een geschikte methode is voor monsters met een BZV vanaf circa 50 mg/l. De houdbaarheidstermijn voor deze methode bedraagt minimaal 228 dagen. Voor monsters met een BZV lager dan 50 mg/l wordt de houdbaarheid verlengd door invriezen, waarbij de uiteindelijke houdbaarheid afhankelijk lijkt van de matrix van het afvalwater.

#### 10.2.5 *Het houdbaarheidsonderzoek voor: stikstof (Kjeldahl)*

De monsters 2,3,4,6,7 en 8 (diepvriesmethode) zijn na ontdooiing, vlak voor de deelbemonstering, gehomogeniseerd met behulp van een ultraturax.

De volledige resultaten voor de parameter stikstof(Kjeldahl) zijn weergegeven in bijlage 3-4. Het verloop van het gemeten gehalte is per monster in grafiekvorm weergegeven in bijlage 3-4. De grafieken bevatten steeds de resultaten van beide conserveringsmethoden. In de grafieken zijn de onder- en bovengrenzen weergegeven, berekend op basis van de herhaalbaarheidspreiding van de beginsituatie.

De spreiding in de resultaten van de beginsituatie varieert tussen 1,2 en 10 %. Hogere spreidingen zijn gevonden voor monster 5 (oppervlaktewater, laag zwevend-stofgehalte) en monster 10 (effluent zuiveringsinstallatie) resp. 16 en 87 %. De oorzaak voor de hoge spreiding in monster 5 is het lage gehalte 0,5 mg/l). Voor de hogere spreiding in de resultaten van monster 10 is een oorzaak minder makkelijk aan te wijzen. Ook de parameter fosfaat vertoont voor dit monster een relatief hoge spreiding (55 %).

Drie monsters vertonen een constant dalende lijn in de resultaten (zie grafieken, bijlage 3-4). Voor monsters 3 (olie-industrie) en 7 (oppervlaktewater, hoog zwevend stof) neemt het stikstofgehalte over 228 dagen af met 50 % (monster 3: van 8,7 naar 4,8 mg/l, monster 7: van 2,0 naar 1,0 mg/l). Dit effect geldt voor beide conserveringsmethoden en is ongeveer even groot. Bij monster 10 (effluent zuiveringsinstallatie) is de afname 75% over 112 dagen: van 2,0 naar circa 0,5 mg/l. Alle drie monsters hebben een relatief laag stikstof(Kjeldahl)-gehalte. Alleen monsters 1 (galvanische industrie, startwaarde 1,5 mg/l) en 5 (oppervlaktewater, laag zwevend stof, startwaarde 0,5 mg/l) vertonen geen afname.

Alle andere monsters vertonen gemiddeld een niet toe- of afnemend stikstofgehalte, zij het dat in een aantal gevallen overschrijdingen van de houdbaarheidsgrenzen zijn waargenomen (monsters 1, 4, 6, 8 en 9). Deze overschrijdingen treden zowel bij de aanzuurmethode op als bij de diepvriesmethode. Beide conserveringsmethoden geven hierbij veelal dezelfde trend in de resultaten, hetgeen doet vermoeden dat sprake is van afwijkingen bij de analyse of de deelbemonstering.

Door genoemde afwijkingen is de reproduceerbaarheidspreiding over vrijwel alle monsters (met uitzondering van monster 5) structureel hoger dan de herhaalbaarheidspreiding.

Door het niet toe- of afnemen van de stikstof(Kjeldahl)-gehalten kan echter toch houdbaarheid over de gehele periode van 228 dagen worden geconcludeerd, met uitzondering van monsters 3, 7 en 10.

Resumerend kan worden gesteld dat de resultaten een soortgelijk beeld vertonen als bij de parameter BZV. Bij relatief hoge stikstof(Kjeldahl)-gehalten (8 mg/l en hoger) neemt het gehalte gemiddeld niet af of toe. Voor deze monsters kan worden gesteld dat zij over de gehele periode van 228 dagen houdbaar zijn. Bij monsters met een relatief laag stikstof(Kjeldahl)-gehalte (lager dan 8 mg/l) kan afname in het gehalte plaatsvinden. Het al of niet optreden van afname is afhankelijk van de matrix van het monster.

Tussen de beide onderzochte conserveringstechnieken (aanzuren zwavelzuur en diepvriezen  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) kan geen verschil worden gevonden. Beide methoden geven gelijke resultaten met betrekking tot de houdbaarheidstermijn.

#### 10.2.6 *Het houdbaarheidsonderzoek voor zware metalen*

Het onderzoek is beperkt tot de zeven metalen arseen, cadmium, chroom, koper, lood, nikkel en zink. De reden hiervoor is dat milieu-onderzoek van grond-, oppervlakte- en afvalwater in verreweg de meeste gevallen wordt beperkt tot deze metalen. De verwachting is dat andere metalen dan de genoemde zich niet anders zullen gedragen.



De volledige resultaten voor de parameter zware metalen zijn weergegeven in bijlage 3-5 t/m 3-11. Het verloop van het gemeten gehalte is per monster in grafiekvorm eveneens weergegeven in bijlage 3-5 t/m 3-11. De grafieken bevatten steeds de resultaten van beide conserveringsmethoden. In de grafieken zijn de onder- en bovengrenzen weergegeven, berekend op basis van de herhaalbaarheid-spreiding van de beginsituatie.

De resultaten zijn onderstaand per metaal besproken.

#### Arseen

Arseen is onderzocht in acht monsters. Echter alleen van monster 9 is het gehalte geschikt om in het onderzoek te worden betrokken. De bepalingsgrens voor arseen is 5 µg/l. Voor monster 9 (influent zuiveringsinstallatie) volgt uit de grafiek houdbaarheid over de gehele periode van 228 dagen. Aan dit monster is tevens een additie van arseen gedaan (circa 80 µg/l). Ook voor dit gespikete monster (grafiek 9,spike) kan houdbaarheid over de gehele periode van 228 dagen worden geconcludeerd.

#### Cadmium

Voor vijf monsters is het gehalte aan cadmium relatief te laag om een conclusie te trekken omtrent de houdbaarheid (monsters 5, 7, 9, 10 en 14). Voor deze monsters is de spreiding in de resultaten te hoog. De bepalingsgrens voor cadmium is 0,08 µg/l.

Voor de monsters 1A (circa 5 µg/l) en 2A (circa 6000 µg/l) blijkt uit de betreffende grafieken houdbaarheid voor de gehele periode van 228 dagen.

#### Chroom

De bepalingsgrens voor chroom is 1 µg/l.

De monsters 9, 1A, 2A en 14 hebben een voldoende hoog gehalte. Voor elk van deze monsters kan houdbaarheid over de gehele periode van 228 dagen worden geconcludeerd. Op enkele tijdstippen worden de houdbaarheidsgrenzen overschreden, met name bij monster 1A. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat de gevonden herhaalbaarheidsspreiding bij het beginonderzoek relatief erg laag is uitgevallen: 0,6 %. Wanneer voor dit monster een meer verwachte spreiding (6 %) wordt ingevuld, vallen alle waarden binnen de houdbaarheidsgrenzen.

#### Koper

Voor vier monsters (5, 7, 10 en 14) is het gehalte aan koper relatief te laag waardoor een te hoge spreiding in de resultaten is verkregen. De bepalingsgrens voor koper is 5 µg/l.

De overige drie monsters (9, 1A en 2A) tonen houdbaarheid aan voor de gehele periode van 228 dagen. Bij monster 1A is vanaf de beginsituatie de onderste houdbaarheidsgrens overschreden, maar dit wordt veroorzaakt door de voor dit monster gevonden lage spreiding: 0,6 %. Wanneer voor dit monster een meer verwachte spreiding wordt gehanteerd (6 %) vallen de resultaten over de gehele periode binnen de houdbaarheidsgrenzen.

De overschrijdingen bij monster 2A zijn veroorzaakt door afwijkingen in de deelbemonstering als gevolg van uitvlokking van deeltjes en adsorptie aan de wand.

#### Lood

Vier monsters vertonen een voldoende hoog gehalte om een conclusie omtrent de houdbaarheid te trekken (9, 1A, 2A en 14). Voor elk van deze monsters kan houdbaarheid worden geconcludeerd over de gehele periode van 228 dagen.

De bepalingsgrens voor lood is 5 µg/l. Ofschoon de concentraties aan lood in de overige monsters relatief te laag zijn, blijkt ook voor deze monsters houdbaarheid gedurende de gehele periode.

#### Nikkel

Vier monsters vertonen een te lage concentratie (5, 7, 9 en 10). De bepalingsgrens voor nikkel is 5 µg/l. Voor de overige drie monsters (1A, 2A en 14) kan over de gehele periode van 228 dagen houdbaarheid worden geconcludeerd. Bij monster 1A zijn op enkele tijdstippen de houdbaarheidsgrenzen overschreden, maar evenals als bij chroom en koper wordt dit veroorzaakt door de lage spreiding in de resultaten van de beginsituatie (0,55 %). Wanneer bij dit monster een meer verwachte spreiding wordt gehanteerd (6 %) vallen alle resultaten binnen de houdbaarheidsgrenzen.

De overschrijdingen bij monster 2 worden veroorzaakt door afwijkingen bij de deelbemonstering als gevolg van uitvlokking deeltjes en adsorptie aan de wand.



## Zink

Alle monsters vertonen een voldoende hoge concentratie om een conclusie te kunnen trekken omtrent de houdbaarheid. De bepalingsgrens voor zink is 5 µg/l.

Alle monsters vertonen houdbaarheid over de gehele periode.

Bij monster 1A zijn op enkele tijdstippen de houdbaarheidsgrenzen overschreden, maar net als bij chroom, koper, nikkel en zink wordt dit veroorzaakt door de lage spreiding in de beginsituatie (0,48 %). Wanneer een meer verwachte spreiding wordt gehanteerd (6 %) vallen ook hier alle resultaten binnen de houdbaarheidsgrenzen. De overschrijdingen bij monster 2A vallen samen met de overschrijdingen in dit monster voor koper en nikkel en zijn te wijten aan afwijkingen bij de deelbemonstering als gevolg van uitvlokking van deeltjes en adsorptie aan de wand.

## Resumerend

De resultaten tonen aan dat voor de parameter zware metalen met de conserveringsmethode aanzuren met salpeterzuur (pH<2) houdbaarheid bestaat over de gehele onderzoeksperiode van 228 dagen. Deze resultaten stemmen overeen met de resultaten van het onderzoek van het zuiveringschap Limburg (zie §10.1), waarbij over een periode van 7 à 8 maanden een gemiddelde afname van 5-6 % is waargenomen.

### *10.2.7 Het houdbaarheidsonderzoek voor kwik*

De volledige resultaten voor kwik (methode aanzuren HNO<sub>3</sub> en dichromaat) zijn weergegeven in bijlage 3-12. Het verloop van de gemeten concentraties aan kwik is per monster in grafiekvorm eveneens weergegeven in dezelfde bijlage.

Conform §9.1 en tabel 13 is de dichromaatmethode uitgevoerd op elke matrix, de aanzuurmethode alleen op de matrices niet zijnde afvalwater. Op de toegevoegde monsters (1A, 2A en 14) is alleen de aanzuurmethode uitgevoerd.

Alleen de monsters 2, 2A (beide verf/inkt-industrie) en 14 (metaalverwerkend bedrijf) hebben een voldoende hoog kwikgehalte om een conclusie te kunnen trekken omtrent de houdbaarheid. Elk ander monster vertoont een relatief zeer laag kwikgehalte waardoor de spreiding in de resultaten te hoog is. De bepalingsgrens voor kwik is 0,05 µg/l. Het gehalte in monster 14 bedraagt ongeveer 0,1 µg/l. Om deze reden is aan twee monsters kwik geaddeerd: monster 7 (oppervlaktewater hoog zwevend stof) en 9 (influent zuiveringsinstallatie). Voor deze additie is uitgegaan van een oplossing van kwiknitraat in salpeterzuur. De additie is onder voortdurend homogeniseren met behulp van de ultraturrax uitgevoerd in de kunststof emmer, op dat moment gevuld met bijna 5 l monster. Om cross-contaminatie van kwik te voorkomen, is de additie uitgevoerd na afronding van de monsterverdeling voor de andere parameters. De additie aan monster 7 is circa 5 µg/l voor beide conserveringsmethoden, aan monster 9 circa 10 µg/l voor de dichromaatmethode en circa 2 µg/l voor de aanzuurmethode. Deze monsters zijn gekenmerkt door de toevoeging 'spike': spike1 voor de dichromaatmethode, spike2 voor de aanzuurmethode.

De resultaten van de monsters 2 en 2A vertonen een vrij grote spreiding, zowel in het beginonderzoek (25 %) als bij het houdbaarheidsonderzoek. De oorzaak hiervoor zijn vermoedelijk afwijkingen in de deelbemonstering als gevolg van inhomogeniteit door de aanwezigheid van deeltjes. Gemiddeld genomen liggen de meeste resultaten (inclusief de resultaten na 228 dagen) binnen de houdbaarheidsgrenzen, zodat houdbaarheid kan worden geconcludeerd voor 228 dagen.

De geaddeerde monsters 7 en 9 vertonen een lagere spreiding in het beginonderzoek (5,4 %). Bij monster '9,spike' kan voor beide methoden houdbaarheid worden geconcludeerd over de gehele periode van 228 dagen. Bij monster '7,spike' is het beeld meer wisselend. Bij de dichromaatmethode blijft de concentratie aan kwik, behoudens het laatste tijdstip (228 dagen) binnen de houdbaarheidsgrenzen. Bij de aanzuurmethode is een geleidelijke afname in het kwikgehalte gemeten, van 5 naar 2 µg/l over 228 dagen.

Ook voor monster 14 kan ondanks het relatief lage gehalte houdbaarheid over de gehele periode worden geconcludeerd.

## Resumerend

De gehalten van niet geaddeerde monsters zijn vrijwel allemaal te laag, waardoor een te hoge spreiding is verkregen. De monsters met een voldoende hoog gehalte aan kwik (2, 2A en 14) vertonen houdbaarheid over 228 dagen voor beide conserveringsmethoden.



Uit de resultaten van de geaddeerde monsters (7 en 9) volgt dat de dichromaatmethode houdbaarheid geeft over de gehele onderzoeksperiode van 228 dagen. De aanzuurmethode geeft meer wisselende resultaten voor monster 7, welke echter niet worden bevestigd door resultaten van deze methoden van andere monsters (2A en 9,spike).



Uit het onderzoek blijkt dat door middel van conservering van monsters in veel gevallen een langdurige houdbaarheid kan worden verkregen. De onderzochte technieken van conservering, welke zijn voorgeschreven in NEN-EN-ISO 5667-3 zijn hiervoor geschikte methoden gebleken. Bij drie parameters zijn twee methoden van conservering onderzocht: CZV en stikstof(Kjeldahl) (aanzuren zwavelzuur en diepvriezen  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en kwik (aanzuren salpeterzuur en dichromaat). Bij alle drie parameters leveren beide methoden gelijkwaardige resultaten met betrekking tot de houdbaarheidstermijn.

Het effect dat de aanwezigheid van deeltjes aanleiding kan geven tot verhoogde spreiding is bij elke parameter waargenomen. Deze hogere spreiding wordt veroorzaakt door uitvloeking van deeltjes en in belangrijke mate door adsorptie van deeltjes aan de wand. In het algemeen zijn deze zeer moeilijk weer van de wand los te krijgen.

