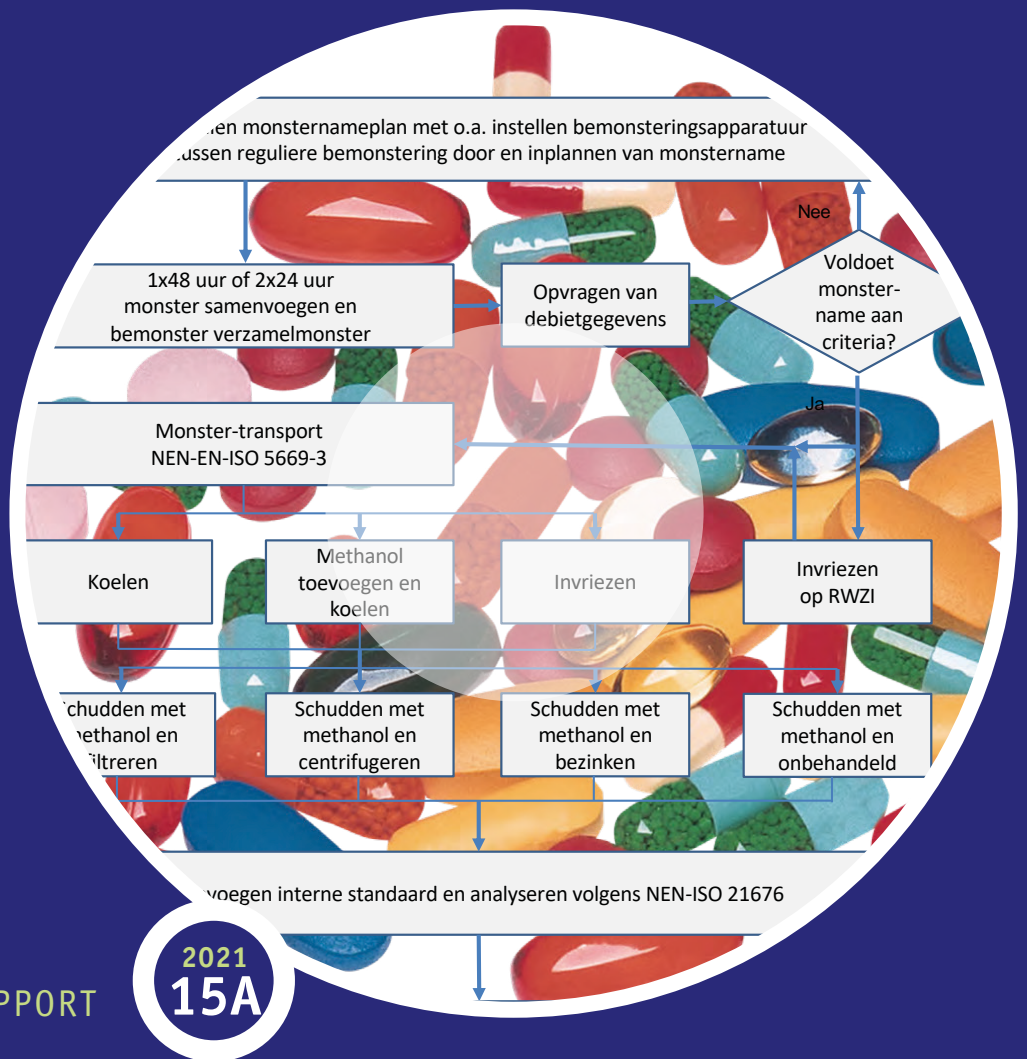




# CONSERVERINGSONDERZOEK



CONSERVERINGSONDERZOEK

RAPPORT

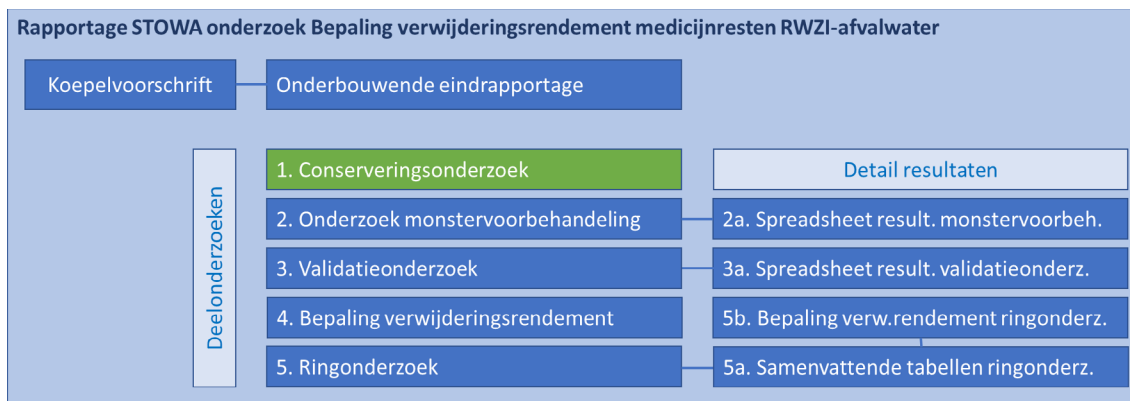
2021  
**15A**

ISBN 978.90.5773.938.5



# LEESWIJZER

In onderstaande figuur is de samenhang van alle rapportages van het onderzoek weergegeven. De onderhavige rapportage is in het groen gearceerde vakje aangegeven. De overige documenten zijn separaat via de STOWA site te benaderen.



# CONSERVERINGSONDERZOEK

## INHOUD

	LEESWIJZER	
1	INLEIDING	1
2	DOEL	2
3	OPZET CONSERVERINGSONDERZOEK	3
4	PLANNING	4
5	RESULTATEN	6
6	EERSTE CONCLUSIES	8
7	EINDCONCLUSIES	12

# 1

## INLEIDING

Om de houdbaarheid van influent- en effluentmonsters te kunnen vaststellen, is in mei 2020 een opzet gemaakt hoe dit moet worden uitgevoerd. Het conserveringsonderzoek wordt uitgevoerd op influent- en effluentmonsters van 3 RWZI's.

De monsters worden eveneens gespikt, zodat ook bij erg lage gehalten in de praktijk toch een uitspraak kan worden gedaan over de houdbaarheid. Omdat gedurende het onderzoek duidelijk is geworden dat voor enkele gidsstoffen geldt dat er verliezen optreden als eerst wordt gefiltreerd en daarna de voorbewerking en analyse plaatsvindt, is besloten om de voorbewerking hierop aan te passen door toevoeging van methanol. Kennelijk vindt in die gevallen adsorptie plaats aan deeltjes. Dat is de reden waarom conservering met methanol als methode is meegenomen in het conserveringsonderzoek.

De monsters worden:

