Waterlaboratorium Zuid

KWR 04.055
September 2004

Validatie nieuwe kookproef kalkafzetting

KWR 04.55
September 2004

Validatie nieuwe kookproef kalkafzettng

© 2004 Kiwa N.V.
Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij electronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Kiwa N.V.
Water Research
Groningenhaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein

Telefoon 030 60 69 511
Fax 030 60 61 165
Internet www.kiwa.nl

Colofon

Titel
Validatie nieuwe kookproef kalkafzetting

Projectnummer
305585.020

Projectmanager
Henk Brink

Kwaliteitsborger
Nellie Slaats

Auteurs
Leo Keltjens[1], Henk Brink[2], Jack Hopmans[1] en
Danny Harmsen[2]

1 Stichting Waterlaboratorium Zuid
2 Kiwa N.V.

Dit rapport is openbaar

Voorwoord

Meting van de kalkafzettende eigenschappen van drinkwater is belangrijk voor waterbedrijven om beslissingen over conditionering te onderbouwen en om de klanten optimaal van dienst te kunnen zijn, bijvoorbeeld bij klachten. In het Bedrijfstakonderzoek zijn hiervoor in de jaren 1989 – 1997 meetmethoden ontwikkeld, waaronder de praktijkmeting PACC. De meting van de PACC heeft echter als nadeel dat het een relatief dure en bewerkelijke methode is, waardoor toepassing ervan minder verbreid is dan wenselijk. Waterlaboratorium Zuid heeft het initiatief genomen voor de ontwikkeling van een nieuwe kookproef, als alternatief voor de PACC-meting. In eerste instantie heeft WLZ zelf, later samen met Hydron Advies en Diensten, ervaring opgedaan met de interpretatie van de resultaten van de metingen. Deze ervaringen waren dermate veelbelovend, dat in samenwerking met Kiwa gezocht is naar bredere toepassing van de meetmethode. Waterlaboratorium Noord, Vitens, Hydron Advies en Diensten, Duinwaterbedrijf Zuid-Holland, Brabant Water en Waterleiding Maatschappij Limburg hebben vervolgens gezamenlijk opdracht gegeven voor het uitvoeren van het in dit rapport beschreven validatie-onderzoek van de nieuwe kookproef.

Het onderzoek is uitgevoerd in samenwerking tussen Kiwa en WLZ. Verder hebben de laboratoria WLN, Hydron Advies en Diensten, Het Waterlaboratorium en Vitens meegewerkt in het onderzoek. Deze deelnemers hebben de nieuwe kookproef nu operationeel.

In de Contactgroep Ontharding zijn de opzet en resultaten van het onderzoek besproken.

De auteurs danken alle betrokkenen, in het bijzonder van de deelnemende bedrijven: Jenny Dijkstra, Jantinus Bruins, René Stappenbeld, Frank Schoonenberg, Eric van den Hoeven, Ruud Kolpa, Marco Vos en Jeffrey de Leeuw.

Samenvatting

Meetmethoden kalkafzetting
Overmatige kalkafzetting is hinderlijk voor gebruikers van drinkwater en kan leiden tot extra kosten voor ontkalken en versnelde veroudering van apparaten. Een groot deel van de klachten die waterbedrijven krijgen over het water gaat over kalkafzetting. Voor waterbedrijven is het daarom belangrijk om de kalkafzettende eigenschappen van het water goed te kennen. In het bedrijfstakonderzoek zijn in de periode 1989-1997 nieuwe methoden ontwikkeld, waarvan de belangrijkste zijn de berekening van de $TACC_{90}$ (het Theoretisch Afzetbaar CalciumCarbonaat gehalte bij 90 ^{o}C) en de bepaling van de PACC (het in de Praktijk Afgezette CalciumCarbonaat). De $TACC_{90}$ wordt berekend op basis van de bekende watersamenstelling, en geeft een goede eerste indruk van de kalkafzettende eigenschappen. De praktijk is echter complexer, zodat een praktijkmeting noodzakelijk bleek voor een adequate karakterisering van de kalkafzettende eigenschappen. Hiervoor is de PACC ontwikkeld, waarbij de kalkafzetting in een gestandaardiseerd klein warm waterapparaat wordt vastgesteld. In het onderzoek is een duidelijke relatie aangetoond tussen problemen met kalkafzetting in de praktijk en de uitkomsten van de PACC-meting.

In de afgelopen jaren zijn de $TACC_{90}$ en PACC op veel locaties succesvol ingezet. Nadeel van de PACC-meting is dat het een relatief complexe en dure meting is; er kan slechts één meting per dag worden uitgevoerd. Dit belemmert het grootschalig en routinematig inzetten van de meetmethode. Waterlaboratorium Zuid heeft daarom het initiatief genomen om te kijken naar een alternatieve methode, waarmee sneller en goedkoper gemeten kan worden. De oplossing is gevonden in een nieuwe kookproef.

Validatie nieuwe kookproef
Deze nieuwe kookproef is nu gevalideerd. De validatie bestond uit twee onderdelen:

- het vaststellen van de reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid van de meting
- het vaststellen van de relatie tussen de uitkomsten van de kookproef en de uitkomsten van de PACC.

De herhaalbaarheid van de nieuwe kookproef is onderzocht door de meting door één laboratorium op drie watertypen acht keer uit te voeren. De reproduceerbaarheid is vastgesteld door de meting door vijf deelnemers op vier watertypen uit te laten voeren. Uit dit onderzoek blijkt dat de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid goed zijn.
De belangrijkste kritische punten bij de uitvoering van de nieuwe kookproef zijn:

- Het vaststellen van het moment waarop het water begint te koken blijkt kritisch te zijn voor de resultaten, en kan van analist tot analist verschillen.

- De calciumbepaling die wordt uitgevoerd als onderdeel van de nieuwe kookproef moet voldoende precies worden uitgevoerd. Dit kan door middel van titratie, ICP of AAS, maar niet met behulp van een cuvettenmethode.

Relatie met problemen in de praktijk
De relatie tussen de uitkomsten van de nieuwe kookproef en de PACC is vastgesteld door voor tien locaties met zeer verschillende watersoorten beide metingen tegelijkertijd uit te voeren. Daarnaast zijn gegevens verzameld van watersoorten waarmee in het verleden zowel PACC-metingen als kookproeven zijn uitgevoerd, zij het op verschillende tijdstippen. Gecontroleerd is of de watersamenstelling tussentijds significant in veranderd.
De resultaten van de historische gegevens tonen een duidelijk verband aan tussen de uitkomsten van de nieuwe kookproef en van de PACC. Bij sterk kalkafzettend water neemt de spreiding in waarden weliswaar toe, maar op grond van de gegevens is geconcludeerd dat de kookproef een goede vervanger is van de PACC-meting.
De nieuw uitgevoerde metingen tonen ook een relatie tussen de uitkomsten van de kookproef en de PACC, al wijkt de relatie enigszins af van de relatie op basis van de historische gegevens. Uit controlemetingen is gebleken dat in deze nieuwe meetserie de PACC-meting geen goede waarden heeft gegeven. De conclusies zijn daarom gebaseerd op de historische gegevens.
De voorheen gestelde grenswaarde voor de PACC waaronder problemen met kalkafzetting schaars zijn (0,2 mmol/l) blijkt vergelijkbaar te zijn voor de nieuwe kookproef met een grenswaarde van circa 0,4 tot 0,6 mmol/l.

Conclusie en aanbevelingen
De kookproef is geschikt om routinematig op grotere schaal ingezet te worden, zodat waterbedrijven een goed beeld kunnen krijgen van de kalkafzettende eigenschappen van het drinkwater.
Aanbevolen wordt om met enige regelmaat ringonderzoeken uit te voeren met de kookproef, zodat de resultaten onderling vergelijkbaar blijven.
Tevens wordt aanbevolen om de ervaringen met de nieuwe kookproef over enkele jaren te evalueren. Bijzondere aandacht daarbij verdient de relatie tussen de uitkomsten van de kookproef en de klantenperceptie ten aanzien van kalkklachten. Op grond van een dergelijke evaluatie kunnen eventueel grenswaarden worden bijgesteld.

