

Enkele notities met betrekking tot de conservering van afvalwatermonsters: in het bijzonder door koelen en invriezen*

1. Inleiding en doelstelling

Het hier beschreven onderzoek werd uitgevoerd in het kader van het STORA-project 'Bedrijfsonderzoek Afvalwaterzuiveringsinrichtingen'.

Doel van dit project is het opstellen van een nationaal standaard-programma voor het bepalen en beschrijven van de werking van rioolwaterzuiveringsinrichtingen.

Als onderdeel van dit project werden de conserveringsmethoden voor afvalwater onderzocht die in dit artikel worden beschreven.



IR. A. W. VAN DER VLIES
Technisch Adviesbureau van de
Unie van Waterschappen BV,
Deventer



ING. S. A. OLDENKAMP
Technisch Adviesbureau van de
Unie van Waterschappen BV,
Deventer



IR. H. ONSTWEDDER
Technisch Adviesbureau van de
Unie van Waterschappen BV,
Deventer

Vergelijkend onderzoek van deze methoden is van belang, omdat bij monsters afvalwater vrijwel altijd [1] een aanzienlijk tijdsverloop optreedt tussen het moment van monsterneming en het tijdstip van chemisch onderzoek.

2. Literatuurstudie

In het najaar van 1975 werd de literatuur over de conservering van monsters afvalwater geïnventariseerd; dit resulteerde in de volgende informatie.

2.1. Conservering

Afhankelijk van de aard en de samenstelling van het afvalwater kunnen er veranderingen in het monster optreden.

Deze veranderingen zijn [2]:

- ontwijken van opgeloste gassen, zoals O_2 , CO_2 , H_2S en Cl_2 ;
- verschuiving van het kalk-koolzuur-evenwicht, waardoor calcium-, ijzer-, mangaan- en fosforverbindingen uitvlokken of oplossen;

- adsorptie aan de wand van het monstervat van zware metalen en fosfaten;
- desorptie van boraten, silicaten, Na en K in de oplossing;
- omzettingen door micro-organismen, waardoor reductie plaatsvindt van o.a. sulfaat naar sulfide, van nitraat via nitriet naar ammoniak, van ferri naar ferro, terwijl ook organische verbindingen worden afgebroken.

De mate van verandering is voornamelijk afhankelijk van de tijdsduur tussen monsterneming en chemisch onderzoek [1, 3, 4, 5], de temperatuur [4], de verontreinigingsgraad van het afvalwater [2, 6, 7] en het soort verzamelvat [7].

De resultaten van een in de Zwitserse literatuur beschreven [4] onderzoek naar het effect van de tijdsduur tussen de bemonstering en het chemisch onderzoek, alsmede naar de temperatuursinvloeden en de invloed van zwavelzuur als conserveringsmiddel op de chemische samenstelling van influent- en effluentmonsters zijn weergegeven in tabel I.

TABEL I - Resultaten van een conserveringsonderzoek [4].

Influent	BZV	N-Kj	NH_4-N	NO_3-N
Zonder conserveringsmiddelen				
Opslag bij 20 °C				
na 24 h	58	80	105	22
na 48 h	46			
na 72 h	33	78	126	22
Opslag bij 1 - 2 °C				
na 24 h	85			
na 48 h	77			
na 72 h	66			
Invriezen				
na 48 h	110			
na 7 dagen	113			
Met conserveringsmiddelen				
0,8 ml gec. H_2SO_4/l				
na 24 h	82	77	91	96
na 48 h	83	84	98	98
Effluent				
Zonder conserveringsmiddelen				
Opslag bij 20 °C				
na 24 h	75	87	—	98
na 48 h	71			
na 72 h	52	96	—	94
Opslag bij 1 - 2 °C				
na 24 h	93			
na 48 h	92			
na 72 h	95			
Invriezen				
na 48 h	88			
na 7 dagen	85	84	87	106
Met conserveringsmiddelen				
0,8 ml gec. H_2SO_4/l				
na 24 h	88	91	—	98
na 48 h	82	92	—	94

Alle cijfers uitgedrukt in percentage ten opzichte van het analysesresultaat direct na monsterneming.

2.2. Conserveringsmethoden

In de literatuur worden de methoden van conservering in twee categorieën ingedeeld. Onderscheid wordt gemaakt tussen:

- conservering zonder toevoeging van conserveringsmiddelen;
- conservering met toevoeging van conserveringsmiddelen.

De conservering kan plaatsvinden voor de duur van de monsterneming en/of de transportperiode c.q. de bewaartijd.

