

Microverontreinigingen in zwevend stof van het Volkerak/Zoommeer

Trendanalyse voor de periode 1987-1989

1. Inleiding

Het Volkerak/Zoommeer (afb. 1) is in 1987 ontstaan na afsluiting van de Philipsdam. Door inlaat van water uit het Hollandsch Diep/Haringvliet en water uit de Brabantse rivieren en door de afsluiting van de zee, is het meer in de periode 1987-1988 zoet geworden. Een tweede gevolg van de afsluiting is de oploading van de waterbodem met microverontreinigingen, afkomstig uit het Hollandsch Diep/Haringvliet en de Dintel.



A. A. KOELMANS
LUW Vakgroep Natuurbeheer
Sectie Waterkwaliteitsbeheer

Eén van de centrale thema's van het waterbeheer is dan ook de beperking van de import van toxische stoffen naar dit relatief schone gebied en handhaving van de waterbodempkwaliteit op referentieniveau [Werkgroep Onderzoekspan Volkerakmeer-Zoommeer, 1987].

In opdracht van het RIZA worden bij de LUW, Vakgroep Natuurbeheer, gehalten aan zware metalen, PCB's, OCB's en organisch koolstof in zwevend stof gemeten op een aantal lokaties in het meer en in de aanvoerende wateren. Het gaat om twee lokaties in het Volkerak/Zoommeer, lokaties in de Dintelmond, het Hollandsch Diep, het Haringvliet, de Rijn en in de Maas. Gehalten aan PAK's op dezelfde lokaties worden gemeten door TAUW Infraconsult BV. De metingen tot 1990 zijn gebruikt voor een trendanalyse voor de periode 1987-1989 [Koelmans, 1991]. De in het meer gevonden trends werden beschouwd in relatie tot de bovenstrooms gevonden trends en gehalten. Voor beide categorieën microverontreinigingen werd gezocht naar regelmatigheid en verbanden tussen gehalten, gedetecteerde periodiciteiten en gedetecteerde trends.

2. Microverontreinigingen in zwevend stof

Voor de gehalten aan microverontreinigingen in zwevend stof in het Volkerak/Zoommeer zijn ten eerste de waterbeweging in het gebied en de gehalten bovenstrooms van belang. Het debiet van het aangevoerde water en de concentraties daarin zijn bepalend voor de aanvoer van microverontreinigingen. Daarnaast spelen de aard van het zwevend materiaal en eventuele chloriniteitsverschillen een rol.

Samenvatting

Het Volkerak/Zoommeer is in 1987 ontstaan na afsluiting van de Philipsdam. Door inlaat van water uit het Hollandsch Diep en water uit de Brabantse rivieren en door afsluiting van de zee, is het meer in de periode 1987-1988 zoet geworden en belast met zware metalen en organische microverontreinigingen. Deze studie gaat over de variatie in de tijd van de gehalten aan microverontreinigingen in zwevend stof in het meer. De gevonden trends en seizoensvariaties worden bekeken in relatie tot dezelfde karakteristieken van de aanvoerende wateren. Gehalten aan As, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sc, Zn, PCB's en PAK's werden bepaald in monsters verkregen op twee lokaties in het meer en op lokaties in de aanvoerende wateren: Rijn, Maas, Hollandsch Diep en de Dintel. De gehalten aan metalen en organische microverontreinigingen werden respectievelijk genormaliseerd op het scandiumgehalte en het gehalte aan organisch koolstof. Tijdreeksen voor de genormaliseerde gehalten werden onderzocht op trends met behulp van de Kendall-tau toets. Periodiciteit werd getoetst met behulp van autocorrelatie diagrammen en de Kruskal-Wallis toets. Voor een gegeven lokatie werden de trends in de genormaliseerde metaalgehalten politief bij hogere, en negatief bij lagere gehalten bovenstrooms. Voor de metalen waren de meeste trends positief, wat wijst op een oploading van het systeem met metalen. De gehalten aan organische microverontreinigingen waren onderling sterk gecorreleerd door hun hydrofobiteit. Veel van de gehalten waren te laag voor trenddetectie. De meeste gedetecteerde trends waren negatief. Het grootste deel van de gevonden periodiciteit in de data kon uit algenbloei worden verklaard.

Het water in het Hollandsch Diep/Haringvliet wordt aangevoerd vanuit de Rijn (via de Nieuwe Merwede) en de Maas (via de Amer) in een verhouding van circa 3:1. Via deze rivieren worden de microverontreinigingen in het systeem gebracht. Een belangrijk deel van het zwevend materiaal sedimenteert in het Hollandsch Diep tengevolge van de daar optredende stroomverlamming. De aan dat bezinkende materiaal gebonden microverontreinigingen komen daardoor op de waterbodem van het Hollandsch Diep terecht. Het water verlaat het Hollandsch Diep voor een deel via de Dordtse Kil en de Volkeraksluizen naar het Volkerakmeer; de rest gaat naar het Haringvliet.