Inhoud

	Voorwoord	**1**
	Samenvatting	**3**
	Inhoud	**5**
1	**Inleiding**	**7**
2	**Ontwikkeling kookproef nieuwe stijl**	**11**
3	**Validatie nieuwe kookproef**	**13**
3.1	Opzet van het onderzoek	13
3.2	Resultaten	14
3.2.1	Detectiegrens	14
3.2.2	Herhaalbaarheid	14
3.2.3	Reproduceerbaarheid	15
3.2.4	Meetonzekerheid	16
3.3	Conclusies validatie	17
4	**Relatie met de PACC**	**19**
4.1	Opzet van het onderzoek	19
4.2	Resultaten	20
4.2.1	Relatie tussen kookproef en PACC op grond van gelijktijdige metingen	20
4.2.2	Relatie tussen kookproef en PACC op grond van historische data	20
4.3	Conclusies relatie kookproef met PACC	24
5	**Meten van de kalkafzettende eigenschappen van drinkwater**	**25**
6	**Literatuur**	**27**

© Kiwa N.V.

1 Inleiding

Meetmethoden kalkafzetting
In de jaren 1989 – 1997 zijn in het Bedrijfstakonderzoek Waterbedrijven nieuwe meetmethoden ontwikkeld voor de bepaling van de kalkafzettende eigenschappen van drinkwater (Projectbegeleidingsgroep Kalkafzetting, 1997). Aanleiding waren klachten en problemen met kalkafzetting op enkele locaties waar tot ontharding was overgegaan. Het bleek dat bestaande methoden en parameters niet geschikt waren om een goed beeld te krijgen van het optreden van kalkafzetting in die praktijksituaties. Verder ontbrak een eenduidig verband tussen kalkklachten van consumenten enerzijds en bestaande parameters als hardheid en verzadigingsindex (SI) anderzijds. Het onderzoek heeft geleid tot een set van parameters die de kalkafzetting beter karakteriseren:

1. Het "*Theoretisch Afzetbaar Calciumcarbonaat bij 90 °C" (de $TACC_{90}$)* geeft op basis van de actuele watersamenstelling en met behulp van een thermodynamische berekening aan hoeveel kalk moet neerslaan voor het water in evenwicht is. De $TACC_{90}$ geeft de maximale hoeveelheid kalksteen die kan ontstaan bij verwarming van het drinkwater tot 90°C, indien de opwarming in een gesloten systeem plaatsvindt en er dus geen ontgassing optreedt.
2. Het "*Praktisch Afzetttend Calciumcarbonaat" (de PACC)* geeft op basis van een hechtingsmeting onder gestandaardiseerde omstandigheden aan in welke mate kalkafzetting optreedt bij verwarming van drinkwater. De hechtingsmeter is een klein warmwatertoestel, waarin de omstandigheden zoveel mogelijk gelijk zijn aan de omstandigheden in huishoudelijke warmwatertoestellen als gasgeisers en combi-cv-toestellen.
3. Het *Nucleërend vermogen of nucleatie-index (NI)*, waarmee de snelheid wordt gemeten waarmee kalkafzetting begint. De meetmethode is ontwikkeld om de invloed van microkristallen calciumcarbonaat op de snelheid van kalkafzetting vast te stellen. Microkristallen calciumcarbonaat kunnen vooral ontstaan bij ontharding in korrelreactoren, maar ook bijvoorbeeld bij dosering van loog.

Behoefte aan snelle praktijkmeting
De ontwikkelde meetmethoden zijn met groot succes in de praktijk ingezet. Toepassingen betreffen onder andere het optimaliseren van onthardingsinstallaties, het onderbouwen van de noodzaak van ontharding en het oplossen van klachten van consumenten over kalkafzetting.
Bij deze toepassingen is gebleken dat een praktijkmeting (zoals de PACC) essentiëel is. Alleen berekening van de thermodynamische drijvende kracht ($TACC_{90}$) is in veel gevallen onvoldoende gebleken, doordat nog teveel onbekende factoren de mate van kalkafzetting beïnvloeden.

Nadeel van de PACC-meting is dat het een relatief tijdsrovende en dure meetmethode is. Er kan één meting per dag worden uitgevoerd, waarbij een analist het grootste deel van die dag bij de meting betrokken is. Dit maakt dat de toepassing van de meting werd belemmerd. Het routinematig (bijvoorbeeld jaarlijks) bepalen van de kalkafzettende eigenschappen van het drinkwater van het waterbedrijf is met de PACC-meting niet goed mogelijk. Het bij klachten over kalkafzetting testen van verschillende oplossingen is met de PACC-meting eveneens tijdrovend en kostbaar.

De oude en de nieuwe kookproef
Waterlaboratorium Zuid heeft daarom gezocht naar een eenvoudig alternatief voor de bepaling van de mate van kalkafzetting. Dit alternatief is gevonden in een verbeterde versie van een eerder in de jaren 80 ontwikkelde kookproef (zie ook hoofdstuk 2).

In de jaren 80 is de kookproef als meetmethode ontwikkeld voor het beoordelen van de werking van korrelreactoren en de na geschakelde filters op carry-over (Kostense, 1988). Aanleiding waren klachten over kalkafzetting uit het voorzieningsgebied van ontharde watersoorten. In korrelreactoren waar met natronloog of kalkmelk wordt onthard, ontstaan calciumcarbonaat-kristallen ("carry-over"). Deze kristallen zijn klein en worden over het algemeen grotendeels door filtratie uit het water verwijderd. Wanneer er teveel microkristallen in het leidingwater terecht komen, veroorzaken ze troebeling in het water tijdens koken. Bij de uitvoering van de kookproef is in diverse varianten de troebelingsgraad voor en na koken bepaald. Om tot een uniforme en reproduceerbare uitvoering te komen is de invloed van de opwarmtijd, de kooktijd, de afkoeltijd en de invloed van membraanfiltratie van het monster op het resultaat onderzocht. De werkwijze en resultaten zijn beschreven in "De carry-over index: indicatie voor carry-over in met natron-loog onthard water" van Kostense et al (1986). De resultaten van de bepaling van de troebeling na koken zijn kwalitatief en hangen af van de chemische oververzadiging van het water en van de reeds aanwezige microkristallen calciumcarbonaat.

WLZ heeft deze kookproef verbeterd door de bepaling van de kalkafzetting kwantitatief te maken. In plaats van de troebeling voor en na koken wordt het calciumgehalte voor en na koken vast gesteld. In de loop der jaren is de methode verder geoptimaliseerd. Deze geoptimaliseerde uitvoeringsvorm van de kookproef is inmiddels in Limburg, Noord-Brabant en in Zuid-Holland ingezet, en de uitkomsten lijken veelbelovend.

Onderzoek 'validatie nieuwe kookproef kalkafzetting'
Om de complexe PACC-meting te vervangen door de eenvoudige kookproef nieuwe stijl is een project geformuleerd met de titel "Validatie nieuwe kookproef kalkafzetting". De doelstelling van het project is tweeledig: het vaststellen van de herhaalbaarheid, de reproduceerbaarheid en de robuustheid van de kookproef nieuwe stijl (hoofdstuk 3) en het vaststellen van het verband tussen de uitkomsten van de kookproef nieuwe stijl en de PACC-meting (hoofdstuk 4).