- bewaard in de koelkast;
- geconserveerd met methanol en bewaard in de koelkast;
- bewaard in de diepvries.

# 2

## DOEL

Vaststellen van de conserveringstermijn voor in- en effluentmonsters, waarvoor geldt dat alle meetbare gidsstoffen geen significante afwijking in afname of toename laten zien.

De volgende 3 omgevingscondities worden daarbij onderzocht: bewaard tussen 1 – 5 °C, toevoeging van methanol en bewaard tussen 1 – 5 °C en tot slot enkel bewaard bij -18 °C.

# 3

## OPZET CONSERVERINGSONDERZOEK

De 3 uitgekozen RWZI's zijn: Wervershoof, Horstermeer en Winterswijk. RWZI Bennekom is vervangen door RWZI Winterswijk vanwege de ozon nabehandeling. De verzamelmonsters zijn debiet-proportioneel over 24 uur en worden voor influent en effluent simultaan ingezet.

De verzamelmonsters worden homogeen verdeeld over 4 flesjes van 250 ml en 8 flesjes van 100 ml (alle flesjes ca. 80% gevuld) en worden direct in de koeling van de monsternamebus geplaatst.

De 250 ml flesjes zijn gecodeerd als A, B, C of D. De 100 ml flesjes hebben code V of W.

Bij aankomst op het laboratorium wordt aan de flesjes met code C en D methanol toegevoegd (5 ml per 100 ml). De flesjes met code B, D en W worden gespikt. De verzamelmonsters voor  $t=0$  (code A en B) worden direct ingezet in een reeds klaarstaande meetserie om te analyseren.

Alle 100 ml flesjes worden onmiddellijk in de diepvries (-18 °C) gezet en alle 250 ml flesjes in de koelkast (1 – 5 °C).