Voor die parameters waarbij twee conserveringsmethoden zijn onderzocht, is voor wat betreft het genoemde effect verschil geconstateerd. De methode van diepvriezen geeft in het algemeen minder aanleiding tot uitvloeking en samenklontering van deeltjes dan de methode van aanzuren. Bij beide methoden treedt wandadsorptie van deeltjes op, bij de diepvriesmethode treedt deze vermoedelijk op tijdens het invriezen en tijdens het ontdooien. In de spreiding van de resultaten is het verschil tussen de twee methoden echter minder zichtbaar dan op grond van de grootte van het uitvloekingseffect zou kunnen worden verwacht.

Ook voor de twee verschillende verpakkingsmaterialen is verschil geconstateerd in het optreden van wandadsorptie. Voor de monsters waarbij wandadsorptie optreedt, treedt het verschijnsel minder op bij glas dan bij polyetheen als verpakkingsmateriaal.

Bovengenoemde effecten kunnen aanleiding geven tot een verhoogde spreiding in de resultaten, zodat extra aandacht bij de deelbemonstering noodzakelijk is.

Voor alle parameters blijkt dat de houdbaarheid minimaal gelijk is aan de duur van het houdbaarheidsonderzoek, zijnde 228 dagen. Bij die parameters, waarbij zowel de aanzuurmethode als de diepvriesmethode zijn onderzocht (CZV, stikstof(Kjeldahl)), blijken de beide methoden binnen een periode van 228 dagen niet tot verschil in houdbaarheid te leiden. Ook voor kwik geven beide methoden (aanzuren en dichromaat) gelijke resultaten.

Voor fosfaat(totaal) is voor alle monsters houdbaarheid over de gehele periode geconstateerd.

Bij de parameter stikstof(Kjeldahl) is voor gehalten hoger dan 8 mg/l houdbaarheid over de gehele periode van 228 dagen gevonden. Bij lagere gehalten is bij enkele monsters langzame afname in het stikstof(Kjeldahl)-gehalte waargenomen (50-75 % in 228 dagen). Vrijwel zeker speelt de omzetting van ammonia naar nitraat (en eventueel vice versa) een belangrijke rol. Dit effect (en tevens de reversibiliteit) is in de literatuur genoemd. Bij andere monsters met een stikstof(Kjeldahl)-gehalte lager dan 8 mg/l is deze afname niet waargenomen. De afname lijkt gekoppeld aan de biologische activiteit van monsters: afname heeft plaatsgevonden voor biologisch actieve monsters (monsters olie-industrie, effluent zuiverings-installatie en oppervlaktewater met hoog gehalte zwevend stof), terwijl geen afname heeft plaatsgevonden voor biologisch minder actieve monsters (galvanische industrie en oppervlakte water met laag gehalte zwevend stof).

Resumerend kan voor deze parameter worden gesteld dat monsters met een stikstof(Kjeldahl)-gehalte hoger dan 8 mg/l houdbaar zijn tot minimaal 228 dagen, terwijl bij monsters met een gehalte lager dan 8 mg/l, afname in het stikstof(Kjeldahl)-gehalte kan plaatsvinden, afhankelijk van de matrix.

Bij de parameter BZV zijn de resultaten overeenkomstig de literatuur en eerder uitgevoerd onderzoek. Diepvriezen bij  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  is een geschikte methode om de houdbaarheid van monsters, zij het in sommige gevallen beperkt, te verlengen. Monsters met een laag BZV ( $<50\text{ mg/l}$ ) vertonen een afname in het BZV, ondanks diepvriezen. Deze treedt meestal op in het begin van de bewaarperiode en kan tot 50 % bedragen binnen een periode van 2 weken. Hierbij moet worden opgemerkt dat enkele monsters zijn geïntroduceerd als simulatie voor effluënten van zuiveringsinstallaties. Deze monsters zijn samengesteld uit onder andere biologisch actief materiaal (afloop voorbezinking), waardoor een te negatief beeld van de houdbaarheid van effluënten is verkregen.

Bij monsters met een hogere BZV ( $>50\text{ mg/l}$ ) wordt door diepvriezen de houdbaarheid verlengd tot de volledige periode van 228 dagen.



De parameter zware metalen vertoont bij aanzuren met salpeterzuur tot pH<2 een houdbaarheid van minimaal 228 dagen. Deze resultaten stemmen overeen met de resultaten van eerder uitgevoerd onderzoek, waarin over een periode van 7-8 maanden een afname van gemiddeld 5-6 % is gevonden.

In tabel 17 zijn de houdbaarheidstermijnen zoals die volgen uit het gedane onderzoek samengevat weergegeven.

Tabel 17. Samenvatting van de gevonden houdbaarheidstermijnen.

Parameter	Methode van conservering	Houdbaarheidstermijn
CZV	Aanzuren zwavelzuur pH<2	228 dagen
	Diepvriezen -18 °C	228 dagen
BZV	Diepvriezen -18 °C	BZV >50 mg/l: 228 dagen BZV <50 mg/l: afhankelijk van de matrix
	Aanzuren zwavelzuur pH<2	Nkj <8 mg/l: afhankelijk van de matrix Nkj >8 mg/l: 228
Stikstof(Kjeldahl)	Aanzuren zwavelzuur pH<2	Nkj <8 mg/l: afhankelijk van de matrix Nkj >8 mg/l: 228
	Diepvriezen -18 °C	Nkj <8 mg/l: afhankelijk van de matrix Nkj >8 mg/l: 228 dagen
Fosfaat(totaal)	Aanzuren zwavelzuur pH<2	228 dagen
Zware metalen	Aanzuren salpeterzuur pH<2	228 dagen
Arseen	Aanzuren salpeterzuur pH<2	228 dagen
Kwik	Aanzuren salpeterzuur pH<2	228 dagen
	Additie dichromaat/salpeterzuur	228 dagen

De resultaten van het onderzoek tonen aan dat de conserveringsmethoden, zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3 geschikt zijn om de houdbaarheid van monsters te verlengen. Voor alle parameters is de houdbaarheid, zoals geconstateerd in dit onderzoek, langer dan genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3. In de Nederlandse laboratoria wordt in veel gevallen wel de methode van conserveren, zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3 gevolgd, maar is het om praktische redenen niet mogelijk te voldoen aan de maximale termijn die in de norm wordt genoemd. Zoals uit het onderzoek blijkt, veroorzaakt dit mits volgens norm wordt geconserveerd geen schade bij het monster.

In de literatuur wordt geen onderbouwing gevonden voor de termijnen genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3. De onderzoeken zoals gerapporteerd in de literatuur betreffen in de meeste gevallen specifieke situaties, waarbij langere houdbaarheidstermijnen zijn geconcludeerd.

Het verdient om deze redenen aanbeveling de norm opnieuw te beschouwen, met name voor wat betreft de houdbaarheidstermijnen. Deze kunnen voor alle parameters ruimer worden gesteld.

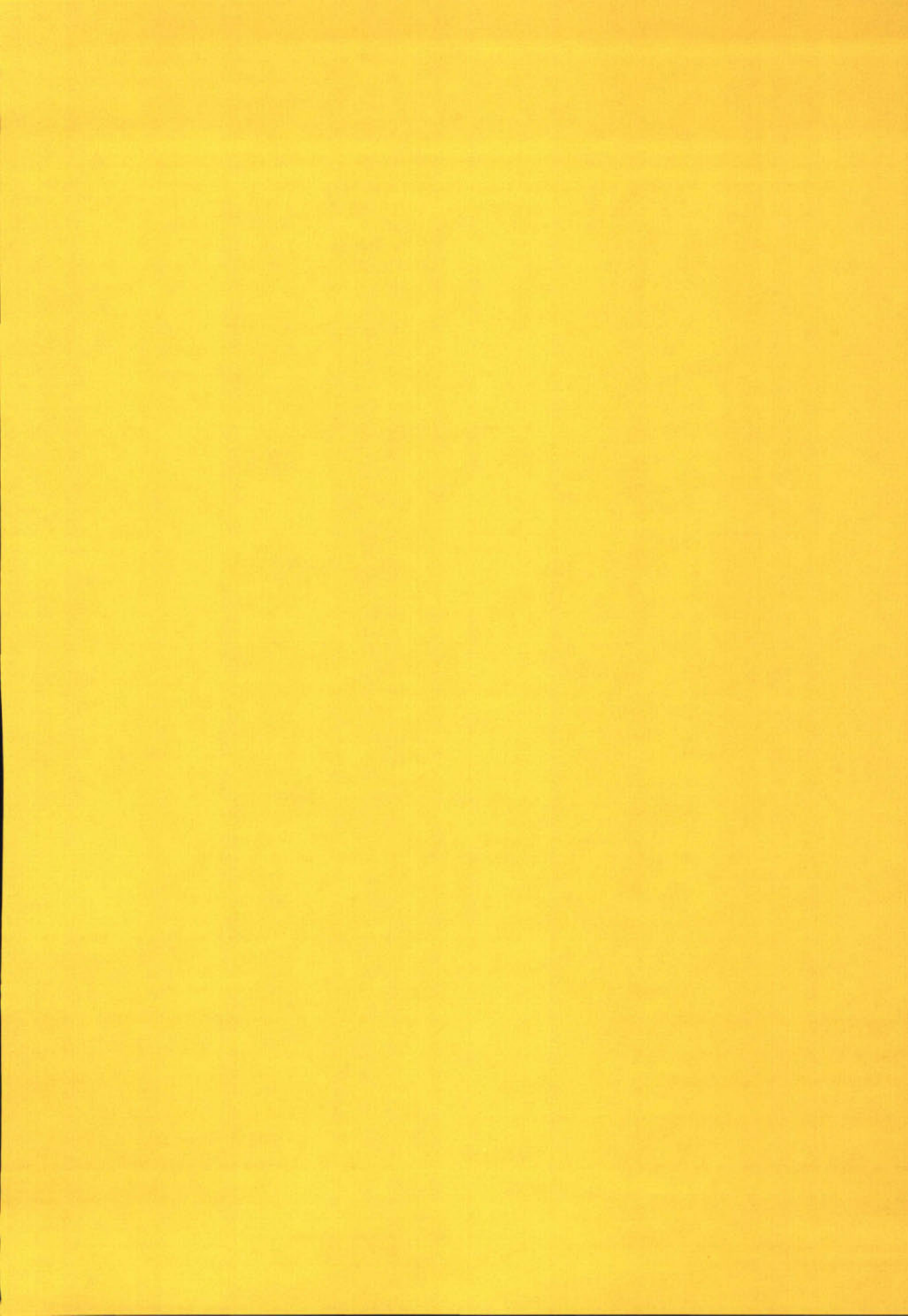
## 12 Conclusies

1. De conserveringsmethoden, zoals genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3, zijn geschikt om de houdbaarheid van monsters te verlengen. Bij monsters die deeltjes bevatten, kan de conservering aanleiding geven tot verhoging van de spreiding door bemoeilijking van de deelbemonstering. Deze verdient daarbij extra aandacht.
2. Voor alle onderzochte parameters geldt dat de houdbaarheidstermijn langer is dan is genoemd in NEN-EN-ISO 5667-3. Gezien het feit dat de Nederlandse laboratoria de norm volgen voor wat betreft de methode van conservering, maar om praktische redenen de maximale houdbaarheidstermijn niet kunnen realiseren, verdient het aanbeveling de norm op dit punt opnieuw te beschouwen.



- [1] Rapport 'Enquête conservering volgens NEN-EN-ISO 5667-3. Onderzoek uitgevoerd door Waterschap Groot Salland, in opdracht van de ILOW.
- [2] Bernhardt,H.; Wilhelms, A.: *Gas, Wasser, Abwasser* (1985), **65(5)**, 239-252.
- [3] Funk,W.: *Vom Wasser* (1977), **48**, 75-87.
- [4] Sprenger,F.J.: *Z. Wasser Abwasser Forsch.* (1978), **11(3-4)**, 128-132.
- [5] Sprenger,F.J.: *Water Res.* (1981), **15(2)**, 233-241.
- [6] Woll-Schaaf,L.; Kuentzel,U.; Bahadir,M.: *Fresenius Environ. Bull.* (1992), **1(6)**, 347-352.
- [7] Gudernatsch,H.: *Wasser, Luft Betr.* (1977), **21(11)**, 598-600.
- [8] Dore,J.E.; Houlihan,T.; Hebel,D.V.; Tien,G.; Tupas,L.; Karl,D.M.: *Mar. Chem.* (1996), **53(3/4)**, 173-185.
- [9] Fishman,M.J.; Schroder,L.J.; Shockey,M.W.: *Int. J. Environ. Stud.* (1986), **26(3)**, 231-238.
- [10] Chakrabarti,C.L.; Subramanian,K.S.; Sueiras,J.E.; Young,D.J.: *J. Am. Water Works Assoc.* (1978), **70(10)**, 560-565.
- [11] Bull,K.R.; Lakhani,K.H.; Rowland,A.P.: *Chem. Ecol.* (1994), **9(1)**, 47-62.
- [12] Sprenger,F.J.: *Vom Wasser* (1975), **45**, 299-304.
- [13] Fogarty,W.J.; Reeder,M.E.: Public works, March 1964.
- [14] Axt,G.: Voordracht, gehouden tijdens de Jaarvergadering van de vakgroep Wasserchemie 1975 in Bad Kissingen.
- [15] Morgan,P.E.; Clarke,E.F.: Public works, November 1964.
- [16] Hegi,H.R.; Fischer,E.: Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie.
- [17] Wachs,B.: *Muench. Beitr. Abwasser-, Fisch.- Flussbiol.* (1977), **27**, 179-204.
- [18] Subramanian,K.S.; Chakrabarti,C.L.; Sueiras,J.E.; Maines,I.S.: *Anal. Chem.* (1978), **50(3)**, 444-448.
- [19] Towner,J.V.; Campbell,J.A.; Davis,R.D.: *Comm. Eur. Communities, [Rep.] EUR* (1986), *EUR 10361, Process. Use Org. Sludge Liq. Agric. Wastes*, 543-550.
- [20] Van Eiteren,J.T.; Hoegge,J.; Van der Hoek,E.E.; Das,H.A.; De Ligny,C.L.; Agterdenbos,J.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (1991), **154(5)**, 343-355.
- [21] Creed,J.T.; Martin,T.D.; Sivaganesan,M.: *J.-Am. Water Works Assoc.* (1995), **87(2)**, 104-14.
- [22] Piccolino,S.P.: *J. Chem. Educ.* (1983), **60(3)**, 235.
- [23] Uchino,E.; Kosuga,T.; Konishi,S.; Nishimura,M.: *Environ. Sci. Technol.* (1987), **21(9)**, 920-922.
- [24] Hamlin,S.N.: *Water Resour. Bull.* (1989), **25(2)**, 255-262.
- [25] Copeland,D.D.; Facer,M.; Newton,R.; Walker,P.J.: *Analyst (Cambridge, UK)* (1996), **121(2)**, 173-176.
- [26] Bate,L.C.: *Radiochem. Radioanal. Lett.* (1971), **6(3)**, 139-144.
- [27] Zief,M.; Mitchell,J.W.: *Chem. Anal. Series 47:262*. John Wiley and sons.
- [28] Bothner,M.H.; Robertson,D.E.: *Anal. Chim. Acta* (1975), **47**, 592-595.
- [29] Carron,J.; Agemian,H.: *Anal. Chim. Acta* (1977), **92**, 61-70.
- [30] Coyne,R.V.; Collins,J.A.: *Anal. Chem.* (1972), **44(6)**, 11093-1096.
- [31] Christmann,D.R.; Ingle,J.D.: *Anal. Chim. Acta* (1976), **86(1)**, 53-62.
- [32] Feldman,C.: *Anal. Chem.* (1974), **46(11)**, 99-102.
- [33] Koirtyhann,S.E.; Khalil,M.: *Anal. Chem.* (1976), **48**, 136-139.
- [34] Lo,J.M.; Wai,C.M.: *Anal. Chem.* (1975), **47(11)**, 1869-1970.
- [35] El-Awadi,A.A.; Miller,R.B.; Carter,M.J.: *Anal. Chem.* (1976), **48**, 110-116.
- [36] Heiden,R.W.; Aikens,D.A.: *Anal. Chem.* (1983), **55**, 2327-2332.
- [37] Weiss,H.V.; Shipman,W.H.; Guttman,M.A.: *Anal. Chim. Acta* (1976), **81(1)**, 221-227.
- [38] Sprenger,F.J.: Probenentnahme und -sammlung unter besonderer Berücksichtigung der Konservierung. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (1968). ISSN/ISBN 0342-6068.
- [39] Sprenger,F.J.: *Z. Wasser Abwasser Forsch.* (1978), **11(3-4)**, 128-132.
- [40] Wagner,R.; Koenig,R.: *Stuttg. Ber, Abfallwirtsch.* (1977), **8**, 453-472.
- [41] Harmsen,J.; Van Drumpt,H.: Conservering van watermonsters. Rapporten n.s. ICW 6 (1982).
- [42] Ursinus,G.: Invloed bewaar temperatuur op de chemische samenstelling van oppervlaktewatermonsters (1982), ICW Nota 1338.
- [43] Van Egdorn,T.: Conservering van watermonsters voor totaalfosfaat (1981), ICW Nota 1271.
- [44] Rapport ILOW 92-04: Onderzoek naar de conservering bij de BZV-bepaling (1992).