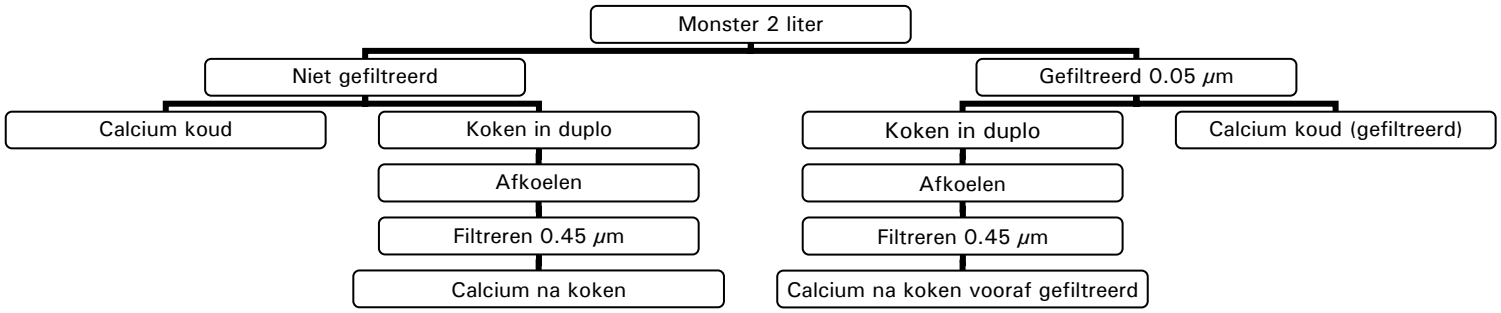
Een cluster van zes bedrijven heeft opdracht gegeven voor het onderzoek, namelijk Waterlaboratorium Noord, Vitens, Hydron Advies en Diensten, Duinwaterbedrijf Zuid-Holland, Brabant Water en Waterleiding Maatschappij Limburg. De laboratoria van deze bedrijven te weten WLZ, WLN, Hydron Advies en Diensten, Het Waterlaboratorium en Vitens hebben meegewerkt in het onderzoek.

2 Ontwikkeling kookproef nieuwe stijl

In het verleden is regelmatig de troebeling voor en na koken van diverse watermonsters vastgesteld. Voor het opwarmen en het koken van de watermonsters is conform de beschrijving van Kostense et al (1986) steeds respectievelijk 20 en 5 minuten aangehouden. De troebeling na koken van hetzelfde monster varieerde enorm, bijvoorbeeld van 3.5 tot 7.5 FTE of van 6.7 tot 22 FTE. De resultaten bleken slecht reproduceerbaar, mede omdat de troebelingsgraad een kwalitatieve bepalingsmethode is. Getracht is de kalkafzetting te kwantificeren door analyse van het gehalte gesuspendeerde stoffen na koken en afkoelen. Deze resultaten bleken eveneens niet reproduceerbaar, vooral omdat ook kalkafzetting op de wand van de erlenmeyer plaatsvindt. Besloten is over te stappen op de bepaling van het opgeloste calciumgehalte voor en na koken. Om na koken het water en de kalkafzetting te scheiden wordt het monster na koken en afkoelen over een 0.45 µm membraanfilter gefiltreerd. Vervolgens wordt in het gefiltreerde water het calciumgehalte vastgesteld. Het verschil in calcium voor en na koken is de hoeveelheid kalkafzetting.

Uit de proeven van Kostense et al (1986) bleek ook dat door filtratie over 0,05 µm membraanfilters calciumcarbonaatkristallen en andere deeltjes, die de troebeling na koken veroorzaken, effectief worden verwijderd. Door een deel van het water vooraf te filtreren over een 0,05 µm membraanfilter wordt de kalkafzetting vastgesteld die wordt veroorzaakt door "microkristallen" (calciumcarbonaatkristallen en andere deeltjes) die in het water aanwezig zijn.

Onderstaand is de uitvoering van de kookproef schematisch weergegeven. In bijlage 1 is een uitgebreide beschrijving van de kookproef gegeven.



Figuur 1 Schematische weergave onderdelen van de kookproef

In bovenstaand schema geeft het verschil in gehalte tussen "Calcium koud" en "Calcium na koken"de kalkafzetting weer zoals de klant die thuis of in het bedrijf zal ervaren. De kalkafzetting na koken wordt vastgesteld door het water te koken, af te koelen, te filtreren en het calciumgehalte vast te stellen.

Door een watermonster voorafgaande aan het koken ook nog te filtreren over een 0,05 µm membraanfilter is na te gaan of de afzetting van calciumcarbonaat plaats vindt door aanwezigheid van "microkristallen" in het water. Het gedeelte van de kalkafzetting dat veroorzaakt wordt door filtreerbare deeltjes wordt dan bepaald. In bovenstaand schema het verschil in gehalte "Calcium na koken" en "Calcium na koken vooraf gefiltreerd". Beide grootheden worden onder gestandaardiseerde omstandigheden, zoals beschreven in bijlage 1, vastgesteld.

3 Validatie nieuwe kookproef

3.1 Opzet van het onderzoek

Om de nieuwe kookproef te valideren, zijn de detectiegrens, de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid vastgesteld, en is een indruk verkregen van de meetonzekerheid van de toegepaste calciumbepaling.

De *detectiegrens* is vastgesteld door additie van kleine bekende hoeveelheden calcium aan het kalkafzettend reine water van PS Seppe. Voor en na additie zijn kookproeven uitgevoerd.

De *herhaalbaarheid* is vastgesteld door kookproeven uit te voeren met het ruwwater, het gezamenlijk filtraat na ontharding en het reine water van PS Seppe. Van deze drie watersoorten is door dezelfde analist achtmaal een volledige kookproef uitgevoerd, inclusief het filtreren, het koken, het afkoelen en de bepaling van het calciumgehalte voor en na koken.

Voor de bepaling van de *reproduceerbaarheid* zijn kookproeven uitgevoerd op één locatie, door vijf deelnemers met vier watersoorten. Per watersoort zijn in totaal 10 resultaten beschikbaar aangezien door iedere deelnemer tweemaal een volledige kookproef is uitgevoerd, inclusief het filtreren, het koken en bepaling van het calciumgehalte voor en na koken. De deelnemers voerden de bepaling van het calciumgehalte volgens hun eigen methode uit. De metingen zijn uitgevoerd met water van de locaties opgesomd in tabel 1. Het onderzoek is op de dag van monsterneming uitgevoerd.

Tabel 1: Voor de bepaling van de reproduceerbaarheid gebruikte watersoorten

Bedrijf	Herkomst	Watersoort
Hydron	Drinkwater Utrecht, PS Groenekan	Met NaOH onthard drinkwater
Hydron	Reinwater PS de Elzengors Zwijndrecht	Niet onthard oeverfiltraat/grondwater
Hydron	Reinwater PS Hendrik-Ido-Ambacht	Met NaOH onthard oeverfiltraat
Vitens	Reinwater PS Epe	Zacht grondwater

De *meetonzekerheid van de toegepaste calciumbepaling* is geschat uit de resultaten van de controlemonsters die tijdens de kookproeven zijn geanalyseerd. Ook resultaten uit het verleden zijn hiervoor gebruikt. De meetonzekerheid is geschat volgens de door WLZ gebruikte werkwijze, die beschreven in het WLZ werkvoorschrift LALWK027.01 met de titel “Meetonzekerheid”.

3.2 Resultaten

3.2.1 Detectiegrens

Ter vaststelling van de detectiegrens is 2,0 mg/l calcium toegevoegd aan het reine water van PS Seppe. Het calcium is toegevoegd als calciumnitraat opgelost in 0,5 mol/l salpeterzuur en vervolgens geneutraliseerd met natronloog om ongewenste pH-veranderingen te voorkomen. Voor en na additie zijn kookproeven uitgevoerd. De resultaten van de kookproeven zijn in detail gegeven in bijlage 2; de belangrijkste resultaten zijn samengevat in tabel 2.