## 4

## PLANNING

De bemonstering wordt in een droogweer periode uitgevoerd, dus onder DWA-omstandigheden. Dit heeft geleid tot de volgende planning, zie tabel 1.

TABEL 1 STOWA PROJECT PLANNING CONSERVERINGSONDERZOEK

Datum	Tijdstip analyse (d)	meten van monsters	
		uit koelkast	uit diepvries
woensdag 3 juni 2020	24 h monstername		
donderdag 4 juni 2020	0	0	-
vrijdag 5 juni 2020	1	1	1
zaterdag 6 juni 2020	2		
zondag 7 juni 2020	3		
maandag 8 juni 2020	4	4	-
dinsdag 9 juni 2020	5		
woensdag 10 juni 2020	6		
donderdag 11 juni 2020	7	7	7
vrijdag 12 juni 2020	8		
zaterdag 13 juni 2020	9		
zondag 14 juni 2020	10		
maandag 15 juni 2020	11	11	-
dinsdag 16 juni 2020	12		
woensdag 17 juni 2020	13		
donderdag 18 juni 2020	14	14	14
vrijdag 19 juni 2020	15		
zaterdag 20 juni 2020	16		
zondag 21 juni 2020	17		
maandag 22 juni 2020	18		
dinsdag 23 juni 2020	19		
woensdag 24 juni 2020	20		
donderdag 25 juni 2020	21	21	-
vrijdag 26 juni 2020	22		
zaterdag 27 juni 2020	23		
zondag 28 juni 2020	24		
maandag 29 juni 2020	25		
dinsdag 30 juni 2020	26		
woensdag 1 juli 2020	27		
donderdag 2 juli 2020	28		
vrijdag 3 juli 2020	29	29	29
zaterdag 4 juli 2020	30		
maandag 3 augustus 2020	60 (2 mnd.)	-	60
woensdag 2 september 2020	90 (3 mnd.)	-	90
vrijdag 2 oktober 2020	120 (4 mnd.)	-	120
dinsdag 1 december 2020	180 (6 mnd.)	-	180



Alle verzamelmonsters zijn op 4 juni onmiddellijk na monsternamen verdeeld over diverse emballages en deels wel en deels niet gespikt, deels geconserveerd met 5% methanol en direct in koelkast of diepvries bewaard. De diverse conserveringsomstandigheden zijn vermeld in tabel 2. Vervolgens zijn dezelfde middag alle metingen uitgevoerd voor T0 (tijdstep 0).