De aanvoer van water in het Volkerak gebeurt voor ca. 57% vanuit het Hollandsch Diep, via bovengenoemde route, en voor ca. 43% vanuit de Dintel. Ook de Dintel is een belangrijke aanvoer-route van verontreinigingen. De zwevende-stofvracht van de Dintel is van dezelfde grootte-orde als die van het Hollandsch Diep/Haringvliet [Van Leijen *et al.*, 1990].

Het water verlaat het Volkerak/Zoommeer voornamelijk via de Krammer-, de Kreekraksluis en de Bathse spuisluis, in ongeveer gelijke percentages [RWS Directie Zeeland, 1990; Van Leijen *et al.*, 1990].

Door verschillen in de affiniteit van een contaminant voor verschillende zwevende-stofdeeltjes ontstaan verschillen

in het gehalte in zwevend stof bij een gelijk aanbod van die contaminant. Door het uitvoeren van een correctie voor die verschillen kan een betere weergave van de belasting van de waterfase worden verkregen.

Voor de zware metalen wordt de affiniteit voor zwevend stof grotendeels bepaald door een beperkt aantal chemische fasen die voornamelijk geassocieerd zijn met de kleimineralen in het zwevend stof.

Hierdoor is het mogelijk een normering uit te voeren door de metaalgehalten te delen door het kleigehalte. In deze studie is in plaats hiervan het nauwkeuriger te bepalen scandiumgehalte gebruikt.

Scandium is een conservatief element van geochemische oorsprong dat een vast deel uitmaakt van de kleimineralen en significant gecorreleerd is met de fractie $< 16 \mu\text{m}$ [Salomons en Förstner, 1984; Koelmans, 1990]. De hier besproken trendanalyse van metaalgehalten is dus uitgevoerd op dimensieloze metaal/scandium ratio's, met uitzondering van scandium zelf, waarvoor het absolute gehalte is gebruikt.

Voor de organische microverontreinigingen wordt de affiniteit voor zwevend stof vrijwel volledig bepaald door het percentage organische stof van de deeltjes [Karickhoff, 1978]. Daarom zijn de gehalten aan PCB's, OCB's en PAK's genormeerd op de (dimensieloze) fractie organisch koolstof. De genormeerde gehalten kunnen dus gezien worden als gehalten in de organische stof. Seizoensfluctuaties van gehalten aan microverontreinigingen zijn vaak met

algenbloei of seizoensafhankelijke variaties in de afvoer te verklaren. Beide verschijnselen zijn van invloed op de samenstelling van zwevend stof. Algen vormen een bindende fase voor metalen en vooral ook voor hydrofobe organische microverontreinigingen. Daarnaast verhogen zij de pH waardoor de adsorptie van metalen toeneemt. Het (conservatieve) scandiumgehalte in zwevend stof daarentegen, daalt juist bij algenbloei. De pH-verhoging kan ook leiden tot de precipitatie van calcium-carbonaat. Dit leidt tot een verdunning van de metaal-bindende fasen in het zwevend materiaal en tot een afname van de metaalgehalten in het zwevend stof [Sigg, 1987].

Verhoging van de afvoer kan gepaard gaan met een verhoging van zwevend-stofgehalte door opwerveling van sediment. De karakteristieken van dit sediment zijn dan mede bepalend voor de gehalten in het resulterende zwevend stof.

Voorals cadmium wordt sterk door chloride gecompliceerd zodat de concentraties in

zwevend stof lager zijn bij hogere chloriniteit.

In het Volkerak/Zoommeer bestaat een chloridegradiënt in de lengterichting. De chloridegehalten veranderen van 200-300 mg/l in het Volkerak naar 700-800 mg/l ten zuiden van de Eendracht [RWS Directie Zeeland, 1990]. Bij een dergelijke chloriniteitsname vond Salomons [1980] op basis van metingen aan Rijn-sediment bij pH=8,5, een afname van de cadmium-distributie coëfficiënt met een factor 2,5.