Tabel 2 Resultaten bepaling detectiegrens kookproef

Behandeling	Reinwater + 2,0 mg/l Ca	Reinwater	Verschil
Koud	59,20	57,33	1,87
Koud gefiltreerd	59,18	57,38	1,80
Gekookt	36,72	33,76	2,96
Kalkafzetting	22,48	23,56	-1,08
Gefiltreerd gekookt	48,04	44,82	3,22
Effect µ-kristallen	11,34	10,59	-0,75

Uit de resultaten volgt dat de geaddeerde hoeveelheid calcium in onbehandeld en gefiltreerd water goed wordt teruggevonden. Na koken zijn de resultaten niet meer goed te interpreteren. Blijkbaar draagt het toegevoegde calcium niet eenduidig bij aan de kalkafzetting. De proefopzet blijkt niet geschikt om de detectiegrens van de kookproef vast te stellen.

3.2.2 Herhaalbaarheid

De herhaalbaarheid is vastgesteld door kookproeven uit te voeren met het ruwwater, het gezamenlijk filtraat na ontharding en het reine water van PS Seppe in de periode van 18 tot en met 27 februari 2004. Van deze drie watersoorten is door dezelfde analist achtmaal een volledige kookproef uitgevoerd, inclusief het filtreren, het koken en de bepaling van het calciumgehalte voor en na koken.
De resultaten van de kookproeven zijn in detail gegeven in bijlage 3; de belangrijkste resultaten zijn samengevat in tabel 3.

Tabel 3 Resultaten bepaling herhaalbaarheid kookproef

	Kalkafzetting			Effect µ-kristallen		
	Calcium mg/l	SD	n	Calcium mg/l	SD	n
Ruw water	35,10	3,662	6	9,70	4,255	6
Gezamenlijk filtraat 15 t/m 22	27,88	1,028	8	12,75	1,001	8
Reinwater	23,56	0,927	8	10,59	0,460	8

Bij de bepaling van de herhaalbaarheid van de kookproef van het ruwwater deed zich een complicatie voor. De 2 resultaten verkregen op de tweede meetdag weken sterk af van de 6 resultaten verkregen op de eerste meetdag. Om die reden zijn de resultaten van de tweede meetdag niet meegerekend.

Uit tabel 3 blijkt dat de standaarddeviatie van de bepaling van de kalkafzetting van het ruwwater beduidend hoger is dan van de beide andere watersoorten. Hoogstwaarschijnlijk worden deze verschillen veroorzaakt door het optreden van ontijzering in het ruwe water. Dit strookt met de ervaring dat kookproeven uitgevoerd dienen te worden met "chemisch stabiel" water.

De herhaalbaarheid van de kalkafzetting blijkt voor het onderzochte gezamenlijk filtraat en het reinwater van PS Seppe beter dan 5 %, terwijl ook het "effect van µ-kristallen" goed is te kwantificeren met een herhaalbaarheid kleiner dan 8 %.

3.2.3 *Reproduceerbaarheid*

De reproduceerbaarheid is vastgesteld door op 15 en 16 juni 2004 kookproeven uit te voeren met de in tabel 1 gegeven watersoorten. Van deze vier watersoorten is door vijf medewerkers van de deelnemende bedrijven tweemaal een volledige kookproef uitgevoerd, inclusief het filtreren, het koken en de bepaling van het calciumgehalte voor en na koken. Ieder laboratorium heeft een eigen opstelling gebruikt.

In bijlage 4 zijn de resultaten van deze kookproeven in detail weergegeven. In tabel 4 zijn de belangrijkste resultaten samengevat.

Tabel 4 Resultaten bepaling reproduceerbaarheid kookproef

	Kalfafzetting			**Effect µ-kristallen**		
	Calcium mg/l	**SD**	**n**	**Calcium mg/l**	**SD**	**n**
Drinkwater Utrecht	5,69	3,838	16	1,93	2,766	15
Reinwater PS de Elzengors	14,26	3,764	14	4,83	2,491	11
Reinwater PS Hendrik-Ido-Ambacht	4,85	2,143	16	3,40	1,937	16
Reinwater PS Epe	1,26	0,651	12	0,30	0,432	13

Eén van de deelnemers gebruikte een cuvettentest voor de calciumbepaling; de andere deelnemers hebben het calciumgehalte titrimetrisch bepaald. Er zijn een aantal monsters achteraf gecontroleerd met een ICP-meting. Geconstateerd is dat de cuvettentest sterk afwijkende resultaten te zien geeft. Conclusie is dat deze analysemethode niet voldoende juist is voor toepassing bij de kookproef.

De vier onderzochte watersoorten blijken allen relatief weinig kalkafzetting te vertonen. De spreiding is daardoor relatief groot. Vergelijking van de standaarddeviatie van Utrecht en De Elzengors laat zien dat de waarde gelijk is, terwijl de hoeveelheid kalkafzetting bijna een factor drie verschilt.

Het water van pompstation Epe vertoont weinig kalkafzetting. Er is geen harde detectiegrens voor de meting bekend (paragraaf 3.2.1), maar de uitkomsten van Epe liggen wel in de buurt van waarden die nog betrouwbaar te meten zijn.

Op 29 juni 2004 hebben de medewerkers van de betrokken bedrijven de meetmethode geëvalueerd. Daarbij is ook een inschatting gemaakt op welke wijze de uitvoering van de meting nog verder kan worden geoptimaliseerd. Naar verwachting is de meeste winst te halen bij:

- de duur van het koken. Het moment waarop het water begint te koken is moeilijk eenduidig te definieren
- de juistheid van de calciumbepaling .

Minder verbetering wordt verwacht van:

- selectie van erlenmeyers die ongeveer dezelfde opwarmtijd geven
- type en uitvoering van de kookplaat
- invloed van de begintemperatuur van het watermonster
- verdampingsfactor die voor alle monsters op 95 % is gesteld

Tijdens deze evaluatie is de wens uitgesproken om de betrouwbaarheid van de methode verder te verhogen door meer ervaring op te doen en deze ervaring te delen, en door het uitvoeren van ringonderzoeken in de toekomst.

3.2.4 Meetonzekerheid

De meetonzekerheid van de door WLZ toegepaste titrimetrische calciumbepaling is berekend uit de resultaten van de controlemonsters, werkelijke waarde 50,0 mg/l calcium, die sinds 2000 tijdens de uitvoering van de kookproeven zijn geanalyseerd. De berekening is uitgevoerd volgens de werkwijze beschreven in het WLZ werkvoorschrift LALWK027.01 met de titel "Meetonzekerheid". De 210 waarnemingen leveren een gemiddelde waarde van 49,68 mg/l calcium (juistheid 99,4 %) met en standaard deviatie van 0,91 mg/l. De gecombineerde standaardmeetonzekerheid bedraagt 1,8 %, de geëxpandeerde meetonzekerheid bedraagt 3,7 %.

Vier van de vijf deelnemers gebruiken een titrimetrische methode om het calciumgehalte vast te stellen. Aangezien bij de bepaling van de reproduceerbaarheid van de kookproef controlemonsters met een werkelijke waarde van 50,0 mg/l calcium zijn meegenomen is de meetonzekerheid te berekenen. Het betreft 8 waarnemingen met een gemiddelde van 49,39 (juistheid 98,8 %) met een standaard deviatie van 1,27 mg/l. De gecombineerde standaardmeetonzekerheid bedraagt 2,8 %, de geëxpandeerde meetonzekerheid bedraagt 5,5 %. De gehalten vastgesteld door de deelnemer met de afwijkende meetmethode wijken significant af. Het gemiddelde van 8 waarnemingen bedroeg 44,15 mg/l (juistheid 88,3 %) met een standaard deviatie van 0,46 mg/l.

3.3 Conclusies validatie

De nieuwe kookproef is goed uitvoerbaar en betrouwbaar gebleken, met een goede herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid.

Kritisch punt bij de kookproef blijkt de calciumbepaling te zijn. De juistheid van de calciumgehalten moet voldoende zijn. De titrimetrische methode , en de methoden met behulp van ICP en AAS blijken te voldoen, maar een cuvettenmethode is ongeschikt gebleken.