TABEL 2

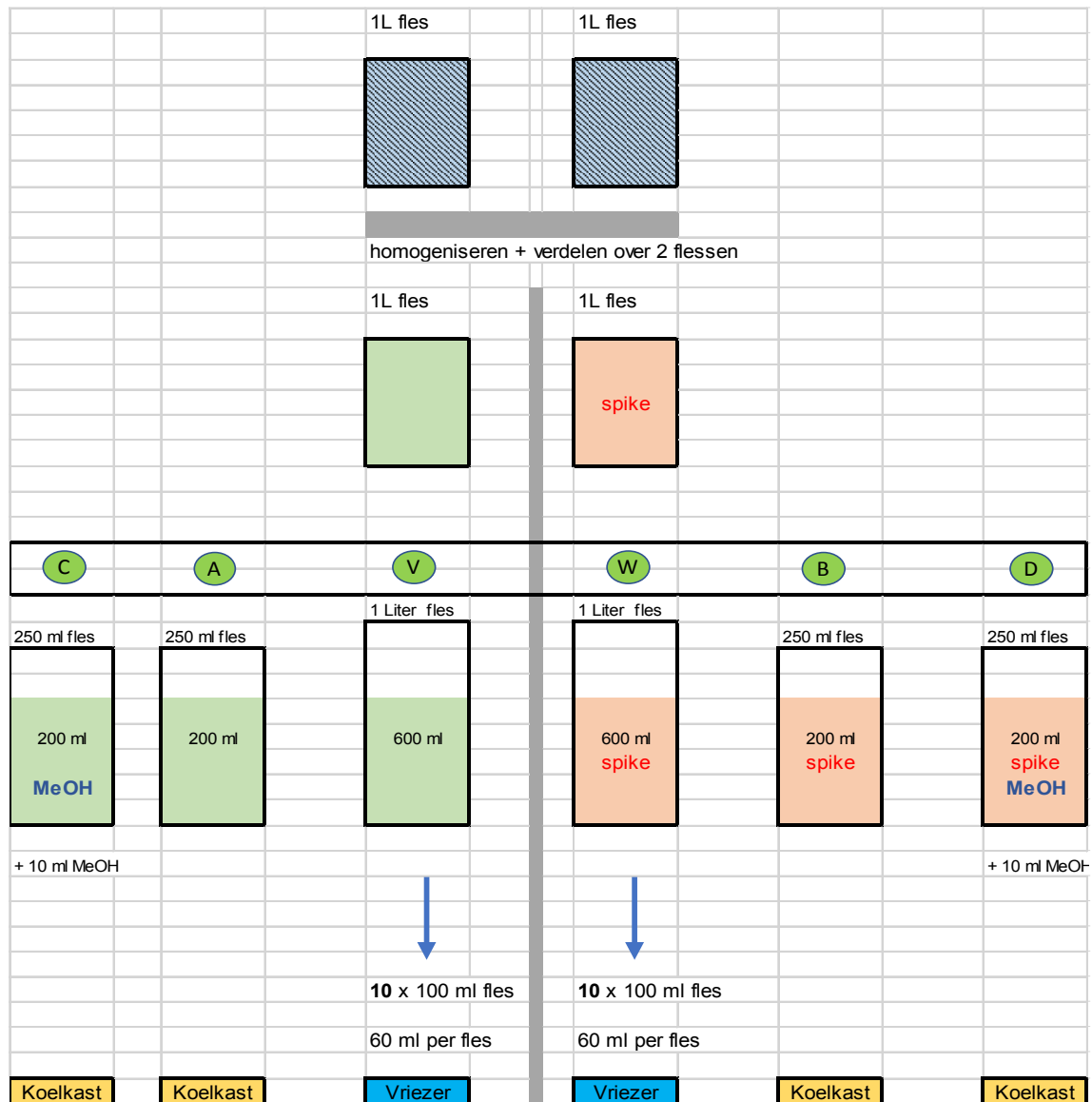
## CODERING CONDITIES

Monstervolume	2 x 1 liter fles per matrix	
A	Koelen	
B	Koelen + spike	
C	Koelen + MeOH	
D	Koelen + MeOH + spike	
V	Invriezen -18 °C	
W	Invriezen -18 °C + spike	
additieniveau effluent	0.5 µg/l	additieniveau influent 2.5 µg/l

In figuur 1 is een overzicht gegeven van de uitvoering van het onderzoek.

FIGUUR 1

## OVERZICHT VAN UITVOERING CONSERVERINGSONDERZOEK



# 5

## RESULTATEN

Alle concentraties zijn samengevat in tabellen, waarbij elke parameter op elke test (A, B, C, D, V, W) op elke RWZI voor zowel influent als effluent beoordeeld. Dit levert 684 tabellen op en evenzoveel grafieken. Om deze te kunnen beoordelen is gebruik gemaakt van NEN-EN-ISO 5667-3 en (inmiddels in concept) NEN-EN-ISO 5667-25.

Als criterium wordt een maximale afwijking gehanteerd van 2 maal de  $VC_R$  voor elke parameter in influent en effluent apart, zie tabel 3. Daarbij is uitgegaan van de  $VC_R$  van het laboratorium die de analyse heeft uitgevoerd (lichtgeel gearceerd) en in een aantal gevallen is daarvan afgeweken (donkergeel gearceerd). Dat was het geval indien de  $VC_R > 20\%$ ,  $VC_R < 5\%$  of kleine aanpassing  $VC_R$  mede gebaseerd op  $VC_R$  van collega laboratoria.

TABEL 3

REPRODUCEERBAARHEID STANDAARDAFWIJKING

	Effluent	Influent
	$VC_R$ (%)	$VC_R$ (%)
45methyl1Hbenzotriazool	10	5
amisulpride	20	12
azithromycine	20	20
benzotriazole	10	5
candesartan	20	20
carbamazepine	6	7
citalopram	7	13
claritromycine	15	13
diclofenac	5	5
furosemide	13	6
gabapentine	9	11
hydrochloorthiazide	9	5
irbesartan	8	5
metoprolol	5	6
propranolol	5	9
sotalol	7	5
sulfamethoxazol	15	10
trimethoprim	7	11
venlafaxine	5	5

Alle gegevens zijn beoordeeld en in klassen onderverdeeld, waarbij geldt dat:

	Alle resultaten kleiner dan $2 * VC_R$
	Meeste resultaten kleiner dan $2 * VC_R$ en de trend is OK
	Resultaten zijn niet eenduidig - geen uitspraak
	Er is echte afwijking - lijkt trend afwijking
	Er is echte afwijking - ook duidelijk in trend

De resultaten geven een overall beeld en een eerste indruk hoe de parameters zich gedragen onder verschillende omstandigheden en concentraties.