2.2.1. Conservering zonder toevoeging van conserveringsmiddelen

Conservering zonder toevoeging van conserveringsmiddelen kan geschieden door koelen of invriezen [1, 2, 4, 9, 10, 11]. Bij koelen worden de monsters of het monstervat gekoeld tot enkele graden boven het vriespunt, terwijl bij invriezen de monsters direct na monsterneming worden diepgevroren. Beide methoden berusten op het sterk afremmen van de biochemische reacties die zich in het monster kunnen voordoen. Invriezen heeft ten opzichte van koelen het nadeel dat de hoeveelheid niet opgeloste bestanddelen wordt vergroot, hetgeen wordt veroorzaakt door het neerslaan van calciumcarbonaten en waarschijnlijk ook van calciumfosfaten [4].

2.2.2. Conservering door toevoeging van conserveringsmiddelen

Als belangrijke conserveringsmiddelen worden in de literatuur genoemd:

- zwavelzuur voor de CZV [1, 2, 3, 9, 11] en voor stikstofverbindingen [1, 11];
- salpeterzuur voor zware metalen [2, 9];
- mercurichloride voor alle parameters in monsters van sterk verontreinigd afvalwater die gedurende lange tijd (tot 6 weken) moeten worden bewaard [8] en voor stikstofverbindingen [2, 9];
- chloroform voor stikstofverbindingen en fosfaten [6, 10].

Aan de werking van het conserveringsmiddel wordt weinig aandacht besteed. De conserverende werking van mercurichloride wordt toegeschreven aan de denaturatie en precipitatie van eiwitten, de remming van enzymactiviteiten en het doden van micro-organismen [8].

2.3. Conclusie

De belangrijkste conclusies uit de literatuurstudie zijn:

- er is geen universeel, d.w.z. voor alle parameters toepasbaar, conserveringsmiddel;
- in plaats van het toevoegen van conserveringsmiddelen wordt vaak koeling tot enkele graden boven het vriespunt genoemd;

* Onderzoek uitgevoerd in opdracht van en gefinancierd door de Stichting Toegepast Onderzoek Reiniging Afvalwater (STORA).

— invriezen wordt als de beste methode van conservering beschouwd, vooral wanneer de tijdsduur tussen de monsterneming en het chemisch onderzoek meer dan twee dagen bedraagt.

3. Enquête bij instanties belast met het zuiveringsbeheer

Gelijktijdig met het literatuuronderzoek werd een aantal met het zuiveringsbeheer belaste instanties bezocht. Dit om inzicht te krijgen in de door hen toegepaste conserveringsmethoden bij het meten en bemonsteren op zuiveringsinrichtingen.

In de meeste gevallen werd nauwelijks of geen aandacht besteed aan de conservering van het monster gedurende de bemonstering.

Op een enkele uitzondering na werden evenmin maatregelen getroffen ter bescherming van het monster tegen weersomstandigheden, zoals hoge temperaturen. De tijd tussen de aanvang van de bemonstering en het chemisch onderzoek van de monsters bleek in vele gevallen 48 uur of meer te bedragen, te verdelen in:

- een bemonsteringstijd (meestal 24 uur);
- een transport- c.q. bewaartijd (24 uur of langer).

4. Experimenteel onderzoek

4.1. Algemeen

Op grond van de resultaten van de literatuurstudie en de enquête werden de volgende conserveringsmethoden onderzocht:

- invriezen van de monsters, genomen in het kader van het belastingsonderzoek (24-uursbemonstering van het influent);
- koelen van de monsters tot 3 °C, in het kader van het bedrijfsonderzoek (alle andere bemonsteringen).

In verband met standaardisatie werd voor beide methoden gesteld, dat deze zowel 's zomers als 's winters toegepast moeten worden. Dit impliceert koelen of verwarmen. Onder het belastingsonderzoek wordt verstaan een, meestal continu proportionele, over meerdere dagen verspreide, bemonstering van het influent om de gemiddelde belasting aan BZV, stikstof en fosfaten vast te stellen.

Met het bedrijfsonderzoek wordt bedoeld een onderzoek van de diverse afvalwaterstromen met als doel een inzicht te krijgen in de werking van de gehele zuiveringsinrichting.

Het totale onderzoek naar bovenstaande conserveringsmethoden valt uiteen in een viertal deelonderzoeken:

- een oriënterend onderzoek, waarbij is getracht een inzicht te krijgen in de verschillen in analyseresultaten (van een beperkt aantal parameters) tussen het bewaren van monsters zonder conservering onder

praktijkomstandigheden aan de ene kant en het koelen en invriezen aan de andere kant;

— een onderzoek op laboratoriumschaal, waarbij de analyseresultaten van de direct geanalyseerde monsters werden vergeleken met die van monsters, gedurende 24 en 48 uur bij een aantal constante temperaturen bewaard;

— een onderzoek naar het temperatuurverloop van het monster in het monstervat gedurende de etmaalbemonstering;

— een praktijkonderzoek, waarbij de verschillende mogelijkheden van koelen en invriezen zijn onderzocht op de praktische toepassing ervan.