Om de onderlinge uitwisselbaarheid van gegevens van laboratoria te waarborgen, verdient het aanbeveling om in de toekomst ringonderzoeken met de kookproef uit te voeren. Bovendien dient nagegaan te worden of de kookproef nog verder gestandaardiseerd kan worden onder andere door het eenduidig definiëren van het moment waarop het water kookt, bijvoorbeeld via temperatuurmeting.

4 Relatie met de PACC

4.1 Opzet van het onderzoek

De relatie tussen de uitkomsten van de kookproef en de uitkomsten van de PACC-meting is onderzocht. In voorgaand onderzoek is al vastgesteld dat er een goede relatie is tussen de uitkomsten van de PACC en problemen in de praktijk (Projectbegeleidingsgroep Kalkafzetting, 1997). Door aan te tonen dat er een goede relatie is tussen de kookproef en de PACC, wordt dus ook aangetoond dat er een goede relatie is tussen de kookproef en problemen in de praktijk.

De relatie tussen de nieuwe kookproef en de PACC is onderzocht door meetwaarden verkregen met hetzelfde water te vergelijken. Voor dit onderzoek is op tien locaties een watermonster genomen, waarmee tegelijkertijd een kookproef en een PACC-meting is uitgevoerd (tabel 5). Deze 10 watersoorten zijn zodanig geselecteerd, dat een goede spreiding in kalkafzettende eigenschappen wordt verwacht. Verder zijn in de selectie watersoorten opgenomen vanuit verschillende bronnen (grondwater, oeverfiltraat en oppervlaktewater), zowel onthard als niet-onthard.

Daarnaast zijn gegevens verzameld van watersoorten waar in het verleden PACC-metingen en kookproeven zijn uitgevoerd. Deze metingen zijn in het algemeen niet gelijktijdig gedaan. In sommige gevallen heeft er een periode van enkele jaren gelegen tussen de PACC-meting en de uitvoering van de kookproef. Door de $TACC_{90}$ resultaten te vergelijken is beoordeeld of beide metingen zijn uitgevoerd met water van een vergelijkbare watersamenstelling. Bij $TACC_{90}$-waarden die meer dan 10% verschillen is de watersamenstelling significant verschillend en zijn de resultaten niet gebruikt voor de vergelijking van de kookproef en de PACC-meting.

Tabel 5 Watersoorten voor vergelijking PACC-meting en kookproef

Bedrijf	Watermonster	
DZH	Reinwater PS Katwijk	Oppervlaktewater onthard met NaOH
Hydron	Reinwater PS de Elzengors Zwijndrecht	Niet onthard oeverfiltraat / grondwater
Hydron	Reinwater PS Hendrik-Ido-Ambacht	Met NaOH onthard oeverfiltraat
WML	Reinwater PS Caberg	Hard grondwater
WML	Reinwater PS Ospel	Grond + Oppervlakte
Vitens	Reinwater PS Epe	Zacht grondwater
Vitens	Water Epe na verblijftijd (Doornspijk)	Zacht grondwater met iets verhoogde kalkafzetting
BW	Ruwwater PS Seppe	Hard ijzerhoudend grondwater
BW	Gezamenlijk filtraat PS Seppe	Met kalkmelk onthard grondwater
BW	Reinwater PS Seppe	Met kalkmelk onthard grondwater

4.2 Resultaten

4.2.1 Relatie tussen kookproef en PACC op grond van historische data

De relatie tussen de resultaten van de PACC-meting en de kookproef is onderzocht door historische resultaten te vergelijken. In bijlage 5 zijn in detail de resultaten gegeven van watersoorten waarbij in het verleden op verschillende tijdstippen een PACC-meting óf een kookproef is uitgevoerd. Tabel 6 geeft de resultaten van watersoorten waarbij in het verleden op verschillende tijdstippen een PACC-meting én een kookproef is uitgevoerd. Indien de $TACC_{90}$-waarden per watersoort meer dan 10% verschillen is de watersamenstelling significant verschillend en zijn de resultaten niet opgenomen in de tabel. De gegevens zijn ook weergegeven in figuur 2.

Tabel 6 Resultaten waarbij in het verleden op verschillende tijdstippen een PACC-meting en een kookproef is uitgevoerd met dezelfde watersoort van een vergelijkbare watersamenstelling;

Watersoort	PACC mmol/l	$TACC_{90}$ mmol/l	Kalkafzetting kookproef mmol/l	$TACC_{90}$ mmol/l
Son	0,03	0,51	0,06	0,54
Macharen	0,38	0,81	1,02	0,82
Nuland	0,18	0,95	0,64	0,92
Lieshout	0,53	1,06	1,15	1,08
Veghel	0,25	1,11	0,78	NB
Veghel	0,37	1,09	0,78	NB
Lieshout/Son	0,20	0,90	0,58	0,86
IJzeren Kuilen - Ruw	0,40	1,34	1,71	1,33
IJzeren Kuilen - Rein	0,05	0,20	0,26	0,22
De Beitel - Ruw	0,36	1,24	1,37	1,21
De Beitel - Rein	0,22	0,56	0,67	0,52
Herten	0,63	1,18	1,71	1,18
Herten	0,63	1,18	1,60	1,13

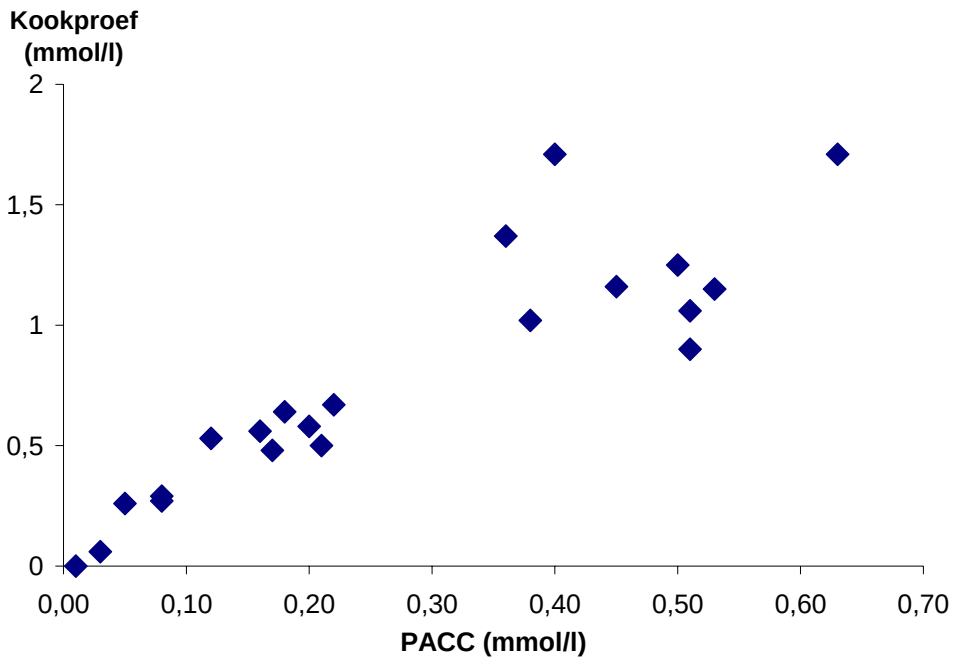
NB = niet bepaald

In tabel 7 zijn de resultaten gegeven van watersoorten waarmee in het verleden gelijktijdig een PACC-meting en een kookproef is uitgevoerd. Tevens is de $TACC_{90}$ gegeven. Het betrof een onderzoek naar de kalkafzettende eigenschappen van het water van Lieshout en Son. Het reine water van Lieshout, het reine water van Lieshout met recirculatie op de beluchtings- en ontgassingstorens (BOT), mengwater van Lieshout en Son in een bepaalde verhouding en het product van de onthardingsinstallatie zijn toen onderzocht (Van de Wetering, 2000).