3. Dataverwerking en statistische analyse

De gegevens zijn statistisch verwerkt met behulp van WQSTAT, een pakket voor de verwerking van waterkwaliteitsgegevens verzameld in het kader van routine meetnetten [Phillips, 1988] (zie Aalderink, elders in dit nummer). Alvorens de eigenlijke trendanalyse uit te voeren zijn de gegevens voorbereid en zijn enkele algemene karakteristieken van de gegevens bepaald. De datasets zijn onderzocht op het voorkomen van periodiciteit

en op normaliteit. Zie voor het protocol voor trendanalyse ook Aalderink (elders in dit nummer). Voor gedetailleerde beschrijvingen van de statistische toetsen wordt verwezen naar Gilbert [1987] en naar Massart *et al.* [1988].

Voorbewerking

In de ruwe tijdreeksen ontbreken soms waarnemingen of komen meerdere waarnemingen per maand voor. In het eerste geval werd een 'missing value' meegenomen, in het tweede geval werd het gemiddelde gebruikt. Elke waarneming werd tenslotte geplaatst op de 16e van die maand.

Bij de PCB's en OCB's zijn alle 'non-detects' uit de dataset verwijderd. Bij deze categorieën stoffen is het namelijk zeer moeilijk om onderscheid te maken tussen de feitelijke 'non-detect' (dit is een component die werkelijk onder de detectiegrens ligt) en een 'niet positief geïdentificeerd'. In het laatste geval kan een stof wel degelijk aanwezig zijn maar wordt hij niet 'gezien' door het verlopen van retentietijden, door storingen of slechte scheiding op de gaschromatograaf. Het in dat geval rapporteren van de halve detectielimiet is minder goed dan het volledig weglaten van het monster [Gilbert, 1987].

Bij de PAK's zijn alle non-detects vervangen door de helft van de detectielimiet.

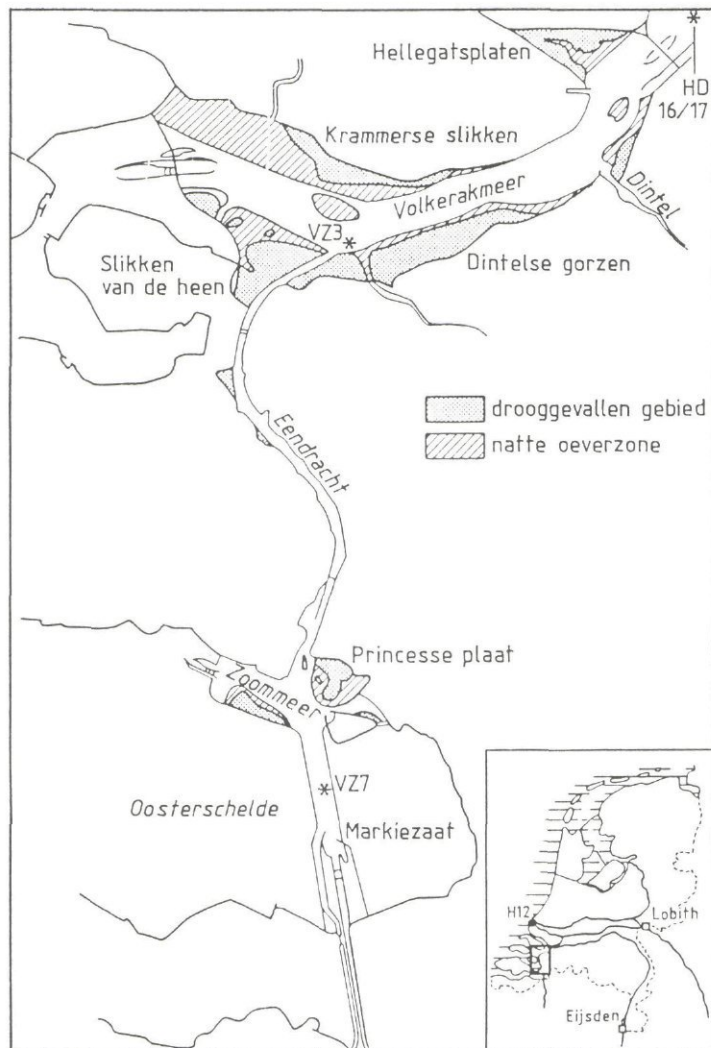
Extreme waarden werden in principe niet uit de datasets verwijderd.

In enkele gevallen waren de PCB- en OCB-gehalten extreem hoog (factor 10 tot 30), terwijl de PAK-gehalten niet afweken. Deze PCB- en OCB-gehalten zijn wel uit de dataset verwijderd.

Periodiciteit

Voorafgaand aan het testen op periodiciteit werden de trends uit de tijdreeksen verwijderd. Vervolgens werd periodiciteit vastgesteld met de Kruskal-Wallis test voor gelijke medianen tussen drie of meer groepen data en met behulp van autocorrelatie-diagrammen (zie Aalderink, elders in dit nummer). Deze laatste methode is bruikbaar bij datasets die veel ontbrekende waarden hebben, dit in tegenstelling tot de Kruskal-Wallis test.