4.2. Oriënterend onderzoek

4.2.1. Uitvoering

Uit de enquête bleek, dat de tijd tussen de aanvang van de bemonstering en het chemisch onderzoek van de monsters 48 uur of meer kan bedragen, te weten 24 uur gedurende de bemonstering en een transport- c.q. bewaartijd van 24 uur of langer.

Om de verschillen tussen gekoelde en/of ingevroren monsters enerzijds en niet geconserveerde monsters anderzijds na te gaan, zijn bovenomschreven praktijkomstandigheden als volgt gesimuleerd.

Het uitgangsmateriaal voor dit onderzoek, dat gedurende een achttal weken in de maanden maart en april 1976 werd uitgevoerd, bestond uit steekmonsters van de diverse afvalwaterstromen van een viertal zuiveringsinrichtingen.

De opslag van het monster tijdens de monsterneming werd nagebootst door deze steekmonsters, al dan niet geconserveerd, gedurende één etmaal te bewaren.

Vervolgens werden de monsters 24 uur in een koelkast bij 3 °C geplaatst.

Het invriezen werd uitgevoerd door het monster met behulp van koolzuur in de vaste fase (droogijs) snel in te vriezen en vervolgens in een vrieskast te plaatsen.

De invriestijd bedroeg ongeveer 45 minuten. Het koelen vond plaats door het monster op het laboratorium bij 3 °C te bewaren.

De invloed van invriezen en koelen op de chemische samenstelling van afvalwatermonsters werd vergeleken met die van aan wisselende weersomstandigheden blootgestelde monsters. Hiertoe werd een vat van 20 liter voor de helft gevuld met monsters afvalwater en in de buitenlucht opgesteld.

Met behulp van een minimum-maximum thermometer is een inzicht verkregen in de temperatuurschommelingen in het monstervat.

4.2.2. Resultaten en conclusies

Uit de analyseresultaten blijkt een relatie tussen de uitkomsten zonder en met con-

servering (koelen of invriezen) moeilijk te vinden.

Ten opzichte van de uitkomsten van monsters, zonder conservering in de buitenlucht bewaard, varieerden de BZV- en CZV-waarden ten gevolge van koelen of invriezen zeer sterk, voor de onderzochte afvalwaterstromen resp. van — 32 % tot + 59 % en van — 8 % tot + 19 %.

Voor de stikstof- en fosfaatparameters werden eveneens grote variaties waargenomen. Op grond van deze sterk wisselende resultaten kan als voorzichtige conclusie worden gesteld, dat met name bij hoge buitenluchttemperaturen conservering noodzakelijk is.

Uit de gemeten maximum temperaturen blijkt dat een aanzienlijke accumulatie van warmte in het monster optreedt (tot 2 à 3 maal zo hoog), waardoor de temperatuur van het monster belangrijk hoger kan worden dan de buitenluchttemperatuur. De sterk variërende resultaten moeten worden toegeschreven aan de sterk wisselende omstandigheden, waaronder de bewaring van het monster plaatsvond. Daarom werd besloten tot het uitvoeren van een proef op laboratoriumschaal bij een aantal van te voren ingestelde, constante temperaturen. Tevens werd, om een beter inzicht te krijgen in het temperatuurverloop van het monster in het monstervat, besloten tot het continu meten en registreren van de temperaturen.

4.3. Onderzoek op laboratoriumschaal

4.3.1. Uitvoering

Steekmonsters van het influent en het effluent van diverse zuiveringsinrichtingen werden verdeeld in drie gelijke deelmonsters van ca. 1 liter. Eén monster werd direct onderzocht, terwijl de andere twee werden bewaard bij constante temperaturen. Na 24 uur resp. 48 uur werden deze monsters — ter compensatie van de verdamping — via weging weer op de uitgangshoeveelheid teruggebracht en eveneens onderzocht. Onderzocht werden voor het influent: BZV, CZV en NH₄-N en voor het effluent: NH₄-N en NO₃-N.

Het onderzoek werd uitgevoerd bij 0, 3, 10, 20, 30 en 35 °C en gedurende 10 weken (met één proefserie per week) voortgezet.

4.3.2. Resultaten, conclusies en aanbevelingen

De gemiddelde procentuele afwijkingen van de analyseresultaten van monsters opgeslagen bij constante temperaturen ten opzichte van die van de monsters die direct werden geanalyseerd (referentiemonsters) zijn grafisch weergegeven in de afb. 1 t/m 5. De resultaten van de direct geanalyseerde monsters zijn als nulniveau aangegeven.

Op grond van deze resultaten kan het volgende worden geconcludeerd:

— Zowel de BZV- (afb. 1) als de CZV-waarden (afb. 2) blijken aan verandering onderhevig, sterker naarmate de temperatuur van het monster hoger en/of de opslagtijd langer is.