Tabel 7 Resultaten onderzoek Lieshout, waarbij in het verleden gelijktijdig een PACC-meting en een kookproef is uitgevoerd

Watersoort	PACC mmol/l	Kalkafzetting Kookproef mmol/l	$TACC_{90}$ mmol/l
Lieshout rein	0,51	1,06	1,13
Lieshout rein	0,50	1,25	1,12
Lieshout met recirculatie	0,45	1,16	1,08
Lieshout met recirculatie	0,51	0,90	1,13
Lieshout/Son mengwater	0,12	0,53	0,91
Lieshout/Son mengwater	0,16	0,56	0,95
Lieshout hardheid 1 mmol/l	0,08	0,27	0,26
Lieshout hardheid 1 mmol/l	0,08	0,29	0,26
Lieshout hardheid 1,5 mmol/l	0,17	0,48	0,48
Lieshout hardheid 1,5 mmol/l	0,21	0,50	0,48

De meetwaarden van zowel tabel 6 als 7 zijn in onderstaande figuur opgenomen.



Figuur 2 Relatie tussen de kookproef en de PACC op basis van historische gegevens.

De historische gegevens laten een duidelijk verband zien tussen de uitkomsten van de kookproef en de PACC-meting.

Bij hogere PACC- en kookproef waarden neemt de spreiding in de uitkomsten toe. Een mogelijke oorzaak voor die spreiding is het verschil in meetomstandigheden. Bij de PACC-meting wordt in een gesloten systeem gemeten, zodat geen uitwisseling met de omgeving plaatsvindt, terwijl bij de kookproef in een open systeem wordt gemeten. Bij een hoog waterstof-carbonaatgehalte , veelal water met sterke kalkafzettende eigenschappen, kan bij temperatuurverhoging dissociatie van waterstofcarbonaat in koolstof-dioxide en carbonaat optreden.

In een open systeem kan het koolstofdioxide uit de oplossing verdwijnen, waardoor er meer carbonaat ontstaat en dus meer kalkafzetting optreedt.

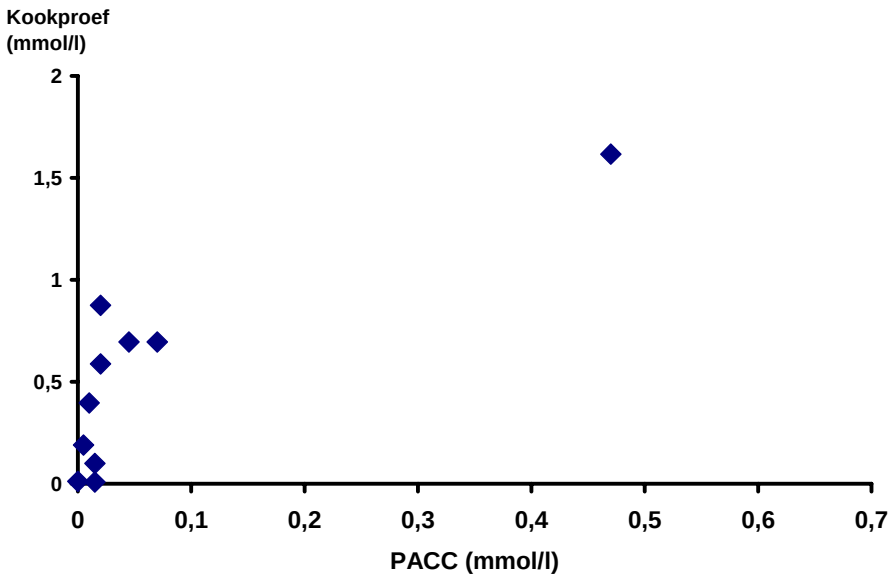
In het verleden zijn voor de PACC grenswaarden afgeleid. Bij waarden lager dan 0,2 mmol/l worden weinig problemen met kalkafzetting in het voorzieningsgebied ervaren, terwijl bij PACC-waarden lager dan 0,1 mmol/l kalkafzetting niet merkbaar is. Op basis van de relatie tussen kookproef en PACC bedragen deze grenswaarden voor de kookproef circa 0,4 tot 0,6 mmol/l respectievelijk circa 0,3 mmol/l .

4.2.2 *Relatie tussen kookproef en PACC op grond van gelijktijdige metingen*

Op het Kiwa-laboratorium te Nieuwegein zijn voor dit onderzoek van de 10 beschreven watersoorten PACC-metingen uitgevoerd. WLZ heeft ter plaatse tegelijkertijd kookproeven uitgevoerd. De resultaten zijn vermeld in tabel 8 en figuur 3.

Tabel 8 Vergelijking resultaten PACC-meting en kookproef 2004;

Watersoort	PACC mmol/l	Kalkafzetting kookproef mmol/l	$TACC_{90}$ mmol/l
Katwijk	0,01	0,19	0,40
Zwijndrecht PS de Elzengors	0,01	0,40	1,00
Hendrik-Ido-Ambacht	0,02	0,10	0,26
Caberg (Maastricht)	0,47	1,62	1,37
Ospel	0,05	0,70	0,58
Epe	< 0,01	0,01	0,15
Epe na verblijftijd (Doornspijk)	0,02	0,01	0,16
Seppe, ruwwater	0,05	0,88	1,19
Seppe, gezamenlijk filtraat	0,07	0,70	0,67
Seppe, reinwater	0,02	0,59	0,54

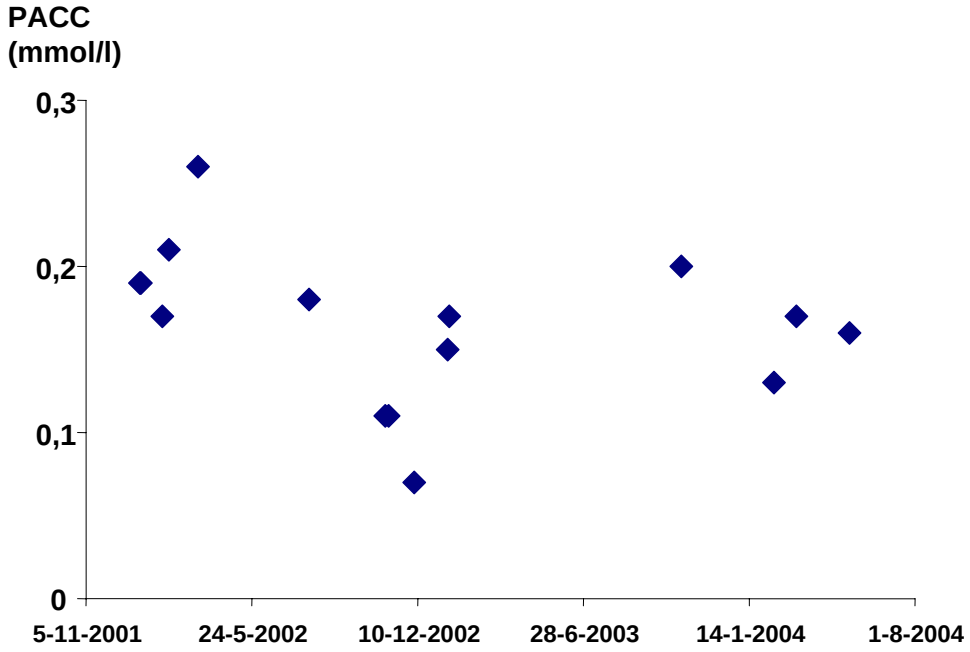


Figuur 3 Relatie uitkomsten kookproef met de PACC, voor de metingen die voor dit onderzoek in 2004 zijn uitgevoerd.