In eerste instantie zijn de ingevroren monsters tot en met 4 maanden in de rapportage verwerkt en in tabel 4 weergegeven onder code V en W.

TABEL 4 RESULTATEN VAN CONSERVERINGSONDERZOEK, WAARBIJ IEDERE CEL DE HOUDBAARHEID WEERGEeft O.B.V. DE 3 ONDERZOCHE RWZI'S VOOR ALLEEN GEKOELD BEWAREN (A EN B) OVER 29 DAGEN, VOOR METHANOL TOEVOEGING EN GEKOELD BEWAREN (C EN D) OVER 29 DAGEN EN BEWAREN IN DIEPVRIES (V EN W) OVER 120 DAGEN

	alles < 2.VC <sub>R</sub>		echte afwijking - ook in trend			
	>50%<2.VC trend OK		afwijking - lijkt trend afwijking			
	onduidelijk - geen uitspraak					
EFFLUENT	A	B	C	D	V	W
45methyl1Hbenzotriazol						
amisulpride	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
azithromycine	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
benzotriazole						
candesartan						
carbamazepine						
citalopram						
claritromycine	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
diclofenac						
furosemide						
gabapentine						
hydrochloorthiazide						
irbesartan						
metoprolol						
propranolol	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
sotalol						
sulfamethoxazol	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
trimethoprim	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
venlafaxine						
INFLUENT	A	B	C	D	V	W
45methyl1Hbenzotriazol						
amisulpride	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
azithromycine	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
benzotriazole						
candesartan						
carbamazepine						
citalopram						
claritromycine	< RG		< RG		< RG	
diclofenac						
furosemide						
gabapentine						
hydrochloorthiazide						
irbesartan						
metoprolol						
propranolol	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
sotalol						
sulfamethoxazol	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
trimethoprim	(± RG)		(± RG)		(± RG)	
venlafaxine						