— Het gedurende 24 uur of langer opslaan van monsters waarin de BZV (afb. 1) moet worden bepaald, geeft sterke afwijkingen van deze parameter. Koelen en invriezen is derhalve aan te bevelen.

— De CZV-waarde van monsters (afb. 2) verandert niet sterk bij opslag gedurende 24 uur bij temperaturen tot 20 °C. Indien de opslagtijd 48 uur of meer bedraagt, is koelen aan te bevelen.

— Het ammoniakgehalte is zowel voor influent- (afb. 3) als voor effluentmonsters (afb. 4) weinig temperatuurgevoelig. Voor het influent werden veelal hogere en voor het effluent lagere waarden gevonden dan het referentiemonster.

— Het nitraatgehalte van effluentmonsters (afb. 5) is geheel ongevoelig voor temperatuurschommelingen.

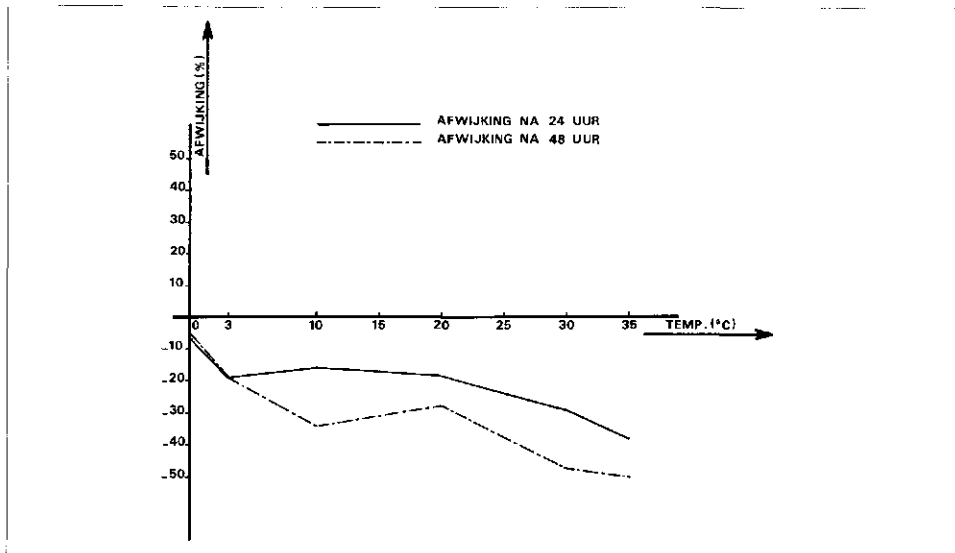
4.4. Temperatuurverloop in het monstervat

Teneinde een indicatie te verkrijgen van de relatie tussen de temperatuur van het monster in het monstervat en de buitenluchttemperatuur werd gedurende een aantal bemonsteringen van het influent en effluent de temperatuur continu gemeten en geregistreerd. Op een tweetal zuiveringsinrichtingen is de temperatuur van het monster in het monstervat en de temperatuur van de buitenlucht gedurende een aantal bemonsteringen van influent en effluent continu geregistreerd.

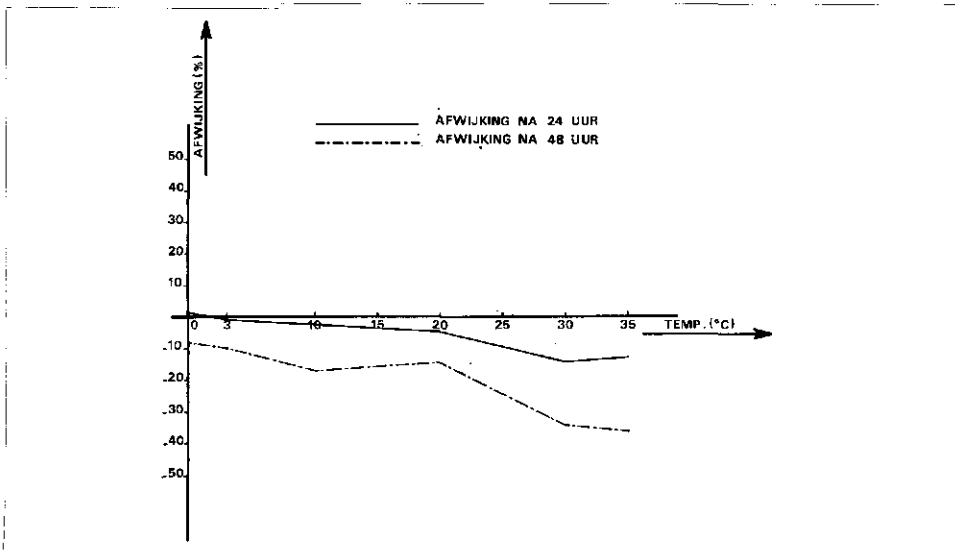
De temperaturen in het monstervat zijn vergeleken met de buitenluchttemperaturen, gemeten op een op enige kilometers afstand gelegen meetstation van het KNMI.