**Bijlage 1**  
**Exemplaar van de enquête**

De enquête bestond uit vier delen, een deel per matrix: afvalwater, oppervlaktewater, zuiveringsslib en waterbodembodem.  
Deze bijlage bevat het deel voor de matrix oppervlaktewater.

**Enquête STOWA-project "Evaluatie conserveringstechnieken"**

**Matrix oppervlaktewater**

Naam bedrijf/instantie: .....  
Ingevuld door: .....  
Tel.nr.: .....

Deze enquête richt zich op de volgende parameters:

- CZV;
- BZV;
- Kjeldahl stikstof;
- totaal fosfaat;
- metalen: Cd,Cr,Cu,Pb,Ni,Zn, As en Hg.

op de matrix: oppervlaktewater.

**DEEL 1** (Deze vragen betreffen alleen de parameter metalen en dient ter completering van de gegevens van de eerder gehouden ILOW-enquête).

Vindt conservering plaats voor metalen?  ja  nee.

Zo ja, gebeurt de conservering conform NEN-EN-ISO 5667-3 (Nederlands voorwoord)?  ja  nee.

De conservering conform NEN-EN-ISO 5667-3 (methode Nederlands voorwoord!!) houdt in:

- alle genoemde metalen (ook kwik): aanzuren tot pH<2 met HNO<sub>3</sub>;
- maximale conserveringstermijn: 1 maand.

Zo nee, op welke wijze wijkt de bij u gehanteerde methode af en is deze afwijking onderbouwd?

.....  
.....  
.....

N.B.: voor laboratoria die niet aan deze enquête hebben deelgenomen, is een formulier tussengevoegd met betrekking tot conservering van makroparameters.



**DEEL 1 tussenformulier**(Deze vragen betreffen de parameters CZV, BZV, Kjeldahl N en totaal P.)

**1. CZV**

Vindt conservering plaats voor CZV?  ja  nee.

Zo ja, gebeurt de conservering conform NEN-EN-ISO 5667-3 (Nederlands voorwoord)?  ja  nee.

De conservering conform NEN-EN-ISO 5667-3 (methode Nederlands voorwoord!!) houdt in:

- aanzuren tot pH<2 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), koel en donker bewaren, max. conserveringstermijn 48 h;
- of: invriezen tot -20 °C, max. conserveringstermijn 1 maand.

Zo nee, op welke wijze wijkt de bij u gehanteerde methode af en is deze afwijking onderbouwd?

.....  
.....  
.....

**2. BZV**

Vindt conservering plaats voor BZV?  ja  nee.

Zo ja, gebeurt de conservering conform NEN-EN-ISO 5667-3 (Nederlands voorwoord)?  ja  nee.

De conservering conform NEN-EN-ISO 5667-3 (methode Nederlands voorwoord!!) houdt in:

- koelen, donker bewaren, max. conserveringstermijn 24 h;
- invriezen, max. conserveringstermijn: 72 h.

Zo nee, op welke wijze wijkt de bij u gehanteerde methode af en is deze afwijking onderbouwd?

.....  
.....  
.....



### 3. Kjeldahl stikstof

Vindt conservering plaats voor Kjeldahl N?  ja  nee.

Zo ja, gebeurt de conservering conform NEN-EN-ISO 5667-3 (Nederlands voorwoord)?  ja  nee.

De conservering conform NEN-EN-ISO 5667-3 (methode Nederlands voorwoord!!) houdt in:

- aanzuren tot  $\text{pH} < 2$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), koel en donker bewaren, max. conserveringstermijn 5 d;
- of: allee koelen, max. conserveringstermijn 48 h;
- of: invriezen tot  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , max. conserveringstermijn 1 maand.

Zo nee, op welke wijze wijkt de bij u gehanteerde methode af en is deze afwijking onderbouwd?

.....  
.....  
.....

### 4. Totaal fosfaat

Vindt conservering plaats voor totaal P?  ja  nee.

Zo ja, gebeurt de conservering conform NEN-EN-ISO 5667-3 (Nederlands voorwoord)?  ja  nee.

De conservering conform NEN-EN-ISO 5667-3 (methode Nederlands voorwoord!!) houdt in:

- koelen, max. conserveringstermijn 24 h;
- aanzuren tot  $\text{pH} < 2$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), max. conserveringstermijn 1 maand.

Zo nee, op welke wijze wijkt de bij u gehanteerde methode af en is deze afwijking onderbouwd?

.....  
.....  
.....



**DEEL 2** (Deze vragen betreffen de locatie waar en het tijdstip waarop de conservering plaatsvindt en heeft betrekking op alle parameters: CZV, BZV, Kjeldahl N, totaal P, en metalen).

*Waar vindt de conservering van monsters plaats?*

- In het laboratorium.
- In het 'veld', direct na of tijdens de monsterneming.

*Als de conservering plaatsvindt in het laboratorium, wanneer vindt deze dan plaats?*

- Altijd direct bij binnenkomst van de monsters.
- Op een vast tijdstip, na binnenkomst van de monsters. Hoe worden de monsters in dit geval tot het tijdstip van conservering bewaard? (temperatuur, licht/donker) .....
- Op een willekeurig tijdstip, na binnenkomst van de monsters. Hoe worden de monsters in dit geval tot het tijdstip van conservering bewaard? (temperatuur, licht/donker).....

*Als de conservering plaatsvindt in het 'veld', wanneer gebeurt deze dan?*

- Pas na afronding van de monsterneming (ook tijdsproportionele bemonstering).
  - Al tijdens de bemonstering (m.n. tijdsproportionele bemonstering). Hoe gebeurt dit?  
.....  
.....  
.....
- Hoe wordt de juistheid van de conservering tijdens de bemonstering gecontroleerd? .....
- .....
- .....

*Wordt bij het transport van monsters naar het laboratorium gebruik gemaakt van gekoeld transport?*

- Nee.
  - Ja, door middel van: .....
- Worden er aan koelmedium/koelbox specificaties verbonden?
- Nee.
  - Ja, hoe luiden deze: .....
- .....

**DEEL 3** (Deze vragen gaan in op een aantal zaken die direct met de conservering te maken hebben)

*Welk verpakkingsmateriaal wordt voor monsters toegepast? A.u.b. per parameter apart opgeven het soort materiaal en de kleur van het materiaal:*

- CZV: .....
- BZV: .....
- Kjeldahl stikstof: .....
- totaal fosfaat: .....
- metalen (excl. kwik): .....
- kwik: .....
- .....

*Hoe zijn de opslagcondities van monsters van binnenkomst tot het tijdstip van einde bewaartermijn? (temperatuur, licht/donker) .....*

.....



**DEEL 4** (Deze vragen hebben betrekking op de maximale conserveringstermijn en de onderbouwing van de conservering)  
Wat is de maximale conserveringstermijn voor de verschillende parameters, die voor de geconserveerde monsters wordt gehanteerd?

- CZV: .....
- BZV: .....
- Kjeldahl stikstof: .....
- totaal fosfaat: .....
- metalen (excl. kwik): .....
- kwik: .....
- .....

Wat is de onderbouwing van deze maximale conserveringstermijn?

- NEN-EN-ISO 5667-3.
- Intern onderzoek. Kan t.b.v. het studieproject over deze gegevens worden beschikt?
  - Ja.
  - Nee.
- Anders, nl. ....

Is er ervaring met betrekking tot verschil in maximale conserveringstermijnen voor de matrix oppervlaktewater?

- Nee.
- Ja, nl. ....

**DEEL 5** (Laatste vraag)

Is er informatie of zijn er onderzoeksresultaten die waardevol kunnen zijn voor het studieproject?

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

Heeft u nog opmerkingen naar aanleiding van de enquête of met betrekking tot het project?

.....  
.....  
.....  
.....  
.....



**Bijlage 2**  
**Resultaten Conserveringsonderzoek Zuiveringschap Limburg**



Bijlage 2  
 Resultaten zware metalen lange-termijnopslag  
 (Onderzoek Zuiveringsschap Limburg)

		Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	Hg	Gemiddelde
monster		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	over alle metalen
1	begin	<0.005	0,80	0,75	1,4	31	7,0	128	
	na opslag	<0.005	0,86	0,78	1,5	31	6,6	96	
	verschil		7,5%	4,0%	7,1%	0,0%	-5,7%	-25%	-2,0%
3	begin	<0.005	0,55	0,62	0,30	17	3,7	5,6	
	na opslag	<0.005	0,54	0,48	0,35	18	3,1	3,6	
	verschil		-1,8%	-23%	17%	5,9%	-16%	-36%	-9,0%
11	begin	<0.005	0,25	0,54	0,34	19	2,0	8,0	
	na opslag	<0.005	0,24	0,41	0,42	17	1,6	6,9	
	verschil		-4,0%	-24%	24%	-10,5%	-20%	-14%	-8,1%
12	begin	<0.005	2,8	10	4,8	4,6	20	34	
	na opslag	<0.005	3,2	12	5,4	5,1	23	38	
	verschil		14%	20%	13%	11%	15%	12%	14%
			4,0%	-5,7%	15,0%	1,6%	-6,7%	-15,7%	-1,3%
5	begin	<0.005	0,12	0,30	0,74	0,18	4,6	1,3	
	na opslag	<0.005	0,14	0,33	0,36	<0.1	1,5	2,5	
	verschil		17%	10,0%	-51%		-67%	92%	0,0%
10	begin	<0.005	0,74	0,37	0,44	1,3	1,8	1,8	
	na opslag	<0.005	0,69	0,39	0,48	1,2	1,7	1,9	
	verschil		-6,8%	5,4%	9,1%	-7,7%	-5,6%	5,6%	0,0%
8	begin	<0.005	0,09	0,19	<0.05	2,2	0,84	2,8	
	na opslag	<0.005	0,085	0,17	0,071	2,0	0,70	2,6	
	verschil		-5,6%	-10,5%		-9,1%	-17%	-7,1%	-9,8%
			1,5%	1,6%	-21,1%	-8,4%	-29,9%	30,2%	-3,2%
4	begin	<0.005	0,050	0,18	0,072	0,15	0,75	1,3	
	na opslag	<0.005	0,070	0,20	0,17	<0.1	0,84	0,9	
	verschil		40%	11%	136%		12%	-31%	34%
6	begin	<0.005	0,30	0,30	<0.05	0,36	0,74	3,4	
	na opslag	<0.005	0,30	0,32	0,066	0,25	0,68	3,5	
	verschil		0,0%	6,7%		-31%	-8,1%	2,9%	-5,8%
7	begin	<0.005	<0.05	0,18	<0.05	0,25	0,68	0,6	
	na opslag	<0.005	<0.05	0,18	0,10	0,17	0,54	0,8	
	verschil			0,0%		-32%	-21%	33%	-4,8%
9	begin	<0.005	0,10	0,24	<0.05	0,53	0,79	7,4	
	na opslag	<0.005	0,09	0,22	0,061	0,44	0,64	6,3	
	verschil		-10,0%	-8,3%		-17%	-19%	-15%	-14%
			10,0%	2,4%	136,1%	-26,5%	-8,9%	-2,3%	2,3%
2	begin	<0.005	0,092	0,10	0,098	0,13	0,93	0,4	
	na opslag	<0.005	0,050	0,14	0,17	<0.1	0,67	4,2	
	verschil								
Gem. over alle monsters			5,0%	-0,8%	22%	-10,0%	-14%	1,7%	