# 6

## EERSTE CONCLUSIES

### EERSTE INDRUK

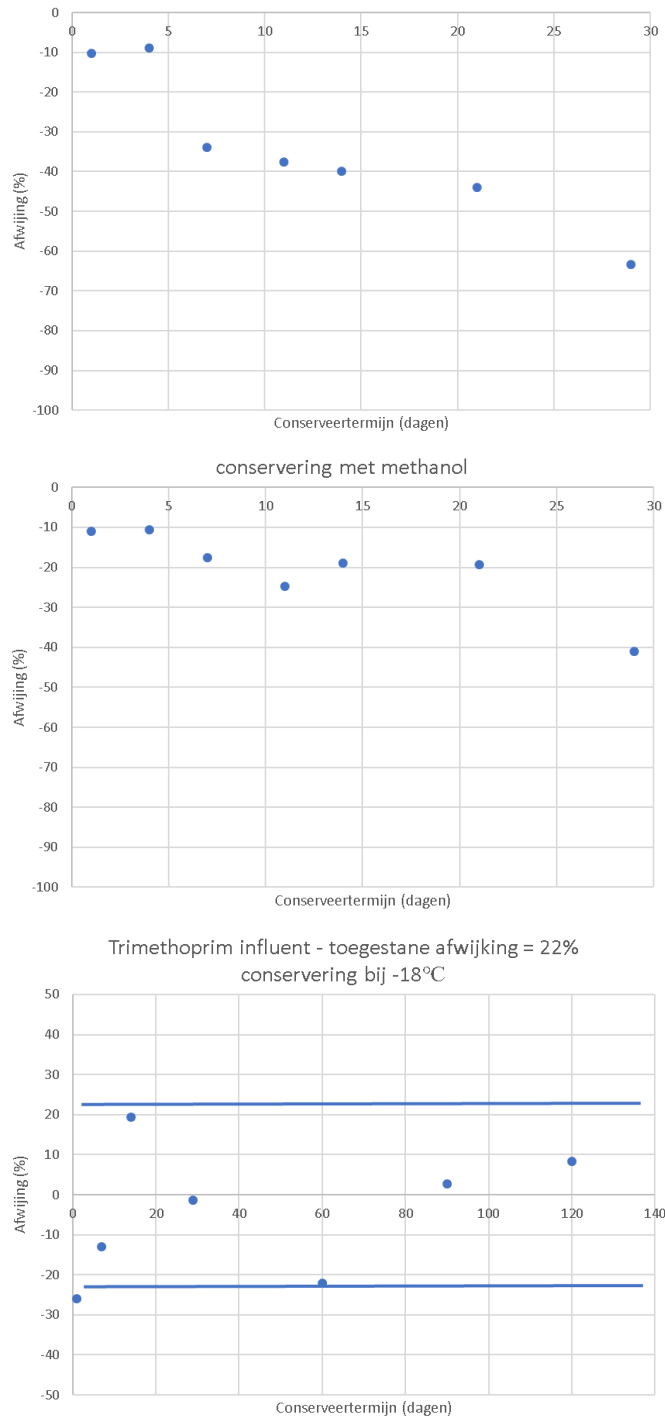
1. Conservering bij  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  is voor alle gidsstoffen voor influent en effluent een uitstekende manier van conserveren met een houdbaarheidstermijn van 4 maanden. Alle metingen blijven binnen de toegestane afwijking. De monsters zijn ook na 6 maanden gemeten en hieruit bleek dat voor 9 van 19 gidsstoffen een houdbaarheidstermijn van 6 maanden onmogelijk is. De afname is significant en een trend is duidelijk waarneembaar.
2. Conservering met toevoeging van methanol en gekoeld geeft over 29 dagen een betere houdbaarheid dan alleen gekoeld.
3. Sulfamethoxazole laat, in tegenstelling tot andere gidsstoffen, de eerste dagen een forse toename zien van het gehalte! Een typisch verloop hiervan is weergegeven in figuur 3.
4. Een nadere analyse is nodig om vast te stellen welke maximale houdbaarheid geldt voor influent- en effluentmonsters op alleen gekoeld en toevoeging met methanol en gekoeld.

**TRIMETHOPRIM ALS VOORBEELD - VERGELIJKING CONSERVERINGSMETHODEN**

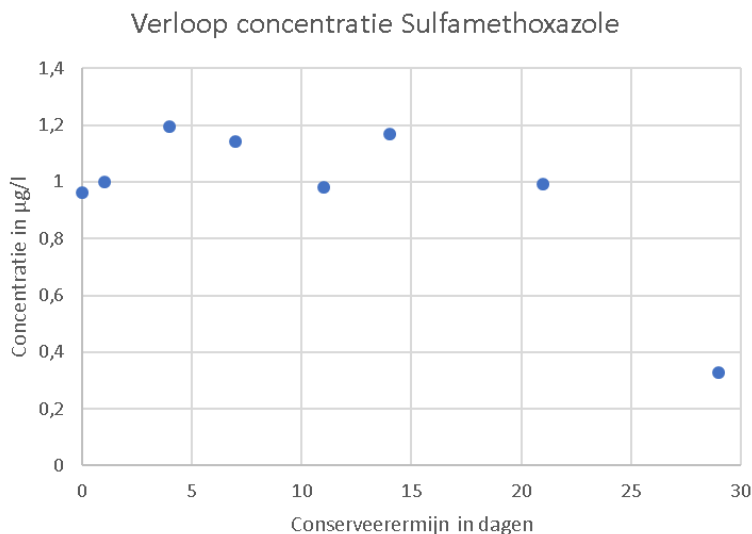
De afname op het influent (gemiddelde van de 3 RWZI's) is in grafiek 2 weergegeven.

FIGUUR 2

DE INVLOED VAN DE CONSERVERINGSOMSTANDIGHEDEN OP HET GEHALTE TRIMETHOPRIM



FIGUUR 3 HET BIJZONDERE VERLOOP VAN HET GEHALTE SULFAMETOXAZOLE BIJ ALLEEN GEKOELD.

**NADERE ANALYSE – ALLEEN GEKOELD BEWAREN**

Gebleken is dat voor alleen gekoeld bewaren het 'kantelpunt' ligt bij 4 en 7 dagen. Daarop zijn alle resultaten van de 3 RWZI's in tabel 5 weergegeven voor alle gidsstoffen van het influent en voor een drietal gidsstoffen van het effluent (de overige vertonen geen afwijking).