Afb. 6 geeft een voorbeeld van het temperatuurverloop van het monster in het monstervat en in de buitenlucht over 24 uur. Ter vergelijking is de temperatuur van het effluent van de oxydatiesloot, waar de bemonstering plaatsvond, weergegeven. Gebleken is, dat de temperatuur van het monster in het monstervat wordt beïnvloed door de buitenluchttemperatuur. De mate van beïnvloeding is afhankelijk van een aantal factoren, waaronder de opstelling van het monstervat en de temperatuur van de afvalwaterstroom tijdens de bemonstering. In het gegeven voorbeeld was het monstervat niet tegen weersinvloeden beschermd, terwijl door de lange hydraulische verblijftijd (de meting werd verricht in een periode van droog weer) geen noemenswaardige verandering in de temperatuur van het effluent optrad.

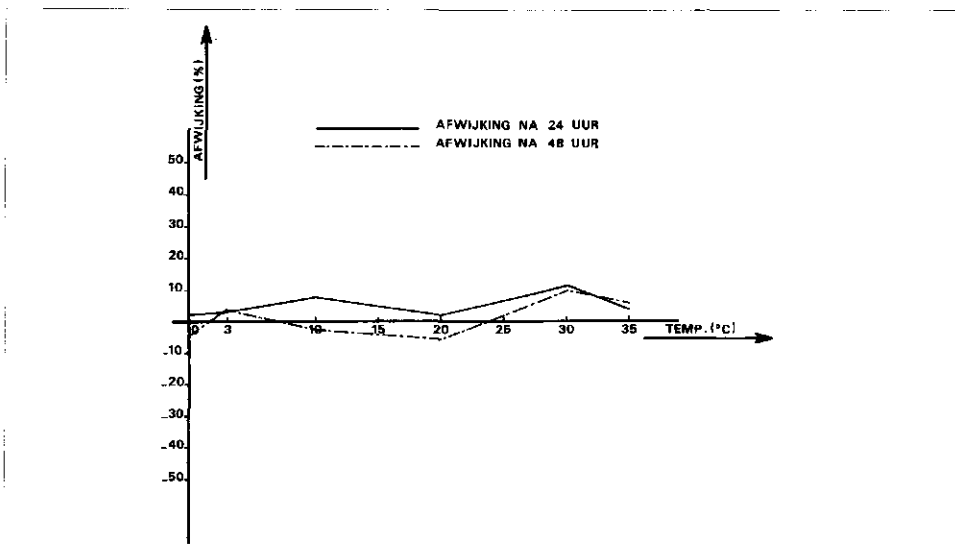
Afb. 1 - Afwijking van BZV-waarden van influent, bewaard bij diverse temperaturen (nulniveau: 111 - 321 mg/l).



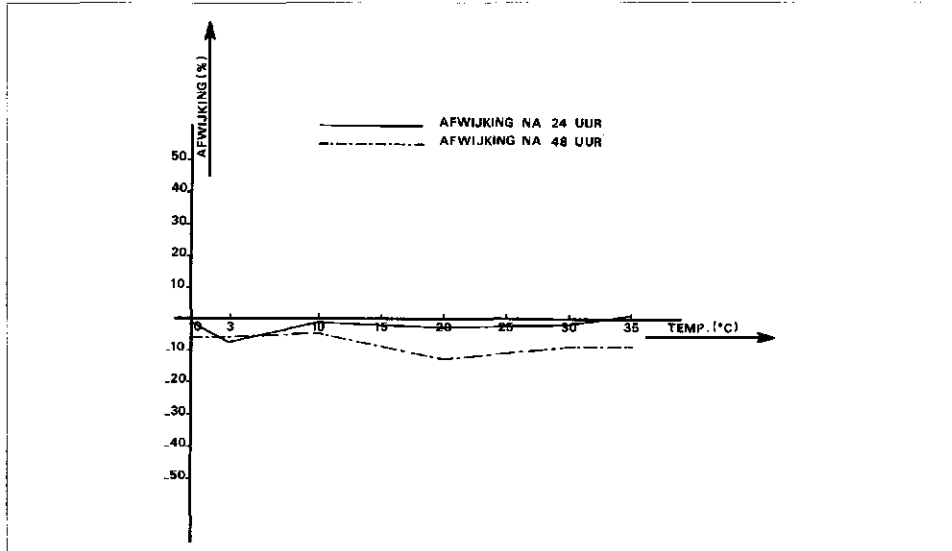
Afb. 2 - Afwijking van CZV-waarden van influent, bewaard bij diverse temperaturen (nulniveau: 198 - 536 mg/l).