Gemiddelde van de individuele metalen 0,7%

-0,5%  
 Gemiddelde van de individuele monsters

### Bijlage 3

## Resultaten Conserveringsonderzoek Alcontrol Biochem Laboratoria

### Verklaring van de gebruikte afkortingen:

n.g.: niet gemeten  
U: uitbijter



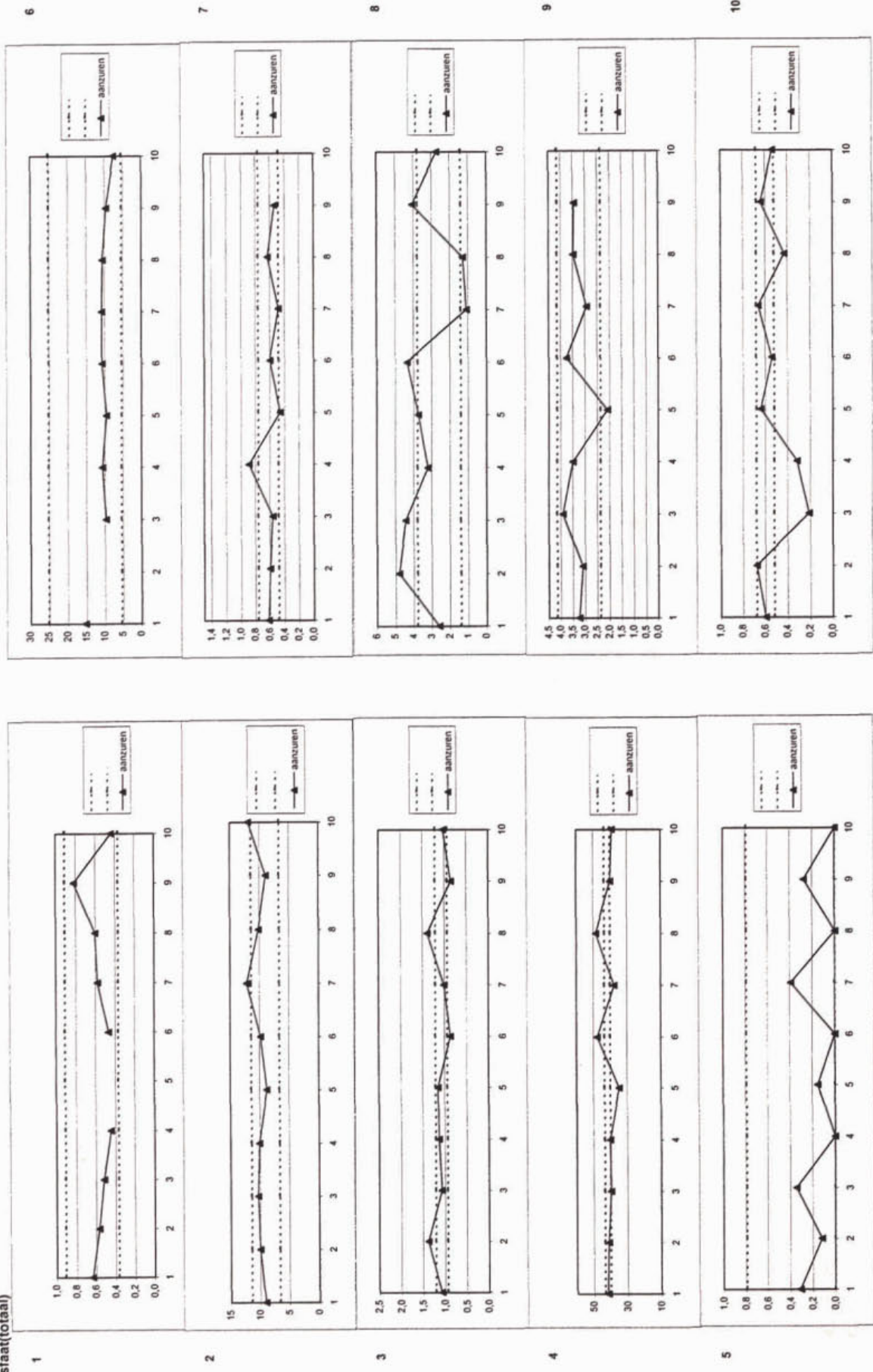
**Bijlage 3-1**  
**Resultaten fosfaat(totaal)**

**A: meetresultaten**

Beginsituatie		alle waarden in mgP/l											
monster	1	2	3	4	5	6	7	8	9	gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.
1	0,61	0,72	0,78	0,62	0,52	0,55	0,52	0,70	0,73	0,64	15%	0,37	0,91
2	7,67	8,40	7,95	9,64	9,06	9,56	9,46	9,49	10,3	9,05	9,5%	6,64	11,47
3	1,07	0,99	1,07	1,05	1,13	1,05	1,13	1,05	1,13	1,07	4,4%	0,94	1,21
4	40,8	42,1	41,3	42,3	42,6	41,9	42,4	41,6	41,3	41,8	1,4%	40,13	43,49
5	U	0,30	0,20	0,19	0,20	0,18	0,25	0,55	0,61	0,31	55%	0	0,79
6	18,5	13,7	16,7	17,4	20,0	17,8	10,9	11,4	11,2	15,3	23%	5,44	25,13
7	0,60	0,68	0,64	0,55	0,55	0,59	0,63	0,69	0,64	0,62	8,2%	0,48	0,76
8	2,77	3,02	2,86	3,17	2,50	U	2,40	2,05	2,04	2,60	16%	1,41	3,79
9	3,41	2,69	3,35	3,43	3,14	3,81	3,36	3,14	2,97	3,26	9,8%	2,36	4,15
10	0,60	0,58	0,57	0,59	0,57	0,60	0,64	0,63	0,62	0,60	4,5%	0,52	0,68

Conserveringsonderzoek		alle waarden in mgP/l								tijd in dagen--->		RSDR %
monster	begin	1	4	6	8	14	28	56	112	224		
1	0,64	0,57	0,52	0,45		0,47	0,58	0,61	0,82	0,44	21%	
2	9,05	10,0	10,3	10,1	8,76	9,81	12,2	10,2	8,88	11,9	11%	
3	1,07	1,38	1,07	1,13	1,15	0,87	1,01	1,39	0,85	1,03	17%	
4	41,8	41,3	39,8	40,2	34,8	47,6	37,6	48,5	39,9	38,9	10,2%	
5	0,31	0,12	0,34	<0,1	0,15	<0,1	0,39	<0,1	0,27	<0,1	40%	
6	15,3		9,66	10,7	9,63	10,8	10,8	10,6	9,66	7,62	19%	
7	0,62	0,60	0,56	0,89	0,46	0,60	0,48	0,63	0,54		21%	
8	2,60	4,81	4,44	3,21	3,73	4,37	1,10	1,29	4,07	2,72	40%	
9	3,26	3,11	3,91	3,50	2,09	3,75	2,93	3,48	3,45		16%	
10	0,60	0,68	0,21	0,32	0,64	0,54	0,66	0,43	0,64	0,53	30%	

B: grafieken  
fosfaat(totaal)



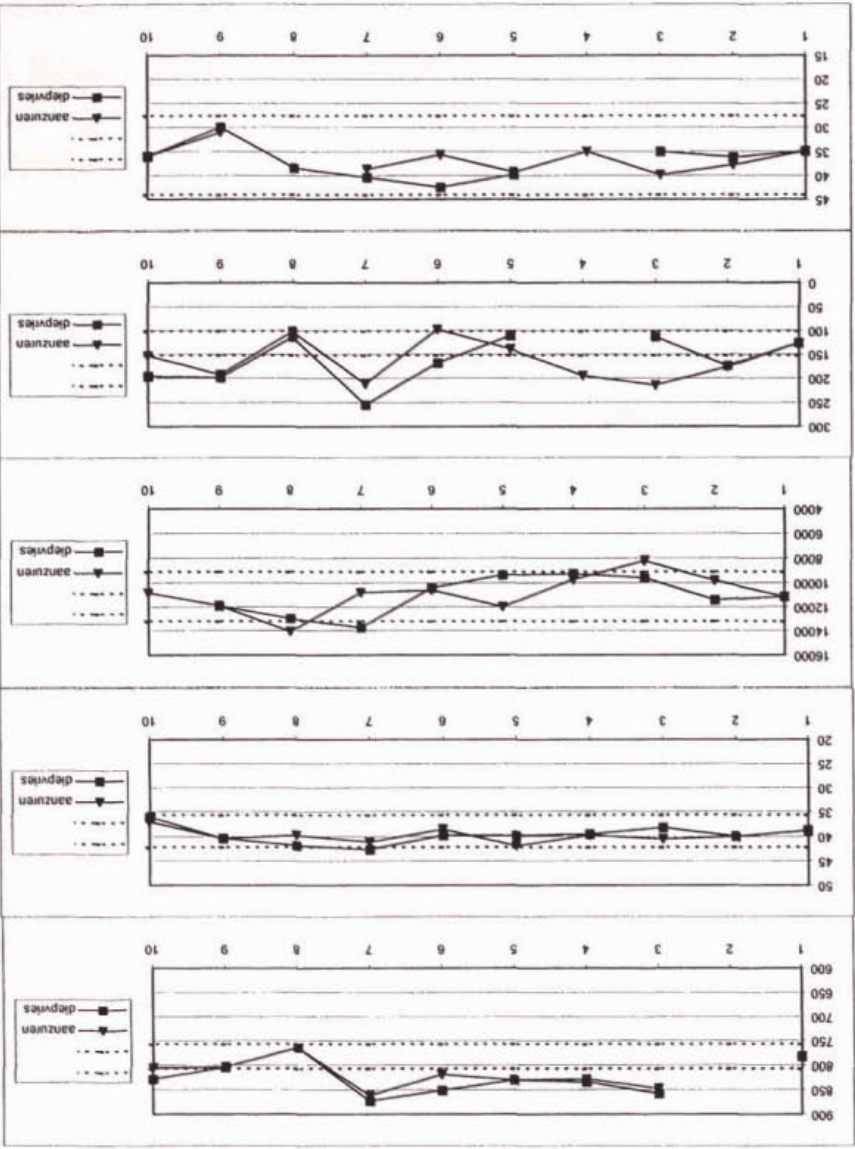
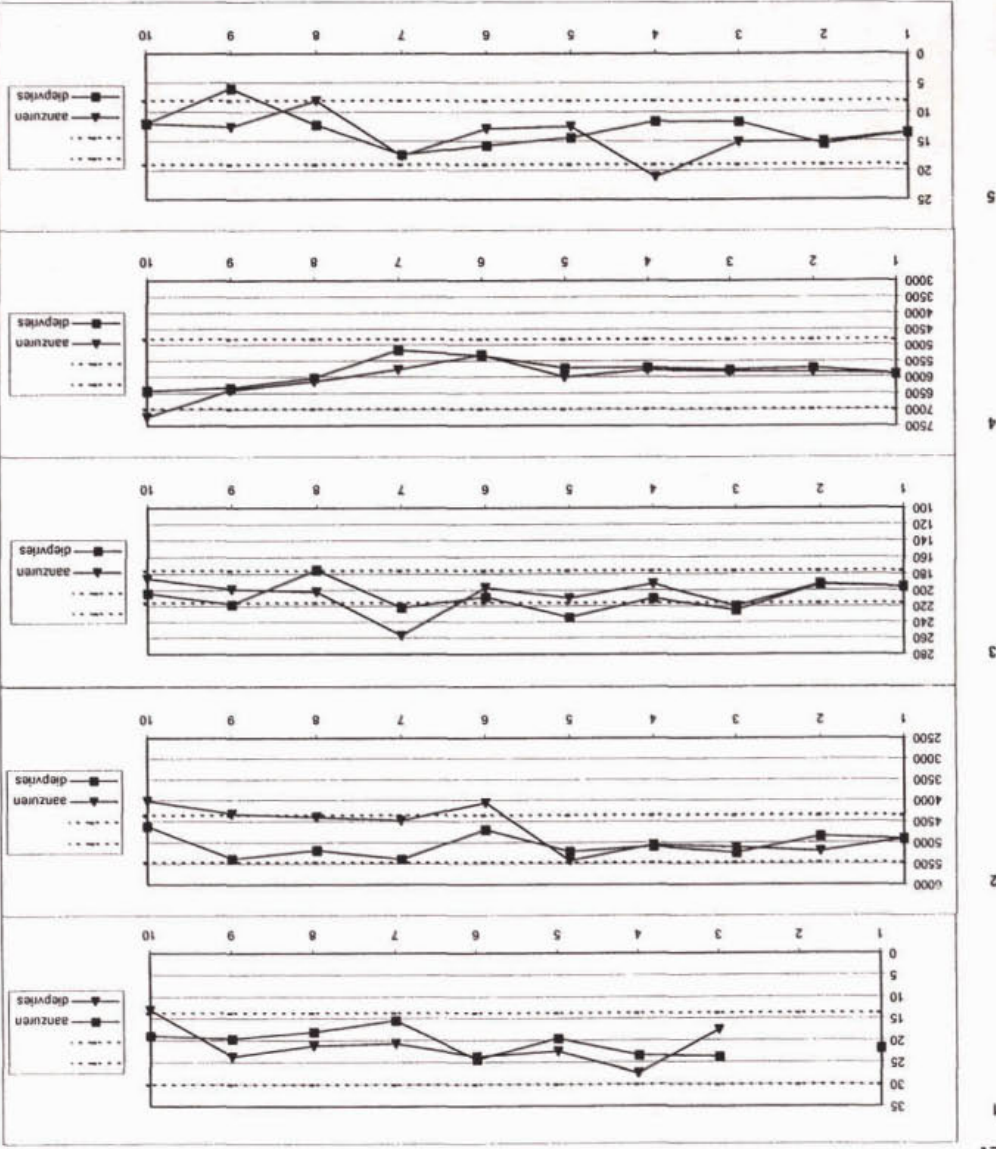


## Bijlage 3-2 Resultaten CZV

### A: meetresultaten

Beginsituatie		alle waarden in mg/l										gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.
monster		1	2	3	4	5	6	7	8	9					
1		18	20	21	21	25	26	22	20	26	21,9	13%	13,7	30,1	
2		4960	4790	4750	5110	4930	5290	4960	4730	4670	4910	4,1%	4350	5470	
3		193	190	205	190	200	191	191	193	209	196	3,6%	176	216	
4		5332	6525	U	5780	5939	6247	5467	5924	6018	5904	6,6%	4819	6989	
5		14	13	12	17	14	12	12	12	16	13,5	14%	8,1	19,0	
6		788	783	795	778	792	776	782	780	765	782	1,2%	757	807	
7		38	37	39	41	38	39	40	39	38	38,8	3,0%	35,6	42,1	
8		U	11230	12671	10576	10791	11714	10882	10424	10912	11150	6,6%	9100	13200	
9		135	123	128	124	140	129	110	U	121	126	7,2%	101	152	
10		33	36	41	35	39	35	32	U	36	35,8	8,2%	27,6	44,1	

Conserveringsonderzoek		alle waarden in mg/l										RSDR %
monster	begin	1	4	6	8	14	28	56	112	224		
1 zuur	22		24	23	20	24	16	18	20	19	14%	
1 diepvr.	22		18	28	23	24	21	21	24	13	19%	
2 zuur	4910	5200	5111	5054	5422	4063	4477	4402	4326	4017	11%	
2 diepvr.	4910	4850	5240	5092	5214	4697	5389	5181	5377	4616	5,4%	
3 zuur	196	192	220	192	210	197	257	202	199	186	10,1%	
3 diepvr.	196	193	225	210	234	209	222	175	218	204	8,4%	
4 zuur	5904	5845	5834	5790	6011	5314	5780	6150	6414	7230	8,4%	
4 diepvr.	5904	5722	5784	5710	5725	5335	5170	6040	6341	6434	6,8%	
5 zuur	14	15	15	21	13	13	18	8	13	12	25%	
5 diepvr.	14	16	12	12	14	16	17	12	6	12	24%	
6 zuur	782		847	828	830	819	862	765	804	806	3,7%	
6 diepvr.	782		858	834	830	851	873	764	804	829	4,3%	
7 zuur	39	40	41	40	42	39	41	40	40	37	3,5%	
7 diepvr.	39	40	38	40	40	40	43	42	40	36	4,6%	
8 zuur	11150	9795	8218	9720	11987	10600	10800	14068	11898	10839	14%	
8 diepvr.	11150	11400	9580	9241	9358	10400	13724	12962	11923		14%	
9 zuur	126	177	215	195	139	97	212	102	193	153	27%	
9 diepvr.	126	174	113		111	168	255	114	199	196	31%	
10 zuur	35	38	40	35	39	36	39		31	36	7,6%	
10 diepvr.	35	36	35		40	43	40	38	30	36	10,0%	