Voor tijdreeksen met periodiciteit werd die periodiciteit verwijderd door elke waarneming binnen een periode te verminderen met het periodegemiddelde. Het criterium voor periodiciteit was een significantieniveau van 75% of hoger voor de Kruskal-Wallis test, en/of indicatie op basis van het autocorrelatie-diagram.



Afb. 1 - Het Volkerak/Zoommeer.

Normaliteit

Voor de resulterende tijdreeksen werden skew- en kurtosis-waarden berekend en getoetst op significantie. Het bleek dat verreweg het grootste deel van de tijdreeksen afweek van de normale verdeling met een significantieniveau van 80% of hoger.

Trendanalyse

Voor alle tijdreeksen met meer dan 14 punten werd tenslotte een trendanalyse uitgevoerd met het programma WQSTAT. Voor de trendanalyse is gebruikt gemaakt van de distributievrije Kendall tau-toets. De tijdreeksen werden visueel op stap-trends beoordeeld. In het geval van een staptrend aan het begin van een reeks werden alleen de data na de stap gebruikt. Dit kwam overigens slechts één keer voor en is bij de resultaten apart vermeld.

TABEL I – Bemonsteringsperioden.

Lokatie	Periode
Eysden ¹	01/88-04/90
Lobith ¹	01/88-04/90
H12 ¹	02/88-03/90
HD16/17 ²	09/87-11/89
Dintelmond ²	06/87-11/89
VZ-3 ²	07/87-10/89
VZ-7 ²	10/87-10/89

¹ = aluminium niet gemeten

² = voor As tot 06/89

4. Trends voor zware metalen

De resultaten van de trendanalyse voor de metaal/scandium-ratio's zijn samengevat in tabel II. De helling van de trendlijn is gegeven in 'eenheden per jaar'. Voor Sc is die eenheid mg/kg, voor de andere metalen is dit de dimensieloze metaal/scandium-ratio. In de daarna volgende kolommen zijn achtereenvolgens de significantieniveaus voor trend, eventuele periodiciteit, de mediaan van de dataset en de fractionele toename gegeven. Dit laatste getal is de ratio van de Sen-helling en de mediaan, en is een maat voor de relatieve grootte van de gedetecteerde trend. Er wordt gesproken van een *significante* trend als de betrouwbaarheid groter dan of gelijk is aan 80%.

Het scandiumgehalte daalt significant op alle lokaties, Lobith uitgezonderd (afb. 2). Omdat scandium een vast deel is van de in de zwevende stof aanwezige kleimineralen, kan de daling samenhangen met een selectieve verwijdering van kleine deeltjes op bepaalde lokaties, of met een gestadige afname van het kleigehalte in de rivieren. Hierbij kan de afvoer een rol spelen. Een andere mogelijkheid is een toename in het gehalte aan organisch koolstof. Zo'n trend is inderdaad aangetoond voor de lokaties H12, HD16/17 en Dintelmond (tabel III). De periodiciteit

TABEL II – Resultaten trendanalyse genormeerde metaalgehalten.