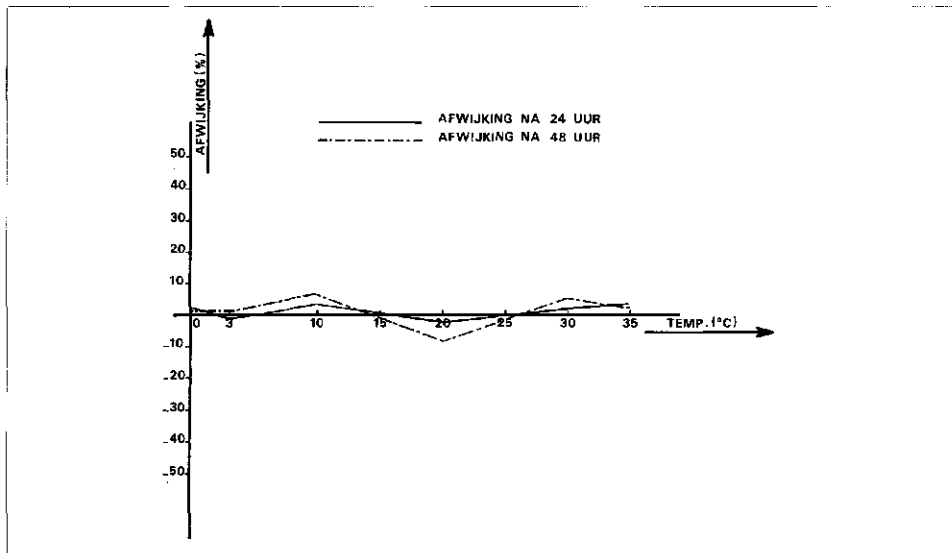
Afb. 3 - Afwijking van het NH_4-N gehalte van influent, bewaard bij diverse temperaturen (nulniveau: 18 : 30 mg/l).



Afb. 4 - Afwijking van het NH₃-N gehalte van effluent, bewaard bij diverse temperaturen (nulniveau: 7,5 - 25 mg/l).



Afb. 5 - Afwijking van het NO₃-N gehalte van effluent, bewaard bij diverse temperaturen (nulniveau: 1,5 - 32 mg/l).



4.5. Praktijkonderzoek

De resultaten van het onderzoek op laboratoriumschaal en het onderzoek naar het temperatuurverloop in het monstervat laten zien dat het in bepaalde gevallen aan te bevelen is het monster reeds tijdens de monsterneming te koelen. In de volgende paragrafen is een aantal koelmethode(n) op praktische haalbaarheid bekeken.

4.5.1. Koelmogelijkheden

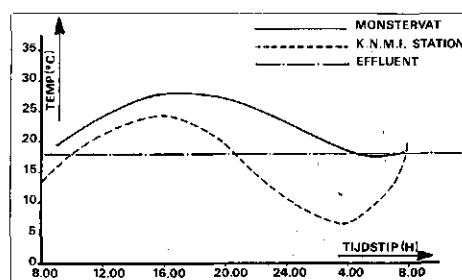
In dit praktijkonderzoek zijn de volgende koelmogelijkheden betrokken:

— *Geïsoleerd monstervat*, bestaande uit twee monstervaten van verschillende diameter in elkaar, waarbij de ontstane luchtlaag als isolatiemedium dienst doet. Het deksel van het vat werd afgeplakt met aluminiumfolie.

— *Ingegraven monstervat*, geplaatst in een gat in de grond, van ca. 1 meter diep. Het monstervat werd afgesloten met tempex, terwijl het gat werd afgedekt met hout.

— *Ingegraven monstervat met gebruikmaking van koelzakjes en 'eutectische worsten'*. Hierbij werden de in de handel

Afb. 6 - Temperatuur van het water in het monstervat, van de buitenlucht (KNMI-station) en van het effluent.



zijnde kampeerkoelzakjes en 'eutectische worsten', die van te voren werden ingevroren, als koelmedium aangewend. 'Eutectische worsten' zijn kunststofomhuldingen gevuld met een eutectische vloeistof. Deze vloeistof heeft als eigenschap dat bij onttrekking van warmte geen concentratieverandering en dus ook geen temperatuurverandering kan optreden, zodat het stollen van een dergelijk mengsel bij constante temperatuur verloopt.

— *Monstervat met ingebouwde koeling c.q. verwarming*. Op deze methode wordt later teruggekomen.

— *Koude accumulatieplaten zonder verdampingsspiraal*, dat wil zeggen roestvrijstalen platen gevuld met eutectische vloeistof.

— *Normale huishoudkoelkast of kampeerkoelkast*.