TABEL 5 OVERZICHT VAN AFWIJKINGEN &gt; DE TOEGESTANE AFWIJKING (ROZE) EN &lt; DEZE AFWIJKING (GROEN) ALS ALLEEN WORDT GEKOELD

Meest kritische gidsstoffen voor alleen gekoeld conserveren									
Effluent	Max. afw.	4 dagen			7 dagen				
azithromycine	40%	-48	-28	-24	-50	-42	-34		
irbesartan	16%	-28	-7	-3	-32	-14	-12		
metoprolol	10%	-25	-6	-4	-25	-10	-7		
Influent									
45methyl1Hbenzotriazol	10%	-13	-8	-6	-15	-15	-17		
amisulpride	24%	(<RG)	-3	(<RG)	(<RG)	-7	(<RG)		
azithromycine	40%	(<RG)	-40	(<RG)	(<RG)	-37	(<RG)		
benzotriazole	10%	-14	-9	-6	-16	-18	-16		
candesartan	40%	-13	-8	-7	-18	-14	-19		
carbamazepine	14%	-12	-4	-6	-16	-10	-13		
citalopram	26%	-18	-13	-10	-21	-18	-31		
claritromycine	26%	(<RG)	(<RG)	(<RG)	(<RG)	(<RG)	(<RG)		
diclofenac	10%	-13	-7	-4	-16	-12	-13		
furosemide	12%	-8	-2	-5	-8	-10	-13		
gabapentine	22%	-12	-8	-9	-5	-3	-4		
hydrochloorthiazide	10%	-9	-2	-8	-20	-15	-21		
irbesartan	10%	-7	0	0	-11	-7	-11		
metoprolol	12%	-11	-4	-6	-12	-7	-9		
propranolol	18%	-5	13	20	-9	-2	-13		
sotalol	10%	-7	-3	-4	-8	-6	-8		
sulfamethoxazol	20%	17	25	24	18	23	19		
trimethoprim	22%	-10	-20	3	-38	-35	-29		
venlafaxine	10%	-2	-10	5	-8	-11	-14		

Een termijn van 7 dagen kan niet worden gehanteerd, omdat 6 gidsstoffen, t.w.: 4,5 methyl 1H benzotriazool, benzotriazole, diclofenac, hydrochloorthiazide, trimethoprim en venlafaxine slechts 4 dagen houdbaar zijn. Voor onderzoek waarbij alleen effluent wordt onderzocht (geen influent) geldt een conserveertermijn van maximaal 7 dagen.

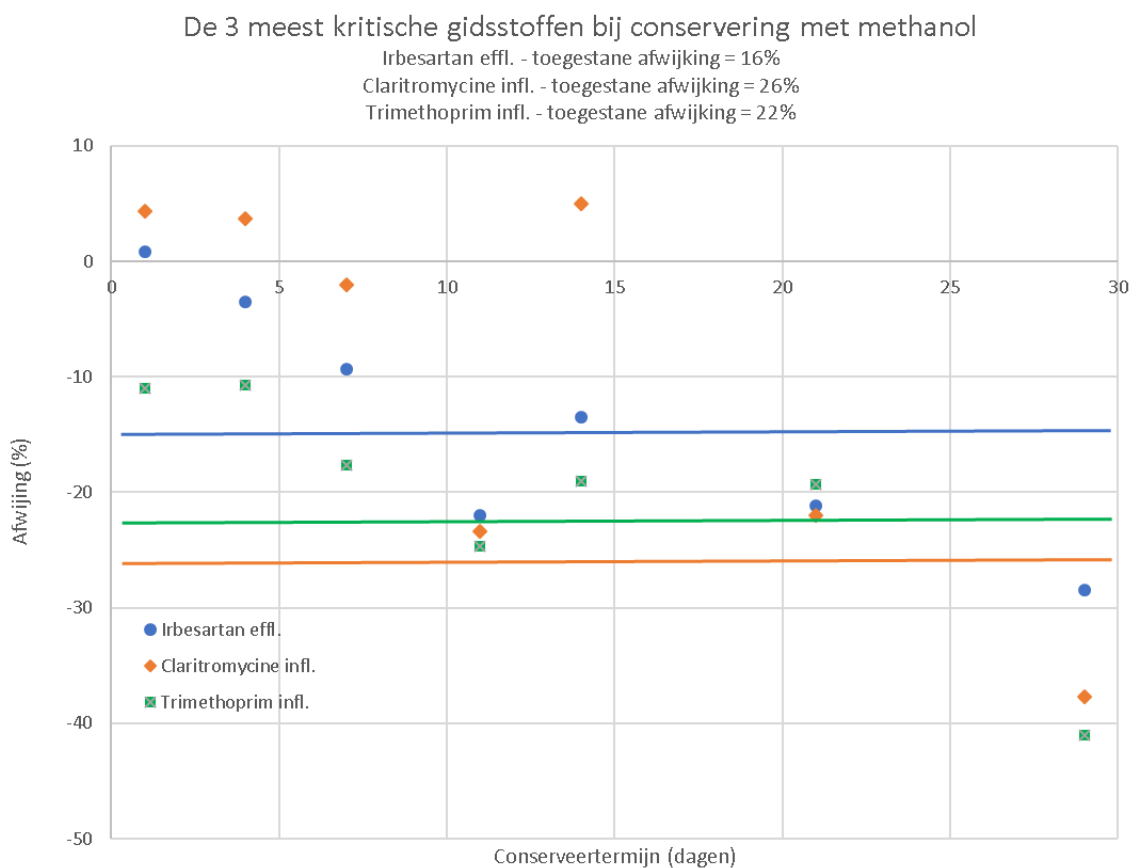
**Conclusie:** De maximale houdbaarheidstermijn voor alleen gekoeld bewaren is derhalve 4 dagen.