Stof/lokatie	Sen helling ¹ (units/jaar)	Trend ²			Per. ³ 75%	Mediaan	Fract. Toename
		95%	90%	80%			
Sc (mg/kg)							
Eysden	-1.250	S			P	4.800	-0,26
Lobith	-0.700					6.000	-0,12
H12	-2.500	S				7.000	-0,36
HD16/17	-0.353		S		P	5.393	-0,07
Dintelmond	-0.830	S			P	4.690	-0,18
VZ-3	-0.440	S			P	4.050	-0,11
VZ-7	-1.600	S				4.005	-0,40
Al/Sc							
HD16/17	-15.00		S			5.265	-0,00
Dintelmond	-376.7	S				5.920	-0,06
VZ-3	-385.0	S				4.835	-0,08
VZ-7	-290.0			S		4.600	-0,06
Cd/Sc							
Eysden	-2.128	S			P	6.200	-0,34
Lobith	+0.082			S	P	0.533	+0,15
H12	-0.107					0.933	-0,11
HD16/17	+0.007					1.194	+0,01
Dintelmond	+0.124	S			P	0.768	+0,16
VZ-3	+0.123	S				0.313	+0,39
VZ-7	+0.117	S				0.309	+0,38
Cr/Sc							
Eysden	+6.550	S			P	26.50	+0,25
Lobith	+1.950	S			P	16.00	+0,12
H12	+2.900					19.20	+0,15
HD16/17	-7.713	S				29.10	-0,27
Dintelmond	-5.452	S				17.78	-0,31
VZ-3	-1.800					28.00	-0,06
VZ-7	-0.334					23.51	-0,01
Cu/Sc							
Eysden	+4.400				P	31.00	+0,14
Lobith	+9.350	S				17.50	+0,53
H12	+2.300					12.30	+0,19
HD16/17	+1.317	S			P	20.20	+0,07
Dintelmond	+0.941					19.84	+0,05
VZ-3	-0.490					8.59	-0,06
VZ-7	+1.657	S				7.44	+0,22
Fe/Sc							
Eysden	+2.450			S	P	11.150	+0,22
Lobith	+390.0					5413	+0,07
H12	+880.0			S		5570	+0,16
HD16/17	+249.3					6265	+0,04
Dintelmond	-570.0					11.350	-0,05
VZ-3	+697.5		S		P	8250	+0,08
VZ-7	+1909.7	S				8370	+0,23
Pb/Sc							
Eysden	-5.200				P	75.00	-0,07
Lobith	+0.900					21.43	+0,04
H12	+1.000					28.25	+0,04
HD16/17	-0.605					31.21	-0,02
Dintelmond	-5.718	S				18,03	-0,32
VZ-3	-2.600	S			P	19.00	-0,14
VZ-7	+2.679		S		P	12.60	+0,21
Ni/Sc							
Eysden	+1.870	S			P	13.30	+0,14
Lobith	+0.850					8.500	+0,10
H12	+1.260			S		7.693	+0,16
HD16/17	-0.497		S			9.615	-0,05
Dintelmond	-0.395					12.77	-0,03
VZ-3	+1.255					9.960	+0,13
VZ-7	+3.095	S			P	8.629	+0,36
Zn/Sc							
Eysden	+3.750				P	491.0	+0,01
Lobith	+20.00			S		99.48	+0,20
H12	+18.00			S		121.5	+0,15
HD16/17	-2.849					156.8	-0,02
Dintelmond	-5.600					140.0	-0,04
VZ-3	+15.40*			S	P	86.20	+0,18
VZ-7	+20.39					54.27	+0,38
As/Sc							
Eysden	+0.400			S	P	4.415	+0,09
Lobith	+0.470			S		3.260	+0,14
H12	-0.050					3.000	-0,02
HD16/17	+1.210		S			3.959	+0,31
Dintelmond	+0.382		S		P	6.361	+0,06
VZ-3	+2.203	S				5.472	+0,40
VZ-7	+1.235	S				5.287	+0,23
Hg/Sc							
Eysden	+0.033			S	P	0.255	+0,13
Lobith	+0.050	S			P	0.156	+0,32
H12	+0.047		S			0.224	+0,21
HD16/17	-0.004					0.276	-0,01
Dintelmond	+0.067*	S				0.102	+0,66
VZ-3	+0.064	S				0.130	+0,49
VZ-7	+0.074	S				0.111	+0,67

¹ units zijn dimensieloze ratio's, m.u.v. Sc: mg/kg.

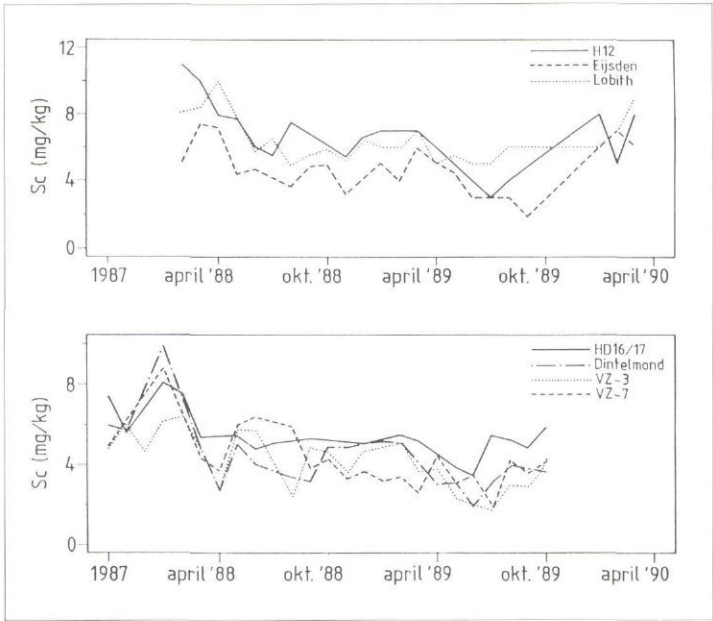
² het significantieniveau voor de trend is met 'S' aangeduid in de betreffende kolom.