4.5.2. Resultaten

Met het geïsoleerde monstervat werd een temperatuursnivellering van vier graden verkregen ten opzichte van een niet-geïsoleerd, vergelijkbaar monstervat. Vanwege het geringe koeleffect is op deze methode niet nader ingegaan. Ingraven van het monstervat bleek meer effectief; niettemin bleek de grond een onvoldoend koelend vermogen te bezitten; een resultaat dat ook werd verwacht.

Het aanwenden van koelzakjes en 'eutectische worsten' behoort tot de mogelijkheden om monsters tot 3 °C te koelen. Afhankelijk van de af te voeren hoeveelheid warmte moeten echter veel zakjes en/of 'eutectische worsten' worden gebruikt; voor het invriezen daarvan kan een vrij grote diepvriesruimte noodzakelijk zijn. Dit betekent dat op de zuiveringsinrichting een diepvrieskist of -kast moet worden geïnstalleerd; daarom is ook deze methode niet nader uitgewerkt. Hetzelfde geldt voor het gebruikmaken van koude accumulatieplaten.

Toepassing van een koelkast heeft ook een aantal bezwaren. De koelkast zal constructief moeten worden aangepast aan de weersomstandigheden en de mogelijkheid tot de invoer van het monster. Daarnaast moet worden opgemerkt dat in een koelkast wél de omgeving van het monster snel wordt gekoeld maar het afvalwater zelf slechts zeer langzaam.

Op grond van bovenstaande resultaten is gezocht naar een methode van koeling die op eenvoudige wijze kan worden ingepast in het systeem van meting en bemonstering. Hierbij is ervan uitgegaan dat het monster onder alle omstandigheden op een temperatuur van 3 °C moet worden bewaard.

Dit betekent dat in perioden met lage buitenluchttemperaturen verwarming noodzakelijk is.

In samenwerking met het koeltechnische bureau 'Van West BV' te Heerde is een koel- en verwarmingsapparaat ontwikkeld (afb. 7). Het apparaat is het bij het Waterschap Zuiveringschap Limburg en de Provinciale Waterstaat van Utrecht in de praktijk getest.

De beproeving heeft zowel bij hoge als lage temperaturen (vorst) plaatsgevonden.

Bij hoge temperaturen trad ijsvorming op door condensatie; door aanpassing van de apparatuur werd dit euvel verholpen.

De verwarming van het monster gedurende de vorstperiode gaf geen moeilijkheden.

Met deze apparatuur kunnen monsters afvalwater op eenvoudige wijze en tegen geringe kosten (opgave firma Van West, ca. f 1.000,— op prijsbasis 1977) worden geconserveerd.

5. Samenvatting en conclusies

In deze publicatie zijn de resultaten van een op beperkte schaal uitgevoerd onderzoek naar de mogelijkheden van conserveren door koelen en invriezen van afvalwatermonsters beschreven.

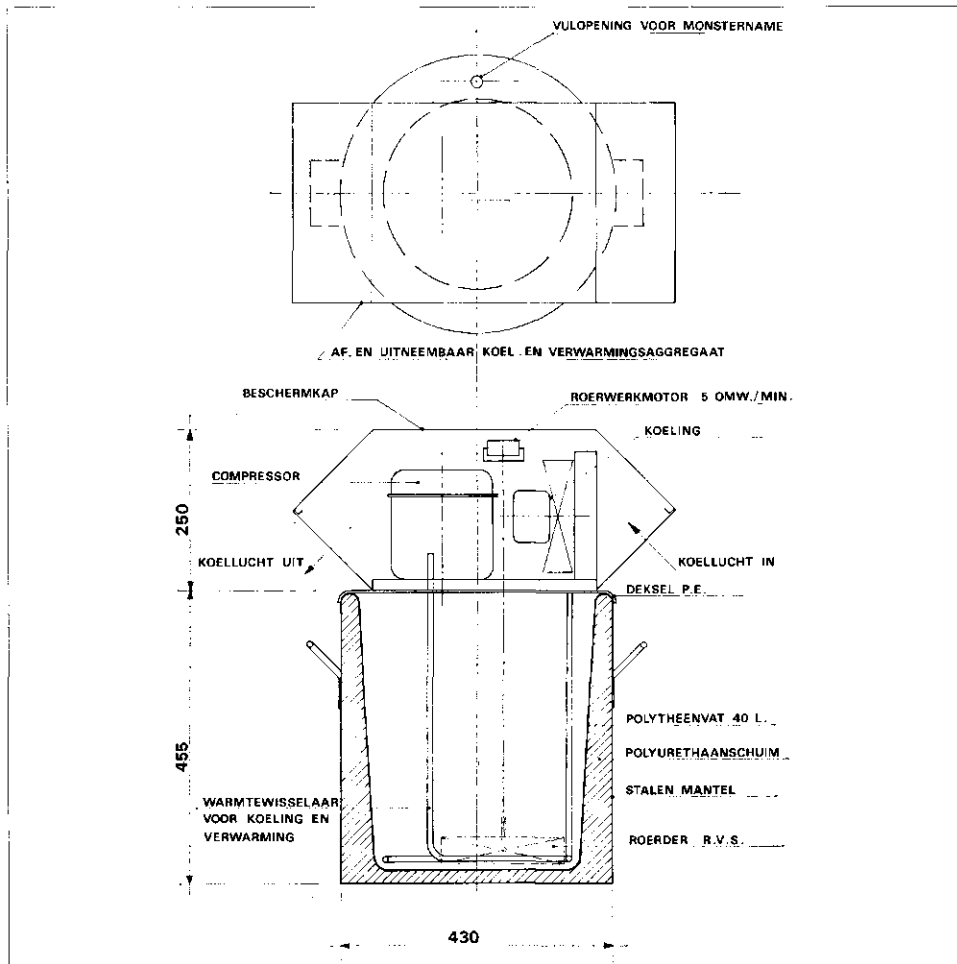
De volgende aspecten zijn onderzocht:

- de invloed van de temperatuur op de chemische samenstelling van afvalwatermonsters;
- de relatie tussen de buitenluchttemperatuur van het monster in het monstervat gedurende een etmaalbemonstering;
- de bruikbaarheid voor de praktijk van een aantal koelmethoden.

Uit de resultaten van de verschillende deelonderzoeken kan het volgende worden geconcludeerd:

- Zowel de temperatuur als de opslagtijd van het monster beïnvloeden de BZV- en CZV-waarden. Naarmate de temperatuur hoger en de opslagtijd langer is, worden deze waarden lager.
- Wanneer de BZV moet worden bepaald, dient bij opslag van het monster gedurende 24 uur of meer koeling tot 3 °C of invriezing te worden toegepast.
- Wanneer de CZV moet worden bepaald, dient bij opslag van het monster gedurende 48 uur of meer koeling tot 3 °C te worden toegepast. Opslag gedurende 24 uur bij temperaturen tot ca. 20 °C geeft geen grote afwijkingen van de CZV-waarden.
- Het ammoniakgehalte blijkt weinig, het nitraatgehalte geheel ongevoelig voor temperatuursinvloeden te zijn.
- Ten gevolge van accumulatie van warmte in het monstervat kan de temperatuur van het monster de buitenluchttemperatuur aanzienlijk overschrijden.

Afb. 7 - Koel- en verwarmingsapparatuur.



— Het is mogelijk gebleken op eenvoudige wijze en tegen geringe kosten de monsters tijdens de bemonstering op een temperatuur van 3 °C te houden door koeling c.q. verwarming.

6. Verantwoording

Het experimentele deel van dit onderzoek is voornamelijk uitgevoerd door de heren D. Beker en P. R. Boersma, student aan, resp., de Landbouwhogeschool te Wageningen en de Hogere Landbouwschool te Deventer.

Dank is verschuldigd aan het Waterschap Zuiveringschap Limburg, het Zuiveringschap Oostelijk Gelderland, de Provinciale Waterstaat van Utrecht, het Zuiveringschap West-Overijssel voor hun welwillende medewerking.

Literatuur

1. Eidgenössisches Departement des Innern. Bern 1974. 'Gewasserreinhalte', Richtlinien für die Untersuchung von Abwasser.
2. Institut für Wasserwirtschaft. 'Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung'. Jena, VEB Gustav Fischer Verlag. 1971 - 19.
3. Husmann, W. 'Praxis der Abwasserreinigung'. Springer-Verlag, Heidelberg. 1964, 2. neubearb. Auflage.

4. Hegi, H. R. und Fischer, E. 'Probenkonservierung für chemische Untersuchung an Häuslichen und Kommunalen Abwässern und Kläranlagen-abflüssen'. Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie 31, (1969), 162 - 174.
5. Abwassertechnische Vereinigung. 'Dienst und Betriebsanweisungen für das Personal von Kläranlagen'. Gesellschaft für Förderung der Abwassertechnik, Bonn 1976.
6. 'Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water' 14th ed, 1975. Am. Publ. Health. Ass., Washington.
7. Vermij, B. 'Meien en bemonsteren van afvalwater'. H₂O 7 (1974), 48 - 51.
8. Hellwig, D. H. R. 'Preservation of waste water samples'. Water Research 1 (1967), 79 - 91.
9. Crowley, J. B. 'Good sampling saves money'. Hydrocarbon Processing, October 1972, 164 - 167.
10. Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. 'Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung'. Weinheim, Verlag Chemie GmbH, 1960. (Bijgewerkt tot op heden).
11. Scherb, K. 'Zur Methodik der Untersuchung von Kläranlagen für häusliche und industrielle Abwässer'. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie, Bd 19 (1971) 239 - 257.