Uit de resultaten blijkt geen goede relatie tussen de resultaten van deze PACC-metingen en de kookproef. Slechts één watersoort heeft een PACC hoger dan 0,1 mmol/l.
In het verleden is gebleken dat voor PACC-waarden lager dan 0,1 mmol/l problemen met kalkafzetting in het voorzieningsgebied geheel ontbreken. De selectie is er juist op gebaseerd dat de watersoorten een breed scala aan kalkafzettende eigenschappen vertegenwoordigen. Van enkele onderzochte watersoorten is bij het waterbedrijf bekend dat klanten in het voorzieningsgebied de kalkafzetting als hinderlijk ervaren. De gemeten PACC-waarden zijn onwaarschijnlijk laag.

Vanwege de lage PACC-waarden zijn controlemetingen van de PACC uitgevoerd. In de eerste plaats zijn metingen uitgevoerd met een standaard synthetisch water. Daarnaast zijn PACC metingen uitgevoerd met water van een locatie waar in het verleden herhaaldelijk ook PACC-metingen zijn uitgevoerd (Lieshout/Son).

De resultaten van de metingen met het standaardwater vertonen geen afwijking (figuur 4). Metingen met standaardwater worden sinds eind 2001 uitgevoerd. Er is geen vergelijkingsmateriaal met de periode van voor 2001. Uit de figuur blijkt dat de controlemetingen uitgevoerd in 2004 op een goed niveau liggen. Eind 2002 zijn een aantal afwijkende resultaten van controlemetingen gevonden; uit onderzoek dat destijds is uitgevoerd is gebleken dat die afwijkingen te wijten waren aan verouderde chemicaliën die werden gebruikt voor het aanmaken van de pre-scale in de hechtingsmeting.



Figuur 4 PACC van het standaard, synthetisch water.

De resultaten van de twee PACC-metingen uitgevoerd met mengwater van Lieshout en Son zijn 0,10 en 0,13 mmol/l. In het verleden zijn hier herhaaldelijk waarden van 0,20 tot 0,22 mmol/l gevonden (zie ook tabel 7). De PACC-waarden die in 2004 zijn gemeten wijken duidelijk af.

Geconcludeerd wordt dat er geen relatie is gevonden tussen de uitkomsten van de kookproef en de PACC-meting, omdat de PACC-waarden die in deze meetserie zijn vastgesteld niet vergelijkbaar zijn met in het verleden gemeten waarden.

4.3 Conclusies relatie kookproef met PACC

In het onderzoek is een duidelijke relatie gebleken tussen de uitkomsten van de nieuwe kookproef en de resultaten van de PACC –meting, die in het verleden zijn vastgesteld. De recent uitgevoerde PACC-metingen geven waarden die niet vergelijkbaar zijn met waarden uit het verleden.

In het verleden zijn voor de PACC grenswaarden afgeleid. Bij waarden lager dan 0,2 mmol/l worden weinig problemen met kalkafzetting in het voorzieningsgebied ervaren, terwijl bij PACC-waarden lager dan 0,1 mmol/l kalkafzetting niet merkbaar is. Op basis van de relatie tussen kookproef en PACC bedragen deze grenswaarden voor de kookproef circa 0,4 tot 0,6 mmol/l respectievelijk circa 0,3 mmol/l.

De relatie tussen uitkomsten van de kookproef en problemen in de praktijk is overigens complexer dan wellicht lijkt op basis van de uitgevoerde metingen. De PACC-meting is ontwikkeld om informatie te geven over onderhoud aan warmwatertoestellen als gevolg van kalkafzetting. De PACC-meting wordt dan ook uitgevoerd met een kleine warmtewisselaar. Consumenten kunnen echter ook andere kalkproblemen ervaren, zoals afzetting op tegels en kranen, troebel worden van het water tijdens koken, vliesjes op de thee, etc. Waarschijnlijk is er wel enige relatie met de PACC en dergelijke problemen, maar dat is in het verleden niet in detail onderzocht. De klantenperceptie over 'kalkafzetting' wordt bepaald door het geheel aan waarnemingen, en niet alleen door verstopping van warmwatertoestellen. Het is waarschijnlijk dat de kookproef een andere relatie zal kennen met ervaringen over bijvoorbeeld troebel worden na koken dan de PACC-meting. Het is daarom te verwachten dat de relatie tussen PACC en klantenperceptie verschilt van de relatie tussen kookproef en klantenperceptie. Nadere gegevens hierover ontbreken vooralsnog.

5 Meten van de kalkafzettende eigenschappen van drinkwater

De nieuwe kookproef is een betrouwbare methode gebleken om de kalkafzettende eigenschappen van drinkwater te bepalen. De reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid zijn uitstekend (hoofdstuk 3), en er is een duidelijke relatie met de meting, en dus met kalkproblemen in de praktijk (hoofdstuk 4).

De kosten van de meting van de kookproef zijn beduidend lager dan van de meting van de PACC. De meting van de kookproef kost minder tijd waardoor er meerdere metingen per dag kunnen worden uitgevoerd. Daarnaast komt er bij de kookproef ook informatie beschikbaar over de invloed van microkristallen calciumcarbonaat, die vooral bij ontharding kunnen ontstaan. Daarmee is ook een afzonderlijk uit te voeren nucleatiemeting overbodig.

Het verdient dan ook aanbeveling om de kalkafzettende eigenschappen van drinkwater te bepalen met de kookproef.

Aangezien de kookproef een relatief goedkope en snelle methode is, wordt waterbedrijven aangeraden deze methode veelvuldig in te zetten. Op die manier kan een goed inzicht worden verkregen in de kalkafzettende eigenschappen van het water en in eventuele ontwikkelingen hierin. De kookproef is ook goed geschikt om ingezet te worden voor het analyseren van kalkproblemen, bijvoorbeeld bij klachten van consumenten.

Er zijn nog een aantal aandachtspunten voor verdere verbetering van de kookproef.
Het verdient aanbeveling om ringonderzoeken op te gaan zetten, zodat deze verbetering wordt gestimuleerd en waardoor resultaten van verschillende laboratoria uitwisselbaar blijven.
Verder verdient het aanbeveling om de nieuwe kookproef over enkele jaren te evalueren. Daarbij verdient het aanbeveling om te bezien of de uitkomsten van de kookproef een goed beeld geven van de klantperceptie ten aanzien van kalkklachten.

6 Literatuur

Brink H. en Keltjens L. (2003) Projecthandvest *Validatie nieuwe kookproef kalkafzetting*, Kiwa Nieuwegein.

Kostense, A. (1988). *Ontharden in korrelreactoren,* Kiwa-mededeling 102 .

Kostense A., Schippers J.C. en Wegman E.J. (1986) *De carry-over index: indicatie voor carry-over in met natronloog onthard water*, Kiwa Nieuwegein.

Projectbegeleidingsgroep Kalkafzetting (1997). *Nieuwe parameters voor het kalkafzettend vermogen van water*. Kiwa-rapport SWE 97.008.

WLZ-werkvoorschrift LALWK027.01 met de titel "*Meetonzekerheid*".

Van de Wetering, T. (2000) *Kalkmelkontharding Lieshout,* WOB-Rapport BI.I 2795.

Bijlage 1
Beschrijving uitvoering van de kookproef in detail

De kookproef wordt als volgt uitgevoerd:

- Neem een monster van 2 liter;
- Filtreer een deelmonster van circa 750 ml over een 0,05 µm membraanfilter onder druk van circa 250 kPa = 2,5 bar;
- Meet het calciumgehalte voor en na het filtreren over dit membraanfilter;
- Plaats in iedere erlenmeyer een kookstaafje om kookvertraging te voorkomen. De erlenmeyers zijn gespoeld met 0,1 mol/l zoutzuur en nagespoeld met Milli-Q-water;
- Breng 250 ml van zowel het gefiltreerde als het ongefiltreerde water in afzonderlijke erlenmeyers in 20 minuten aan de kook. Het koken van een gefiltreerd en een ongefiltreerd monster vindt in duplo plaats De voorverwarmde kookplaat moet de warmte goed verdelen.
- Laat de monsters 5 minuten koken;
- Noteer de tijd die verstrijkt totdat het water kookt;
- Noteer het tijdstip na koken dat er visuele veranderingen in het water plaats vinden;
- Koel beide monsters af tot kamertemperatuur. Extra koelen met een koud waterbad of koud stromend water versneld een en ander;
- Filtreer de monsters afzonderlijk over 0,45 µm membraanfilter;
- Meet het calciumgehalte van de monsters. De gefiltreerde en de ongefiltreerde monsters worden in duplo geanalyseerd;
- Rapporteer de waarnemingen;
- Indien gewenst meet dan de pH voor en na filtratie en voor en na koken.
- Maak de filtratie unit na het filtreren van de afgekoelde gekookte monsters schoon in verband met kalkafzetting op de binnenwand. Dit schoonmaken kan met een vochtige tissue.
- Corrigeer het calciumgehalte na koken met een factor 0,95 voor de verdamping tijdens het koken.