³ periodiciteit (P), aangevoerd met Kruskal-Wallis test en/of autocorrelatie-diagram.

*= vanaf staptrend.

is (deels) te verklaren met de algenbloei die 's zomers optreedt. Door de algenbloei daalt het scandiumgehalte. Voor de Dintel is dit geïllustreerd in afbeelding 3. In de afbeelding zijn de voor trend

gecorrigeerde waarnemingen voor de gehele periode 1987-1989 gebruikt. De Al/Sc-ratio daalt op alle vier de lokaties waarvoor zowel Al als Sc gemeten zijn. De Al/Sc-ratio zou ongeveer constant



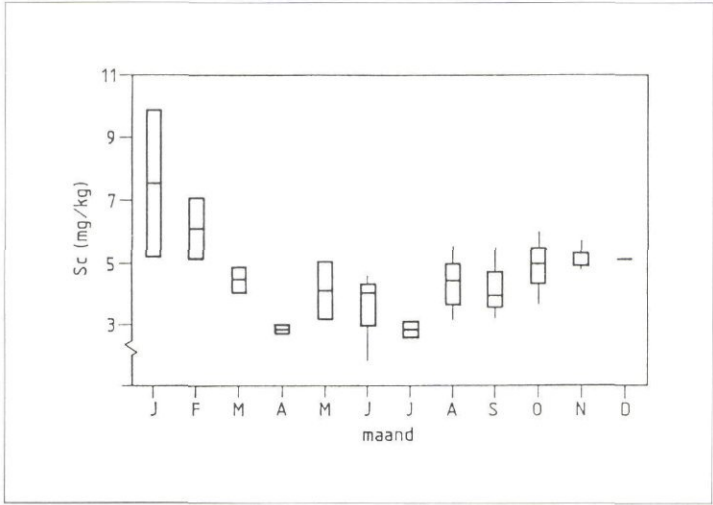
Afb. 2 - Tijdreeksen voor scandium.

moeten zijn en zou geen periodiciteit mogen vertonen. Dit laatste klopt inderdaad, maar het scandiumgehalte neemt iets toe ten opzichte van het aluminiumgehalte. Dit betekent dat het Al-gehalte relatief nog sneller terugloopt in de tijd dan het scandiumgehalte. Een verklaring moet gezocht worden in geochemische processen of in de analyseprocedures. De helling op HD16/17 is laag door lage waarden in 1987. Als de analyse-periode voor HD16/17 wordt verlegd naar 1/88-5/90, is de Sen-helling -395 units per jaar met een significantieniveau van 95%, wat neerkomt op een fractionele toename van -0,08 per jaar. De cadmium/scandium-ratio in de Maas (meetpunt Eysden) daalt significant. Door enkele calamiteiten in de eerste helft van 1988 [Breukel, 1990] komen in het begin van de tijdreeks extreem hoge Cd/Sc-ratio's voor. De cadmiumconcentratie stijgt significant op de lokaties Lobith,

VZ-3, VZ-7 en Dintelmond. Voor chroom worden in de Rijn en de Maas significante toenames gevonden. Het resultaat voor het Hollandsch Diep, een duidelijke negatieve trend, is hiermee in tegenspraak. Ook in de Dintel neemt de Cr/Sc-ratio af. De ratio's in het meer (VZ-3, VZ-7) liggen ongeveer op hetzelfde niveau als die voor de lokaties bovenstrooms en blijven constant. Voor koper is de Sen-helling op alle lokaties positief (significant voor Lobith, HD16/17 en VZ-7), met uitzondering van VZ-3, waar het niveau over de gehele tijdreeks beschouwd, ongeveer constant blijft. Vanaf 04/88 is voor deze lokatie echter ook een positieve trend detecteerbaar met een significantieniveau van 95% (+1.74 per jaar). Het ijzer in zwevend materiaal is deels van geologische (natuurlijke) en deels van antropogene oorsprong. Zonder ijzerlozingen en bij ongeveer constante