5

4

3

2

1

10

9

8

7

6



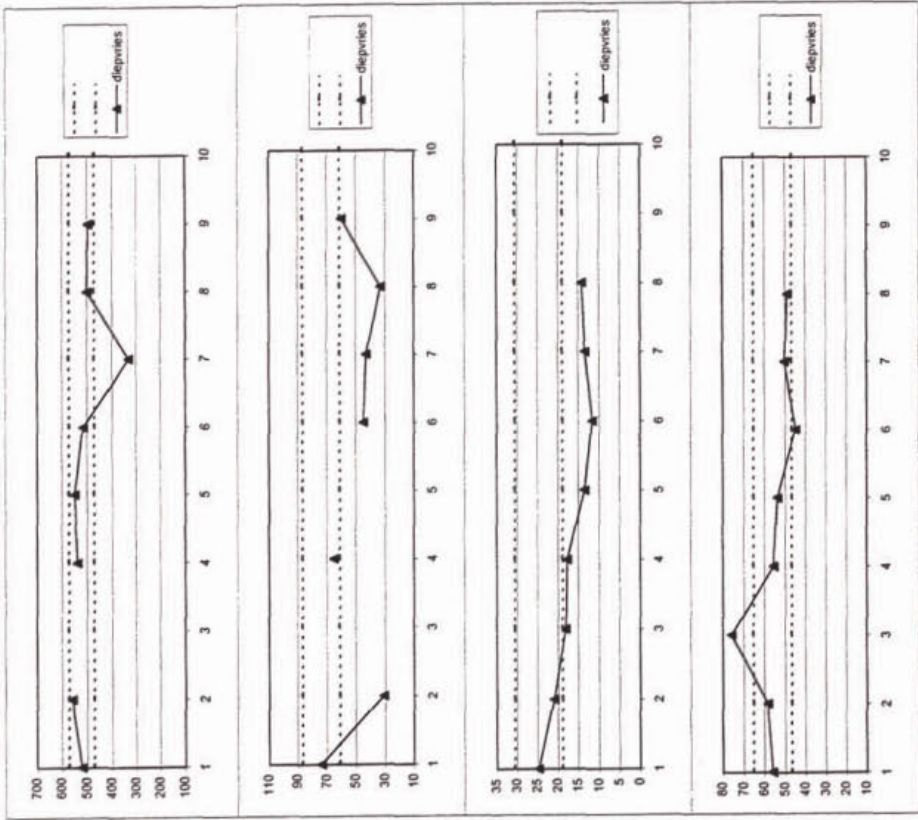
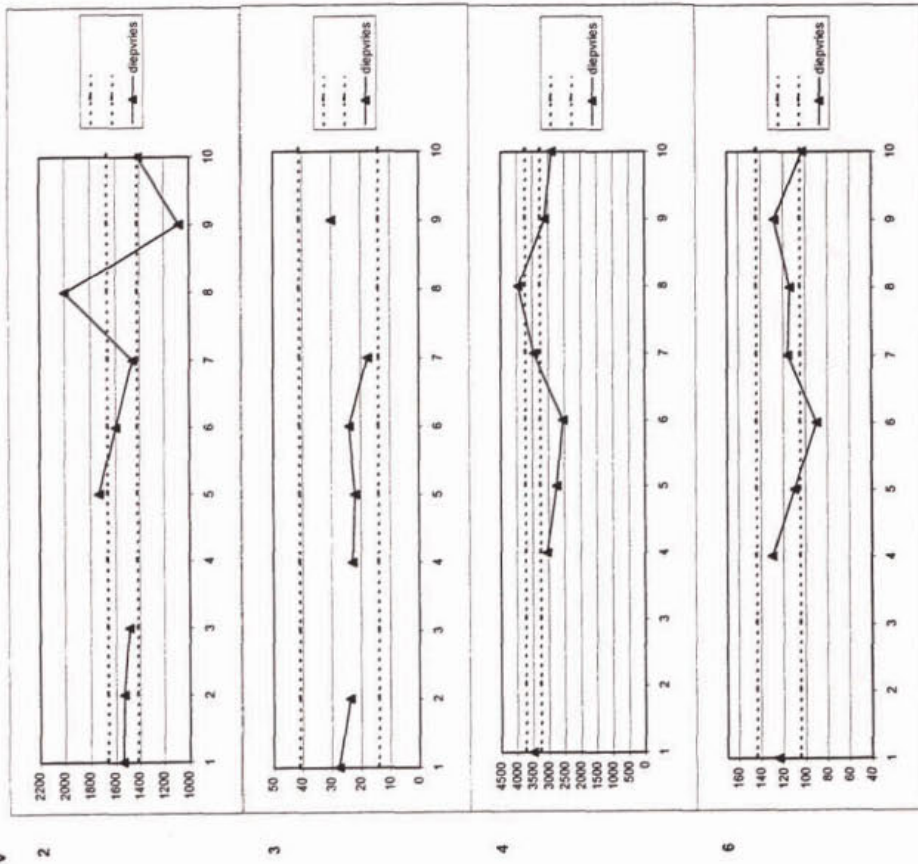
**Bijlage 3-3**  
**Resultaten BZV**

**A: meetresultaten**

Beginsituatie											alle waarden in mg/l			
monster	1	2	3	4	5	6	7	8	9	gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.	
1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5					
2	1596	1564	1535	1628	1514	1508	1511	1511	1517	1543	2,8%	1420	1665	
3	34	33	30	31	28	23	24	24	22	27,6	17%	14	41	
4	U	3600	3450	3398	3585	3392	3480	3573	3450	3491	2,4%	3256	3726	
5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5					
6	126	129	123	137	121	122	111	127	124	124	5,6%	105	144	
7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5					
8	500	500	540	515	510	U	530	545	535	522	3,4%	472	572	
9	77	78	79	75	74	65	74	74	68	74	6,2%	61	87	
10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5					
11	29	25	24	22	27	26	23	24	24	24,7	7,9%	19	30	
12	62	58	57	53	54	55	56	59	52	56,2	5,5%	48	65	

Conserveringsonderzoek											alle waarden in mg/l		tijd in dagen-->	
monster	begin	1	4	6	8	14	28	56	112	224	RSDR %			
1	<5		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		-			
2	1543	1533	1490		1732	1600	1460	2000	1080	1411	16%			
3	28	24		23	22	24	18		30		17%			
4	3491			3058	2752	2555	3458	3948	3107	2897	14%			
5	<5	<5	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
6	124			130	110	90	116	114	128	103	12%			
7	<5	<5	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
8	522	560		540	550	517	332	500	497		14%			
9	74	31		65		45	43	33	60		33%			
10	<5	<5	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
monster	begin	1	6	8	13	20	27	34	tijd in dagen ---->					
11	25	21	18	18	14	12	13	14			26%			
12	56	58	76	56	54	45	50	49			17%			

B: grafieken  
BZV





## Bijlage 3-4

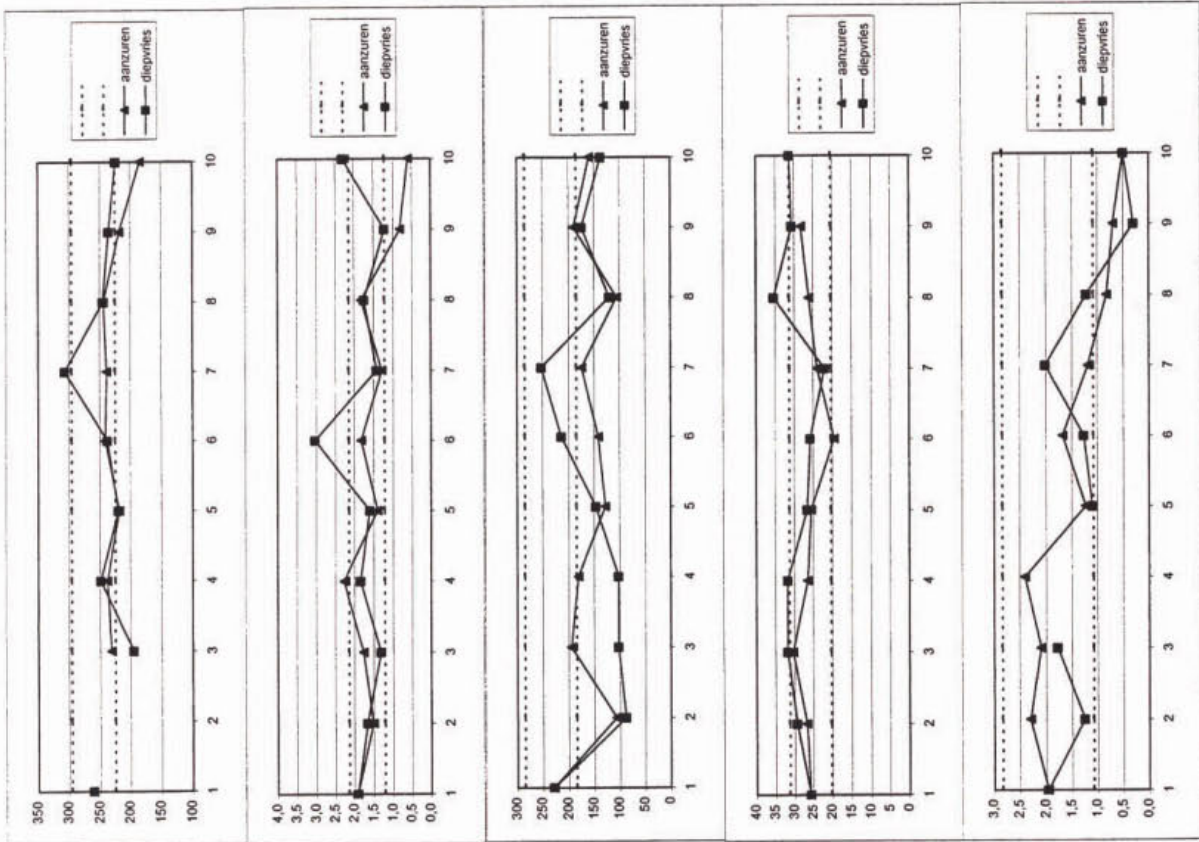
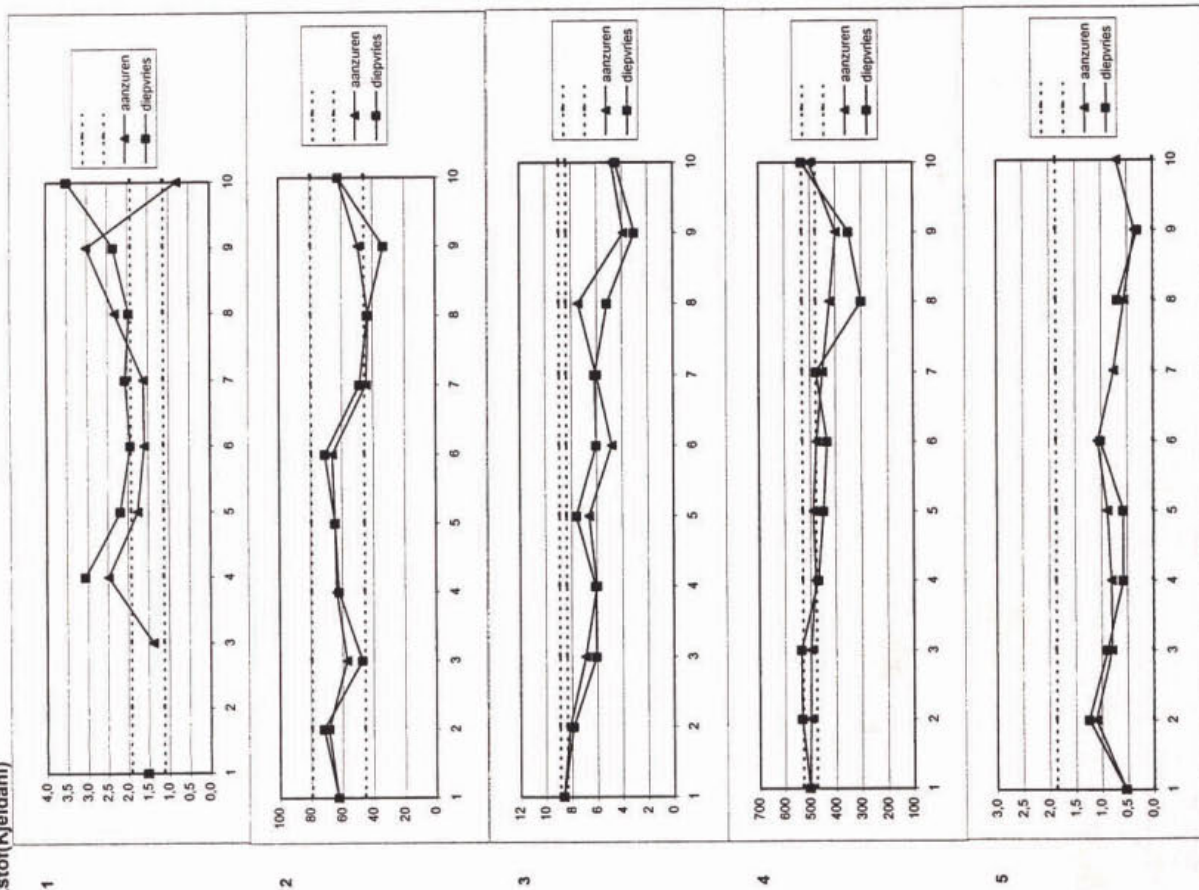
### Resultaten stikstof(Kjeldahl)

#### A: meetresultaten

Beginsituatie		alle waarden in mg/l										gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.
monster		1	2	3	4	5	6	7	8	9					
1		1,5	1,4	1,8	1,7	1,6	1,5	1,5	1,3	1,5	1,52	9,4%	1,12	1,92	
2		54	56	56	63	64	68	70	65	69	62,6	9,8%	45,5	79,6	
3		8,7	8,6	8,8	8,6	8,8	8,7	8,7	8,5	8,8	8,66	1,2%	8,4	8,95	
4		484	509	498	500	508	516	512	500	510	504	1,9%	477	531	
5		U	0,42	0,11	0,13	0,32	0,26	0,58	1,2	1,3	0,54	87%	0	1,87	
6		265	250	258	250	263	290	264	257	248	261	4,9%	225	296	
7		1,6	1,8	U	1,5	1,7	1,6	1,9	U	1,5	1,68	10%	1,22	2,14	
8		259	U	230	219	250	214	249	245	214	235	7,6%	185	285	
9		27	22	27	28	26	27	27	25	24	25,8	7,6%	20,3	31,3	
10		2,5	2,0	2,3	1,7	1,6	1,8	1,8	1,8	2,3	1,96	16%	1,08	2,84	