Door WLZ wordt het calciumgehalte gemeten volgens de titrimetrische bepaling van het gehalte aan calcium in water afgeleid van werkvoorschrift LATWK020. De bepaling van de pH wordt uitgevoerd volgens het voorschrift LATWK056.

Bijlage 2
Resultaten bepaling detectiegrens: kookproeven reinwater Seppe met en zonder additie

Tabel 1: Reinwater Seppe, gemiddelde, standaarddeviatie en aantal metingen;

Behandeling	Calcium mg/l	SD	n
Koud	57,33	0,141	8
Koud gefiltreerd	57,38	0,112	8
Gekookt	33,76	0,882	8
Kalkafzetting	23,56	0,927	8
Gefiltreerd gekookt	44,82	1,368	8
Effect µ-kristallen	10,59	0,460	7

Tabel 2: Reinwater Seppe na additie van 2 mg/l calcium, gemiddelde, standaarddeviatie en aantal metingen;

Behandeling	Calcium mg/l	SD	n
Koud	59,20	0,109	8
Koud gefiltreerd	59,18	0,097	8
Gekookt	36,72	0,806	8
Kalkafzetting	22,48	0,819	8
Gefiltreerd gekookt	48,04	1,784	8
Effect µ-kristallen	11,34	2,256	8

Bijlage 3
Resultaten bepaling herhaalbaarheid: kookproeven met water van PS Seppe

Tabel 1: Ruwwater Seppe; gemiddelde, standaarddeviatie en aantal metingen;

Behandeling	Calcium mg/l	SD	n
Koud	97,10	0,133	6
Koud gefiltreerd	97,11	0,117	6
Gekookt	62,00	3,598	6
Kalkafzetting	35,10*	3,662	6
Gefiltreerd gekookt	71,72	6,760	6
Effect µ-kristallen	9,70	4,255	6
* De tweede meetdag bedroeg de kalkafzetting 45,9 en 44,6 mg/l			

Tabel 2: Gezamenlijk filtraat 15 t/m 22 Seppe, gemiddelde, standaarddeviatie en aantal metingen;

Behandeling	Calcium mg/l	SD	n
Koud	62,61	0,207	8
Koud gefiltreerd	62,57	0,172	8
Gekookt	34,72	1,034	8
Kalkafzetting	27,88	1,028	8
Gefiltreerd gekookt	47,45	1,149	8
Effect µ-kristallen	12,75	1,001	8

Tabel 3: Reinwater Seppe, gemiddelde, standaarddeviatie en aantal metingen;

Behandeling	Calcium mg/l	SD	n
Koud	57,33	0,141	8
Koud gefiltreerd	57,38	0,112	8
Gekookt	33,76	0,882	8
Kalkafzetting	23,56	0,927	8
Gefiltreerd gekookt	44,82	1,368	8
Effect µ-kristallen	10,59	0,460	7

Bijlage 4
Resultaten kookproef reproduceerbaarheid diverse watersoorten

Tabel 1: Drinkwater Utrecht, gemiddelde, standaarddeviatie en aantal metingen;

Behandeling	Calcium mg/l	SD	n
Koud	47,47	1,496	16
Koud gefiltreerd	47,84	1,441	14
Gekookt	41,77	3,339	16
Kalkafzetting	5,69	3,838	16
Gefiltreerd gekookt	44,55	1,525	13
Effect µ-kristallen	1,93	2,766	15

Tabel 2: Reinwater Elsengors, gemiddelde, standaarddeviatie en aantal metingen;

Behandeling	Calcium mg/l	SD	n
Koud	92,88	1,068	14
Koud gefiltreerd	94,06	2,294	12
Gekookt	78,62	4,411	14
Kalkafzetting	14,26	3,764	14
Gefiltreerd gekookt	82,06	3,585	14
Effect µ-kristallen	4,83	2,491	11

Tabel 3: Reinwater Hendrik-Ido-Ambacht, gemiddelde, standaarddeviatie en aantal metingen;

Behandeling	Calcium mg/l	SD	n
Koud	47,44	1,310	16
Koud gefiltreerd	47,96	1,388	14
Gekookt	42,59	1,793	16
Kalkafzetting	4,85	2,143	16
Gefiltreerd gekookt	46,54	1,198	14
Effect µ-kristallen	3,40	1,937	16

Tabel 4: Reinwater Epe, gemiddelde, standaarddeviatie en aantal metingen;

Behandeling	Calcium mg/l	SD	n
Koud	36,32	0,175	12
Koud gefiltreerd	36,48	0,566	12
Gekookt	35,13	1,171	13
Kalkafzetting	1,26	0,651	12
Gefiltreerd gekookt	35,28	1,154	14
Effect µ-kristallen	0,30	0,432	13

Bijlage 5
Gegevens waarbij in het verleden op verschillende tijdstippen een PACC-meting of een kookproef is uitgevoerd

Watersoort	Uitvoering Kiwa			Uitvoering WLZ			
	Jaar	PACC mmol/l	$TACC_{90}$ mmol/l	Jaar	Kalkafzetting mmol/l	$TACC_{90}$ mmol/l	Opmerking
Son	1997	0,03	0,51	2003	0,06	0,54	
Macharen	1997	0,38	0,81	2003	1,02	0,82	
Nuland	1997	0,18	0,95	2003	0,64	0,92	
Boxmeer	1997	0,30	1,00	2003	0,62	0,81	
Lieshout	1997	0,53	1,06	1999	1,15	1,08	1
Veghel	1997	0,25	1,11	2003	0,78	NB	
Veghel	1996	0,37	1,09	2003	0,78	NB	PACC-meting door WLZ
Lieshout/Son	1997	0,20	0,90	1999	0,58	0,86	1
Roosendaal	1997	0,04	0,45	2003	0,55	0,86	
IJzeren Kuilen - Ruw	2002	0,40	1,34	2001	1,71	1,33	1
IJzeren Kuilen - Rein	2002	0,05	0,20	2002	0,26	0,22	1
De Beitel - Ruw	2002	0,36	1,24	2001	1,37	1,21	1
De Beitel - Rein	2002	0,22	0,56	2002	0,67	0,52	1
Oirschot	1996	0,01	0,37	2003	0	NB	PACC-meting door WLZ
Ospel	1996	0,50	1,08	2003	1,05	0,66	gezamenlijk filtraat
Grubbenvorst	1996	0,01	0,63		NB	NB	
Californië	1996	0,01	0,38		NB	-0,04	
Herten	1996	0,63	1,18	2003	1,71	1,18	gezamenlijk filtraat
Herten	1996	0,63	1,18	2004	1,60	1,13	
Waterval	1996	1,01	1,63		NB	NB	
Hoogveld	1996	0,22	0,98		NB	NB	
Rivieren	1996	0,71	1,90		NB	NB	

1: het calciumgehalte van het gekookte water is op een later tijdstip gecorrigeerd voor verdamping met een factor 0,95; overeenkomstig het nu gehanteerde meetvoorschrift. Ten tijde van de uitvoering van de meting werd deze correctie nog niet doorgevoerd.
NB = niet bepaald of niet berekent