chemische condities zijn dan ook constante niveaus te verwachten. Positieve, significante trends worden echter gevonden voor Eysden (80%), H12 (80%), VZ-3 (90%) en vooral voor VZ-7 (95%). De Fe/Sc-ratio's zijn het hoogst in de Maas en de Dintel. De medianen van VZ-3 en VZ-7 liggen ongeveer op hetzelfde niveau. Negatieve, significante trends zijn voor lood aangetoond voor de Dintel en VZ-3. De ratio's op deze punten liggen zeer dicht bij elkaar. Dat de (significante) trend voor VZ-7 juist tegengesteld is, komt vermoedelijk doordat de ratio's op dat punt beduidend lager zijn dan die in het Volkerakmeer. Ondanks stijgingen in het nikkelgehalte in de Maas en bij H12, daalt de ratio significant in het Hollandsch Diep. Bij VZ-7 is een positieve trend gevonden. In de Rijn, het Haringvliet en het Volkerak stijgt de Zn/Sc-ratio significant. Voor arseen zijn positieve trends gedetecteerd voor Eysden, Lobith, HD16/17, Dintelmond, VZ-3 en VZ-7. Voor de laatst genoemde vier lokaties heeft de analyse slechts betrekking op de periode tot en met juni 1989. De trends zijn fors. De gehalten in de Dintel zijn relatief hoog en in de Rijn, Maas, HD16/17 en H12 relatief laag ten opzichte van de gehalten in het meer. Voor kwik worden op alle meetpunten behalve HD16/17 (waar de gehalten op het hoogste niveau liggen) significante toenames gevonden. De gehalten zijn het hoogst in de Maas en het Hollandsch Diep en het laagst in de Dintel.

Over het algemeen worden trends vaker, en met hogere significantieniveaus, gevonden voor de lokaties in het meer, Dintelmond en Hollandsch Diep. De andere tijdreeksen vertonen duidelijk meer variatie. Uit tabel II blijkt dat de trends in het meer positief zijn als de gehalten in Hollandsch Diep en/of de Dintel hoger liggen dan in het meer. Bij negatieve trends geldt het omgekeerde. Een deel van de periodiciteit in de tijdreeksen is een rechtstreeks gevolg van de periodiciteit die voor het Sc-gehalte is aangetoond en die doorwerkt in de ratio's. De metaal/scandium ratio's op HD16/17, H12 en Eysden liggen bij de meeste metalen hoger dan die op VZ-3/VZ-7. Voor Cr, Fe en Ni is het niveau ongeveer hetzelfde. Arseen daarentegen is lager in het Hollandsch Diep/Haringvliet dan in het meer. De hoogste As/Sc-ratio's komen voor in de Dintel. Alle ratio's zijn op lokatie VZ-3 hoger dan of gelijk aan die op lokatie VZ-7. Door de



Afb. 3 - Box en Whisker plot voor het scandiumgehalte, lokatie Dintelmond.

TABEL III – Resultaten trendanalyse organische microverontreinigingen.

Stof/lokatie	Sen helling ¹ (units/jaar)	Trend ²			Per. ³ >75%	Mediaan	Fract. Toename
		95%	90%	80%			
PCB-28 (µg/kg)							
Eysden	-15.25			S		34.43	-0.44
Lobith	+13.00					160.9	+0.08
H12	-69.00					208.1	-0.33
HD16/17	+116.6					193.9	+0.60
Dintelmond	-4.550				P	24.78	-0.18
VZ-3	-65.00			S		62.28	-1.04
VZ-7	-15.45					29.41	-0.53
PCB-52 (µg/kg)							
Eysden	-33.80	S				66.71	-0.51
Lobith	+19.00					183.3	+0.10
H12	-103.3	S			P	211.9	-0.49
HD16/17	+209.0					255.3	+0.82
Dintelmond	-15.75					43.48	-0.36
VZ-3	onvoldoende data						
VZ-7	onvoldoende data						
PCB-101 (µg/kg)							
Eysden	-57.48					129.6	-0.44
Lobith	+44.00					272.0	+0.16
H12	-149.2			S	P	256.8	-0.58
HD16/17	-196.0			S		576.3	-0.34
Dintelmond	+11.25					77.97	+0.14
VZ-3	-29.00	S				95.80	-0.30
VZ-7	-33.20	S				32.15	-1.03
PCB-118 (µg/kg)							
Eysden	-20.15					73.45	-0.27
Lobith	+34.50			S		169.5	+0.20
H12	-113.0					171.0	-0.66
HD16/17	-58.95	S				248.1	-0.24
Dintelmond	-1.175	S				57.25	-0.02
VZ-3	onvoldoende data						
VZ-7	-12.17		S			25.81	-0.47
PCB-138 (µg/kg)							
Eysden	-4.550		S			199.5	-0.02
Lobith	-33.50					383.9	-0.09
H12	-225.9					402.5	-0.56
HD16/17	-238.0	S				847.5	-0.28
Dintelmond	-1.150					126.4	-0.01
VZ-3	-44.75		S			133.6	-0.33
VZ-7	-52.50	S				71.23	-0.74
PCB-153 (µg/kg)							
Eysden	-131.8		S			199.4	-0.66
Lobith	+24.25					314.0	+0.08
H12	-8.416					369.2	-0.02
HD16/17	+293.0					899.6	+0.33
Dintelmond	+13.33					115.0	+0.12
VZ-3	-7.000					138.8	-0.05
VZ-7	-37.70	S				61.50	-0.61
PCB-180 (µg/kg)							
Eysden	-61.50	S			P	176.2	-0.35
Lobith	+13.50		S			229.7	+0.06
H12	-4.297					239.5	-0.02
HD16/17	-65.50	S				475.2	-0.14
Dintelmond	-9.400			S		77.67	-0.12
VZ-3	+4.000					68.45	+0.06
VZ-7	-20.40	S				36.90	-0.55
org.C (%)							
Eysden	+0.770				P	12.00	+0.06
Lobith	-0.010				P	5.700	-0.00
H12	+1.670		S			6.185	+0.27
HD16/17	+0.708	S			P	6.175	+0.11
Dintelmond	+1.000	S			P	10.45	+0.10
VZ-3	-0.370				P	9.510	-0.04
VZ-7	-1.380				P	9.480	-0.15