Conserveringsonderzoek		alle waarden in mg/l										RSDR %
monster	begin	1	4	6	8	14	28	56	112	224	tijd in dagen-->	
1 zuur	1,5		1,4	2,5	1,8	1,6	1,6	2,3	3,0	0,80	36%	
1 diepvr.	1,5			3,1	2,2	1,9	2,1	2,0	2,4	3,5	28%	
2 zuur	63	69	57	64	65	66	44	43	49	63	16%	
2 diepvr.	63	72	47	62	65	71	48	43	33	62	23%	
3 zuur	8,7	8,2	6,9	6,0	6,6	4,8	6,0	7,5	3,9	4,8	24%	
3 diepvr.	8,7	7,9	6,1	6,1	7,6	6,1	6,2	5,2	3,0	4,5	27%	
4 zuur	504	501	499	479	488	475	451	422	399	502	7,8%	
4 diepvr.	504	535	537	470	449	434	476	300	349	532	17%	
5 zuur	0,54	1,1	0,80	0,81	0,89	1,07	0,76	0,56	0,36	0,70	31%	
5 diepvr.	0,54	1,3	0,89	0,58	0,58	1,02		0,69	0,30		41%	
6 zuur	261		231	238	218	241	239	244	218	184	9,5%	
6 diepvr.	261		195	249	220	238	307	245	236	224	13%	
7 zuur	1,9	1,5	1,8	2,3	1,4	1,8	1,3	1,8	0,81	0,60	34%	
7 diepvr.	1,9	1,7	1,3	1,8	1,6	3,0	1,4	1,7	1,2	2,3	29%	
8 zuur	229	107	195	181	128	142	174	106	190	159	25%	
8 diepvr.	229	88	103	103	147	214	253	120	174	137	37%	
9 zuur	26	27	30	27	26	20	24	26	28		12%	
9 diepvr.	26	29	32	32	27	26	22	35	31	31	14%	
10 zuur	2,0	2,3	2,1	2,4	1,2	1,7	1,2	0,82	0,70	0,50	47%	
10 diepvr.	2,0	1,3	1,8		1,1	1,3	2,0	1,2	0,30	0,50	47%	

B: grafieken stikstof(Kjeldahl)





**Bijlage 3-5**  
**Resultaten arseen**

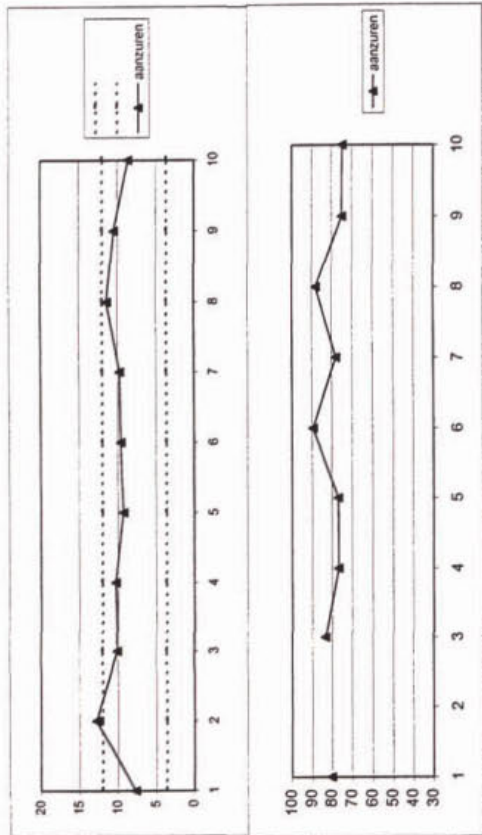
**A: meetresultaten**

Beginsituatie		alle waarden in $\mu\text{g/l}$										gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.
monster		1	2	3	4	5	6	7	8	9					
5			5,7	<5	<5	<5	5,2	5,5	<5						
7		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5					
9		6,4	5,9	7,2	10,5	6,4	9,2	8,0	8,0	7,6	7,7	19%	3,6	12	
9,spike		79,4	81,2	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	80,3				
10		<5	<5	<5	<5	5,0	<5	<5	<5	<5					
1A		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5					
2A		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5					
14		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5					

Conserveringsonderzoek		alle waarden in $\mu\text{g/l}$										RSDR %
monster	begin	1	4	6	8	14	28	56	112	224	tijd in dagen--->	
5		<5	<5	<5	<5	<5	5,4	<5	<5	<5	<5	
7		<5	<5	<5	<5	<5	5,0	<5	<5	<5	<5	
9		7,7	13	10,1	10,3	9,3	9,6	9,8	11	10,5	8,6	14%
9,spike		80,3		83,4	76,7	77,0	89,5	78,0	88,0	75,1	74,8	6,8%
10		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
1A		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
2A		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
monster	begin	7,0	14,0	21,0	26,0	33,0	48,0	62,0	tijd in dagen--->			
14		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5			

B: grafieken  
arsen

9



9.spike

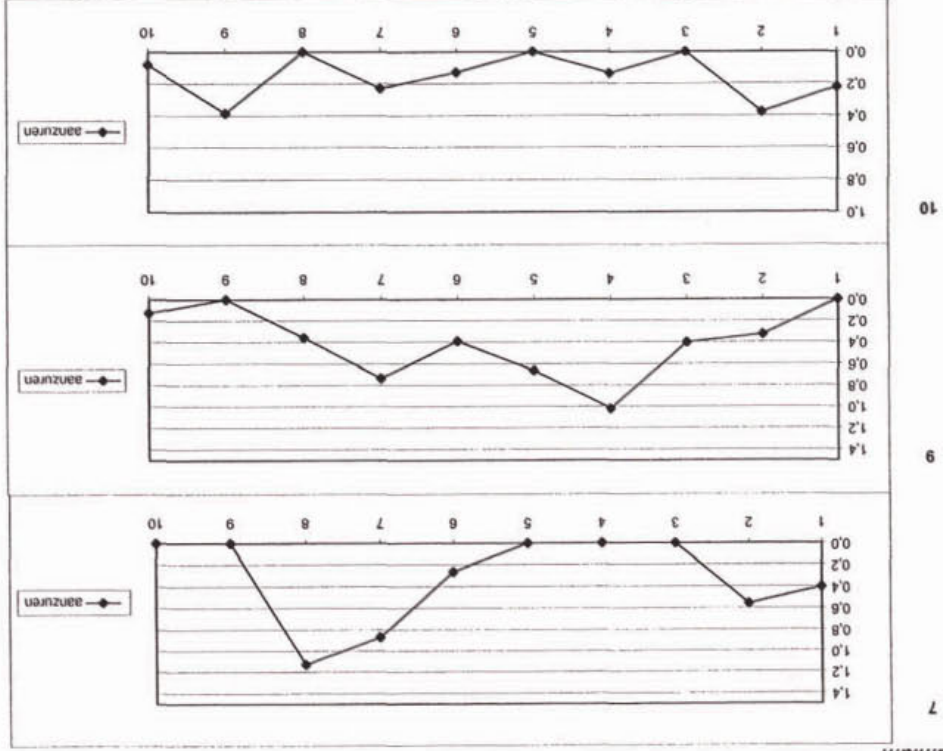


## Bijlage 3-6 Resultaten cadmium

### A: meetresultaten

Beginsituatie		alle waarden in µg/l										gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.
monster		1	2	3	4	5	6	7	8	9					
5		0,21	0,18	<0.08	0,13	<0.08	<0.08	0,10	<0.08	0,23					
7		0,40	0,37	0,33	<0.08	0,51	0,32	0,20	0,30	0,36	0,35	26%	0,10	0,60	
9		<0.08	<0.08	<0.08	0,57	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08					
10		0,08	0,17	<0.08	<0.08	0,23	<0.08	0,41	0,23	<0.08					
1A		4,3	3,9	4,5	4,7	4,4	4,7	4,3	4,6	4,4	4,41	5,6%	3,72	5,10	
2A		6079		5954	5885	5876	5617	6019	5958	6144	5942	2,7%	5494	6389	
14		<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08					

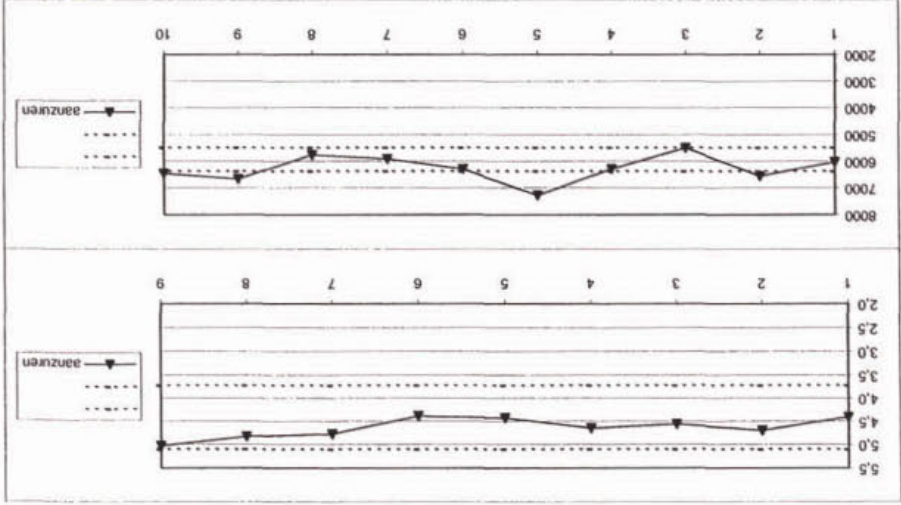
Conserveringsonderzoek		alle waarden in µg/l										RSDR %
monster	begin	1	4	6	8	14	28	56	112	224		
5		0,15	0,34	0,09	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	0,20	<0.08	0,14	
7		0,41	0,56	<0.08	<0.08	<0.08	0,27	0,87	1,13	<0.08	<0.08	54%
9		<0.08	0,33	0,40	1,02	0,66	0,39	0,73	0,36	<0.08	0,13	56%
10		0,22	0,38	<0.08	0,13	<0.08	0,13	0,23	<0.08	0,38	0,08	
1A		4,4	4,7	4,6	4,7	4,4	4,4	4,8	4,8	5,0		4,7%
2A		6043	6570	5497	6308	7279	6297	5918	5770	6679	6468	8,1%
monster	begin	7	14	21	26	33	48	62	tijd in dagen --->			
14		<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08			



10

9

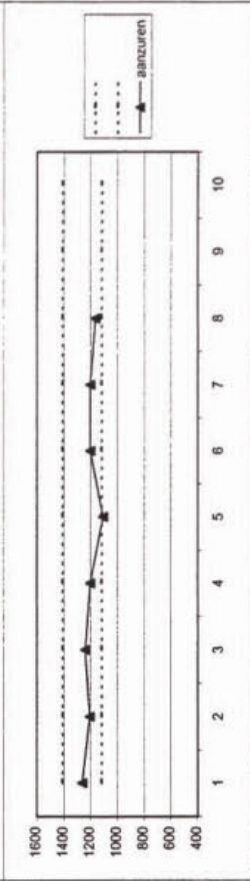
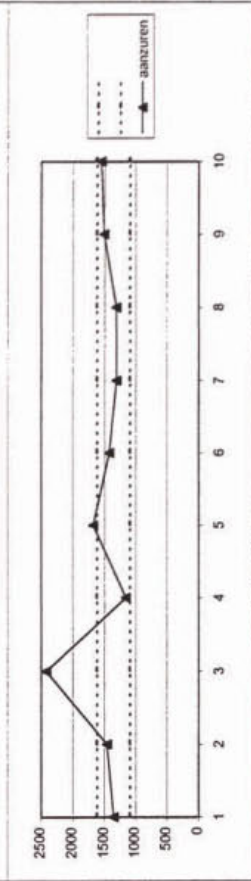
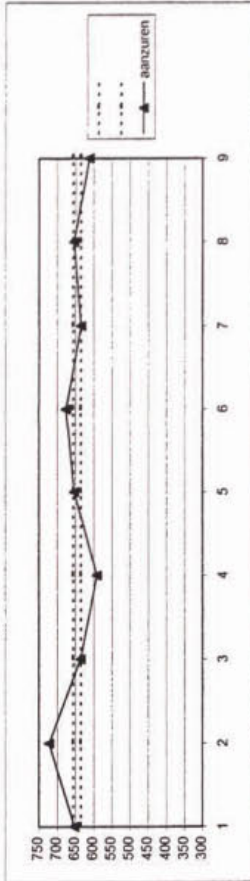
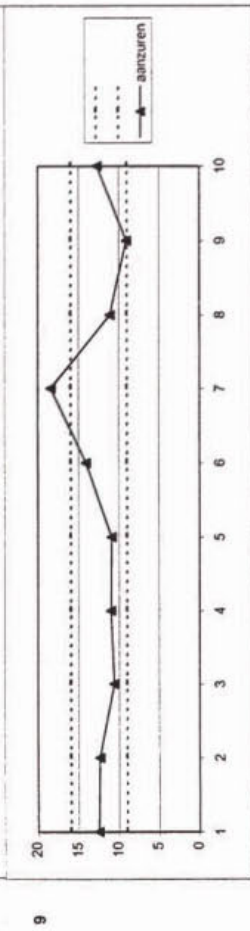
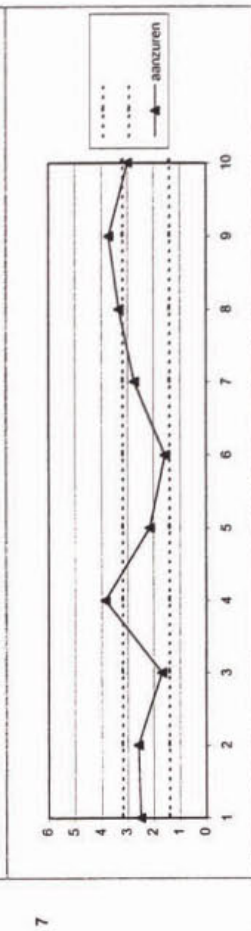
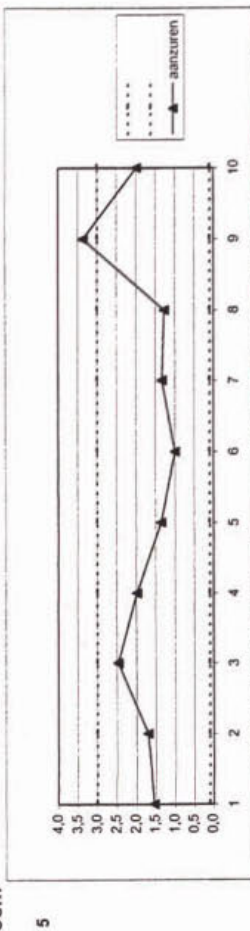
7







B: grafieken  
chromium





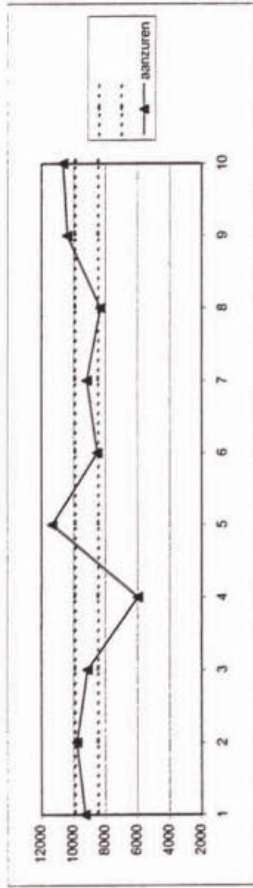
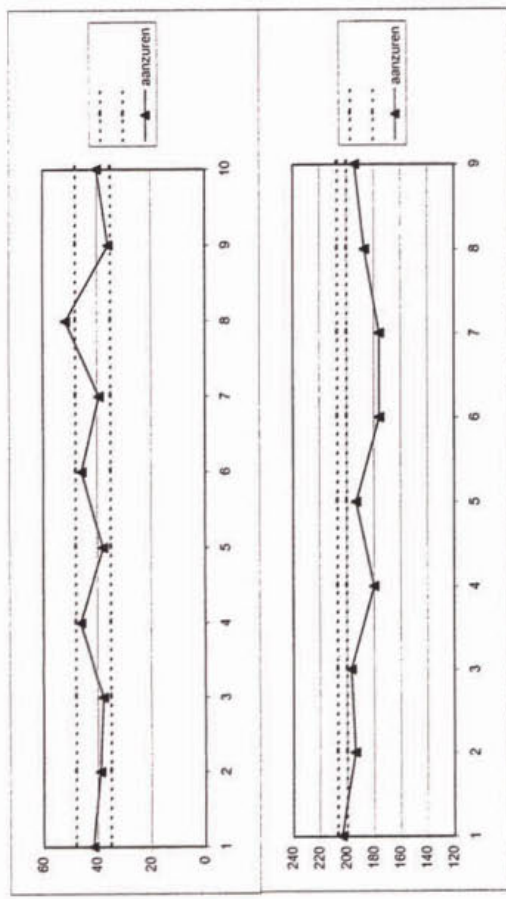
**Bijlage 3-8**  
**Resultaten koper**