#### NADERE ANALYSE – TOEVOEGING VAN MEOH EN GEKOELD BEWAREN

De conserveertermijn voor conservering met toevoeging van methanol en gekoeld bewaren is voor 16 van de 19 gidsstoffen 29 dagen. Voor 3 gidsstoffen geldt echter een kortere conserveertermijn, t.w.: irbesartan in effluent, claritromycine in influent en trimethoprim in influent.

In onderstaande figuur 4 is het verloop weergegeven van deze 3 parameters.

**FIGUUR 4** VERLOOP VAN DE 3 MEEST KRITISCHE GIDSSTOFFEN BIJ CONSERVERING MET METHANOL EN GEKOELD BEWAREN MET IEDER HUN EIGEN TOEGESTANE AFWIJKING



**Conclusie:** De maximale houdbaarheidstermijn voor toevoeging van methanol en gekoeld bewaren is derhalve 14 dagen.

# 7

## EINDCONCLUSIES

- De houdbaarheidstermijn start op het moment dat het verzamelmonster wordt bemonsterd door de monsternemer. Dat is voor een 24-uurmonster van 0:00 uur tot 24:00 uur direct de daaropvolgende dag en voor een 24-uurmonster van b.v. 8:00 uur tot 8:00 uur nog dezelfde dag.
- De maximale houdbaarheidstermijn voor alleen gekoeld bewaren is 4 dagen.

N.B.: Gezien het bovenstaande m.b.t. het startmoment dient men zich te realiseren dat een bemonstering van influent op dinsdag en woensdag (48 uur) en effluent op woensdag en donderdag (48 uur) wordt op vrijdag bemonsterd en naar het laboratorium gebracht. Bij alleen koelen is het startmoment van de houdbaarheidstermijn dus donderdag (influent is meest kritisch). De monsters moeten in dat geval direct op vrijdag of uiterlijk maandag worden gemeten. Bovendien is heranalyse onmogelijk als er onverhoopt iets mis zou gaan.

Voor onderzoek waarbij alleen effluent wordt onderzocht (geen influent) en alleen wordt gekoeld, geldt een houdbaarheidstermijn van maximaal 7 dagen.

- De maximale houdbaarheidstermijn voor toevoeging van methanol en gekoeld bewaren bedraagt 14 dagen.
- De maximale houdbaarheidstermijn voor bewaren bij -18 °C is 4 maanden.
- Er is geen onderscheid waar te nemen t.a.v. de houdbaarheid tussen RWZI Winterswijk met ozon nabehandeling en de andere RWZI's Wervershoof en Horstermeer.
- Sulfamethoxazol neemt de eerste dagen toe als alleen gekoeld bewaren wordt toegepast.