**A: meetresultaten**

Beginsituatie		alle waarden in $\mu\text{g/l}$										gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.
monster		1	2	3	4	5	6	7	8	9					
5		7,1	6,2	U	5,4	<5	<5	<5	<5	U					
7		<5	<5	<5	U	<5	<5	<5	5,0	<5					
9		44,8	38,8	40,7	42,3	39,9	44,5	38,8	42,2	42,1	41,6	5,3%	35	48	
10		<5	7,3	5,9	10,9	<5	6,5	8,5	<5	5,1					
1A		205	203	205	205	205	202	202	204	204	204	0,6%	200	207	
2A		9174	U	9210	9007	8923	8866	9521	9160	9569	9179	2,8%	8458	9899	
14		6,7	<5	7,9	<5	<5	10,4	U	<5	5,1					

Conserveringsonderzoek		alle waarden in $\mu\text{g/l}$										RSDR %
monster	begin	1	4	6	8	14	28	56	112	224		
5		6,5	7,4	<5	<5	6,1	10,4	7,1	9,3			
7		14,1	5,5	8,1	8,1	8,8	19,0	16,3	7,9	<5		
9		41,6	39,0	37,9	46,2	37,8	45,8	39,3	51,7	35,8	12%	
10		6,7	6,4	<5	5,0	7,0	<5	11,3	10,9	5,1		
1A		204	194	197	180	193	176	176	187	194	5,2%	
2A		9199	9790	9138	5968	11340	8519	9176	8317	10392	16%	
monster	begin	7	14	21	26	33	38	62	tijd in dagen ---->			
14		5,8	7,7	6,5	7,7	8,1	<5	10,2	5,7			

B: grafieken koper



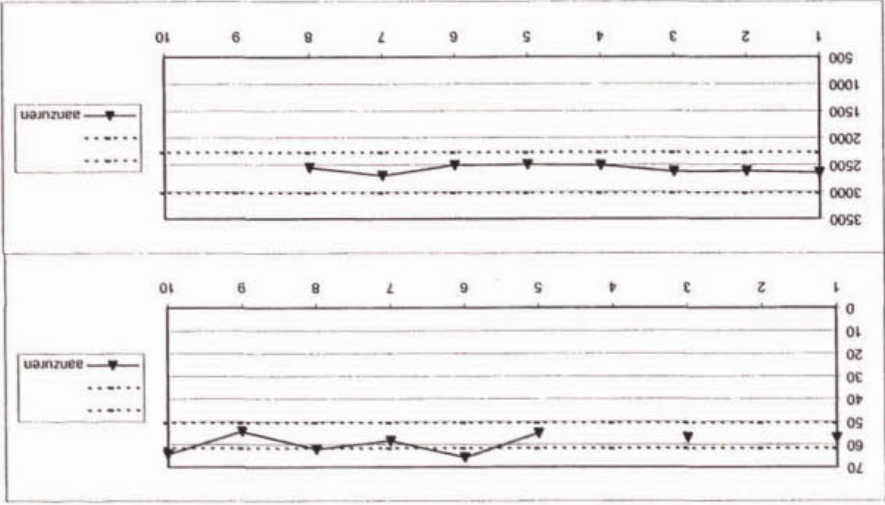
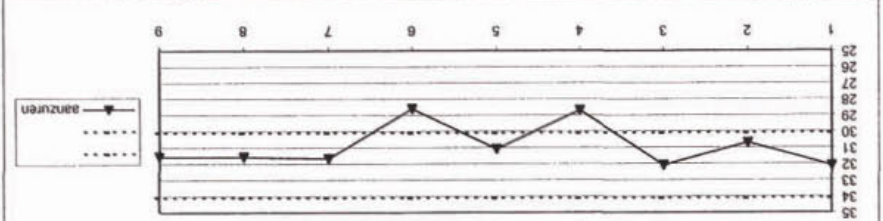
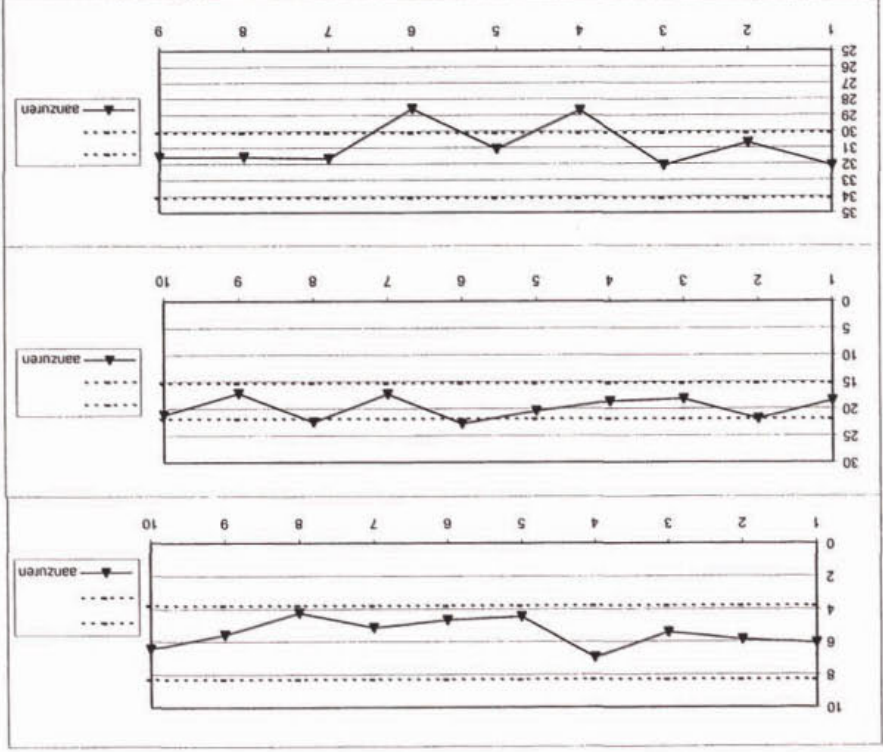


Bijlage 3-9  
Resultaten lood

A: meetresultaten

Begituatie	alle waarden in µg/l												
monster	1	2	3	4	5	6	7	8	9	gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.
5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	U				
7	5,7	6,5	5,3	7,7	5,7	5,4	6,7	6,2	6,1	13%	3,8	8,3	
9	19,3	18,1	18,0	18,9	16,4	19,0	18,8	20,7	18,1	18,6	6,3%	15	22
10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5				
1A	32,7	31,7	32,1	33,4	31,2	32,2	32,1	32,5	32,1	2,2%	30,1	34,1	
2A	57,1	58,3	57,2	56,9	55,2	54,2	57,2	U	56,0	3,6%	50,4	61,6	
14	2873	2428	2527	2744	2687	2680	2530	2681	2677	2647	5,0%	2275	3020

Conserveringsonderzoek												
monster	begin	1	4	6	8	14	28	56	112	224	RSDR %	
5	<5	5,1	<5	5,4	<5	<5	<5	<5	<5	5,9		
7	6,1	5,9	5,4	7,0	4,5	4,7	5,2	4,3	5,6	6,4	16%	
9	18,6	21,9	18,2	18,7	20,5	22,8	17,3	22,5	17,2	21,2	10,8%	
10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		
1A	32,1	30,7	32,1	28,7	31,1	28,6	31,7	31,6	31,6	64,3	4,4%	
2A	57,1	57,0			55,0	65,7	58,4	62,1	54,3	64,3	7,2%	
monster	begin	7,0	14,0	21,0	26,0	33,0	48	62,0	tijd in dagen--->			
14	2647	2616	2627	2507	2500	2509	2700	2550			2,9%	





**Bijlage 3-10**  
**Resultaten nikkel**

**A: meetresultaten**

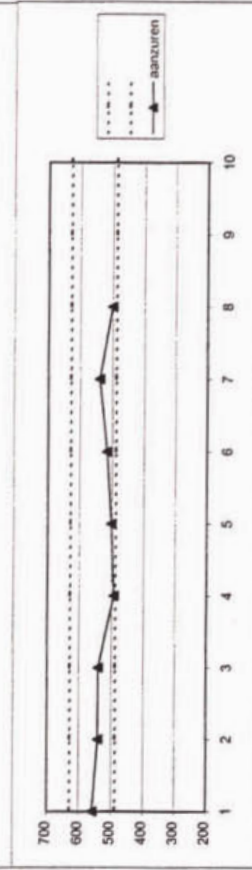
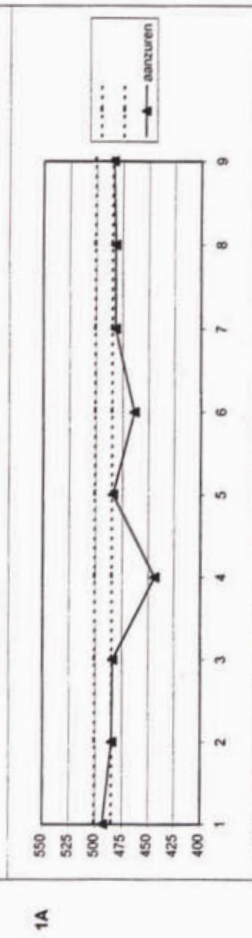
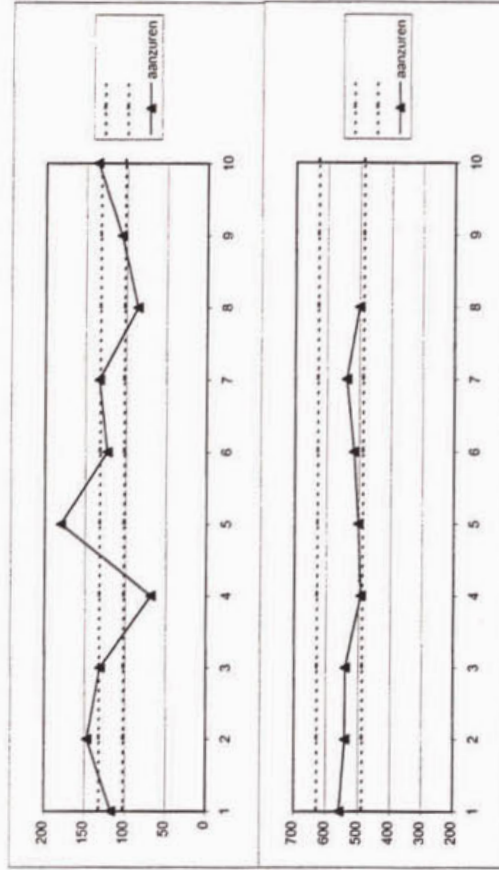
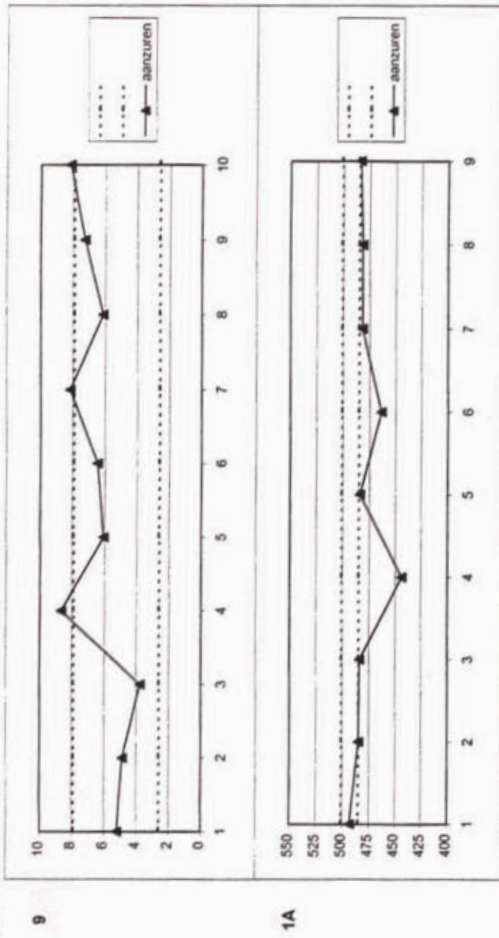
Beginsituatie alle waarden in µg/l

monster	1	2	3	4	5	6	7	8	9	gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.
5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	U				
7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5				
9	5,2	<5	6,9	5,1	<5	5,0	5,0	4,9	6,4	5,5	14,7%	3,2	7,8
10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5				
1A	490	490	497	492	491	492	494	497	494	493	0,55%	485	501
2A	116	121	123	117	116	109	108	121	122	117	4,6%	102	132
14	600	518	534	577	554	565	537	567	573	558	4,5%	488	629

Conserveringsonderzoek alle waarden in µg/l tijd in dagen--->

monster	begin	1	4	6	8	14	28	56	112	224	RSDR %
5		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	10,4	<5	
7		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
9	5,2	4,9	3,8	8,7	6,1	6,5	8,2	6,1	7,3	8,2	25%
10		<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5,1	
1A	493	485	484	444	484	464	482	482	484		3,1%
2A	117	147	131	69	180	123	133	86	106	136	25%
monster	begin	7	14	21	26	33	48	62	tijd in dagen --->		
14	558	542	541	493	502	516	540	501			4,6%

B: grafieken  
nikkel





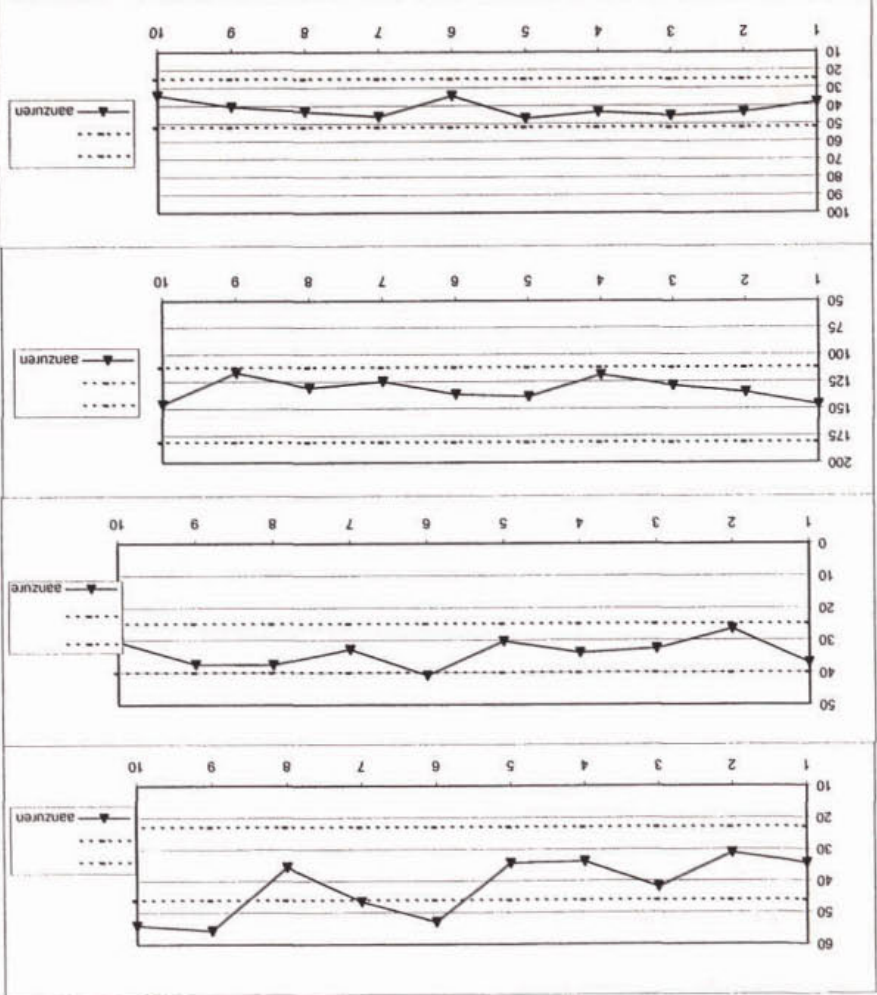
**Bijlage 3-11**  
**Resultaten zink**

**A: meetresultaten**

Beginsituatie		alle waarden in $\mu\text{g/l}$												
monster		1	2	3	4	5	6	7	8	9	gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.
5		38,4	35,4	33,8	31,9	29,2	42,5	32,8	31,6	U	34,5	12%	23	46
7		36,2	32,4	28,6	U	33,6	36,2	32,4	31,5	29,8	32,6	8,4%	25	40
9		146	131	149	U	169	132	152	152	142	146,6	8,3%	112	181
10		47,6	33,7	32,8	40,9	35,6	36,5	41,0	U	39,3	38,4	13%	25	52
1A		9805	9820	9920	9801	9817	9837	9822	9927	9860	9845	0,48%	9712	9979
2A		59471	U	58343	57417	57473	56691	61098	57824	60494	58601	2,7%	54166	63037
14		33,5	30,2	31,6	32,8	28,2	33,1	39,2	25,2	35,7	32,2	13%	20,7	43,6

Conserveringsonderzoek		alle waarden in $\mu\text{g/l}$										tijd in dagen--->	
monster	begin	1	4	6	8	14	28	56	112	224	RSDR %		
5		34,5	31,3	41,9	33,9	34,4	53,0	46,5	35,6	55,7	54,1	23%	
7		37,0	26,6	32,6	33,9	30,4	40,9	32,8	37,5	37,4	30,5	13%	
9		147	135	129	119	139	137	125	131	117	146	7,7%	
10		38,4	43,6	45,5	43,5	47,1	34,4	46,1	43,2	40,6	34,2	11%	
1A		9845	9479	9649	9017	9820	9722	9779	10069	9960		3,2%	
2A		59500	58900	47760	40480	72684	60667	57672	45582	64812	55410	17%	
monster	begin	7	14	21	26	33	48	62	tijd in dagen--->				
14		32,2	39,6	40,3	42,3	33,5	27,2	35,7	33,4			14%	

B: grafieken  
zink

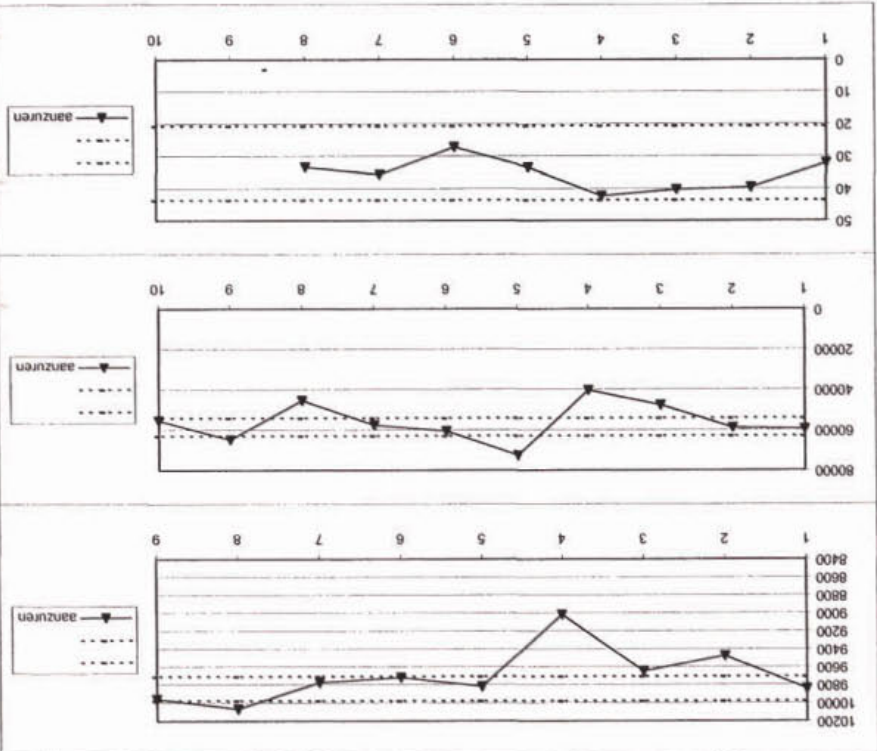


10

9

7

5



14

2A

1A



# Bijlage 3-12

## Resultaten kwik

### A: meetresultaten

alle waarden in µg/l

Beginsituatie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	gemidd.	RSDr %	ondergr.	bovengr.
1 HNO3Cr	<0,05	<0,05	U	<0,05	0,050	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05				
2 HNO3Cr	32	24	35	26	22	23	19	17	18	23,9	25%	7,9	40
3 HNO3Cr	0,12	0,10	0,10	0,080	0,091	0,11	0,11	0,082	0,071	0,096	16%	0,054	0,14
4 HNO3Cr	<0,05	<0,05	U	<0,05	U	U	0,058	<0,05	0,054				
5 HNO3Cr	0,11	0,080	0,098	0,084	0,10	0,076	0,087	0,076	0,095	0,090	13%	0,058	0,12
5 HNO3pH2	<0,02	0,089	0,050	0,092	0,087	0,075	0,079	0,081	0,066	0,077	18%	0	0,12
6 HNO3Cr	0,41	0,43	0,44	0,41	0,44	0,42	0,34	0,34	0,33	0,39	11%	0,28	0,51
7 HNO3pH2	0,28	U	0,39	U	0,41	0,46	0,40	0,38	0,37	0,38	14%	0,23	0,54
7,spike1 HNO3Cr	5,1	5,0	5,3	5,4	5,7	5,5	5,4	4,9	4,8	5,24	5,4%	4,5	6,0
7,spike2 HNO3pH2	5,1	5,0	5,3	5,4	5,7	5,5	5,4	4,9	4,8	5,24	5,4%	4,5	6,0
8 HNO3Cr	0,50	0,34	0,39	0,22	0,28	0,22	0,28	0,22	0,28	0,24	32%	0,066	0,82
9 HNO3Cr	U	0,066	0,064	U	0,064	<0,05	0,058	0,055	0,076	0,064	11%	0,045	0,082
9 HNO3pH2	0,061	0,066	U	0,054	0,066	0,057	0,069	U	0,063	0,062	8,7%	0,047	0,077
9,spike1 HNO3Cr	2,2	2,2	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	2,23			
9,spike2 HNO3pH2	9,1	9,4	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	9,25			
10 HNO3Cr	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05				
10 HNO3pH2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05				
2A HNO3pH2	U	U	46	39	34	30	33	25	24	33,0	24%	0	121
14 HNO3Cr	0,088	0,088	0,10	0,086	0,082	0,11	0,11	0,095	0,10	0,094	9,5%	0,07	0,12

Monster 7, spike 1 en 2: spike niveau 5 ug/l  
 Monster 9, spike 1: spike niveau 2,5 ug/l, spike 2: spike niveau 9 ug/l.

alle waarden in µg/l

Conserveringsonderzoek

monster	methode	tijd in dagen-->														RSDr %
		1	4	6	8	14	28	56	112	224						
1	HNO3Cr	begin	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	
2	HNO3Cr	23,9	78	93	41	13	5,8	23	15	11	92%					
3	HNO3Cr	0,096	<0,05	<0,05	<0,05	0,12	0,17	<0,05	<0,05	0,057	43%					
4	HNO3Cr	-	0,30	0,106	<0,05	<0,05	0,16	0,23	0,066		80%					
5	HNO3Cr	0,090	0,16	0,11	0,050	0,38	<0,05	<0,05	<0,05	0,49	81%					
5	HNO3pH2	0,077	0,060	<0,05	<0,05	0,050	0,17	<0,05	<0,05	<0,05	63%					
6	HNO3Cr	0,39	0,46	0,17	0,22	0,22	<0,05	0,089	<0,05	0,47	52%					
7	HNO3pH2	0,38	<0,05	0,060	<0,05	<0,05	<0,05	0,060	0,060	0,050						
7,spike1 HNO3Cr	5,24	5,3	5,8	5,8	3,7	4,4	4,4	5,7	4,9	2,7	21%					
7,spike2 HNO3pH2	5,24	4,4	4,1	2,6	3,9	2,3	2,4	2,3	3,4	1,2	39%					
8 HNO3Cr	0,44	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05						
9 HNO3Cr	0,064	<0,05	0,11	0,091	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	28%					
9 HNO3pH2	0,062	0,080	<0,05	0,080	<0,05	<0,05	0,14	0,14		0,060	40%					
9,spike1 HNO3Cr	2,23	2,2	2,2	2,4	2,3	2,8	2,1	2,6	1,3	1,2	24%					
9,spike2 HNO3pH2	9,25	9,3	8,8	9,4	10,5	9,8	9,8	9,8	9,7	8,5	6,1%					
10 HNO3Cr	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,082	<0,05	<0,05	<0,05						
10 HNO3pH2	<0,05	<0,05	<0,05	0,34	<0,05	<0,05	0,053	<0,05	<0,05	<0,05						
1A HNO3pH2	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05						
2A HNO3pH2	33,0	32	29	27	29	19	8,9	7,9	27		61%					
monster	methode	begin	7	14	21	26	33	48,0	62	tijd in dagen-->						
14 HNO3pH2	0,094	0,16	0,11	0,15	0,22	0,082	0,16				34%					

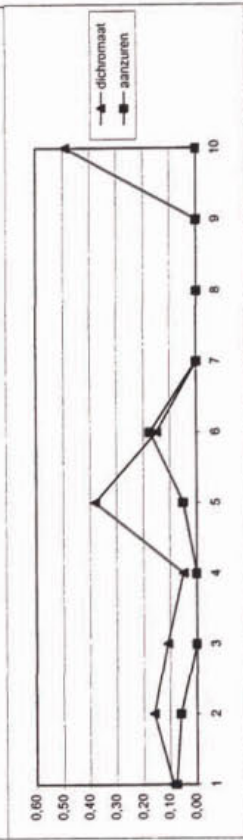
Monster 7, spike 1 en 2: spike niveau 5 ug/l  
 Monster 9, spike 1: spike niveau 2,5 ug/l, spike 2: spike niveau 9 ug/l.

B: grafieken kwik

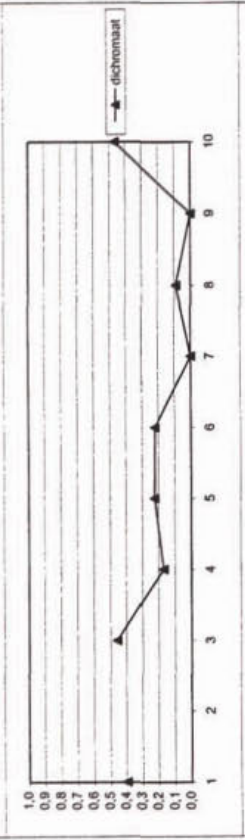
2



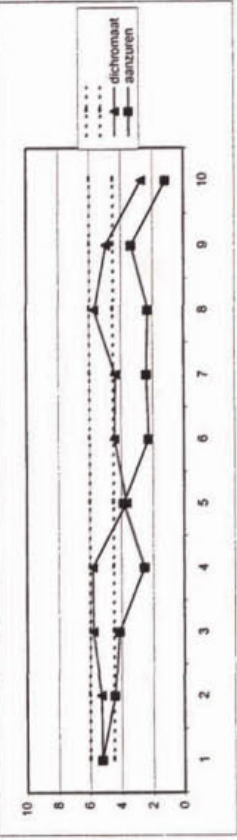
5



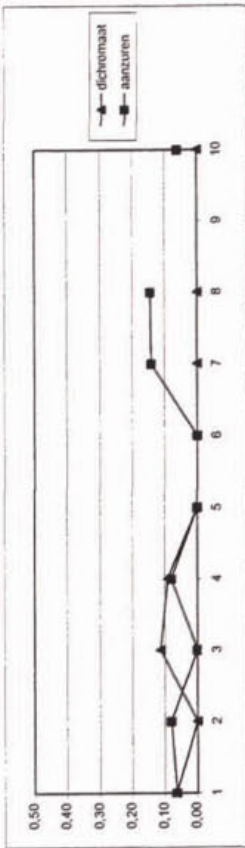
6



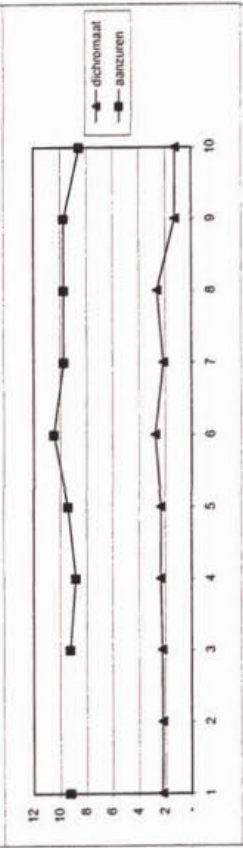
7.spike



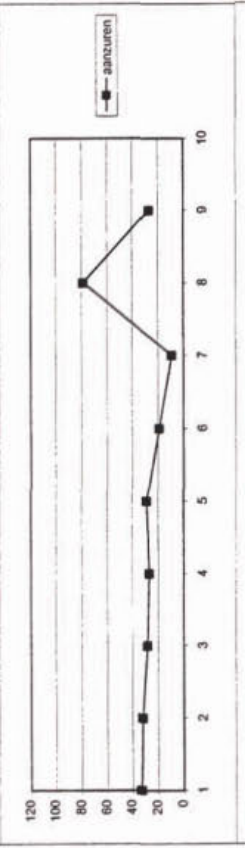
9



9.spike



2A



14