¹ units zijn op de fractie organisch koolstof genormeerde gehalten
² het significantieniveau voor de trend is met 'S' aangeduid in de betreffende kolom.
³ periodiciteit (P), aangetoond met Kruskal-Wallis test en/of autocorrelatie-diagram.

vele factoren die van invloed zijn, zijn deze verschillen niet ondubbelzinnig aan een ervan toe te schrijven. Naast het feit dat VZ-3 natuurlijk dichterbij de bronnen ligt, spelen chloriniteitsverschillen wellicht een rol.

5. Trends voor organische microverontreinigingen

De resultaten van de trendanalyse zijn weergegeven in tabel III en IV. Tabel III bevat de resultaten voor de PCB's. De Sen-helling is gegeven in eenheden per jaar. Voor de PCB's is de eenheid µg/kg organisch koolstof. 'Onvoldoende data' betekent dat de tijdserie te weinig data bevatte voor het uitvoeren van een trendanalyse. Van de overige microverontreinigingen zijn de resultaten samengevat in

tabel IV. In deze tabel zijn de fractionele toenames gegeven voor trends met een significantieniveau < 95%. Wanneer het significantieniveau tussen 80% en 95% ligt, dan is de trend tussen haakjes vermeld. De genormeerde gehalten aan organische microverontreinigingen zijn voor veel componenten onderling sterk gecorreleerd [Koelmans, 1991]. Hoge gehalten voor een bepaalde component gaan gepaard met hoge gehalten aan andere componenten in hetzelfde monster. Deze samenhang is te verklaren uit het hydrofobe karakter van deze verbindingen. In de Maas bij Eysden en in het Hollandsch Diep is voor een belangrijk deel van de PCB's, OCB's en PAK's een negatieve trend aangetoond. Voor de PCB's is deze conclusie ook te trekken voor de Dintel, VZ-3 en VZ-7. Voor de meeste OCB's en PAK's blijken de gehalten op de meeste locaties te laag of de variaties in de datasets te groot, voor trenddetectie. De Rijn bij Lobith valt op door het, ten opzichte van de Maas, geringe aantal gedetecteerde trends en door het feit dat de gedetecteerde trends positief zijn. De Dintel en locatie VZ-7 vallen op door de significante stijging van genormeerde gehalten van 4 respectievelijk 2 PAK's. Het organisch koolstofgehalte heeft een positieve trend op de locaties H12, HD 16/17 en de Dintel. Negatieve trends voor deze locaties, worden hier ten dele door

TABEL IV – Fractionele toename per jaar van de gehalten aan organische microverontreinigingen in zwevend stof, genormeerd op het organisch koolstofgehalte. De fractionele toenames met een significantieniveau < 80% zijn niet in de tabel opgenomen. Fractionele toenames met een significantieniveau tussen 80% en 95% zijn tussen haakjes vermeld.

Stof/lokatie	VZ-3	VZ-7	Dintel	HD 16/17	Eysden	Lobith	H12
PCB-28	-1,04)				(-0,44)		
PCB-52					-0,51		- 0,49
PCB-101	-0,30	-1,03		(-0,34)			(-0,58)
PCB-118		(-0,47)	-0,02	-0,24		(+0,20)	
PCB-138	(-0,33)	-0,74		-0,28	(-0,02)		
PCB-153		-0,61			(-0,66)		
PCB-180		-0,55	(-0,12)	-0,14	-0,35	(+0,06)	
α-HCH	*	*	*	-0,54	*	*	*
β-HCH	*	*	*	-1,25	*	*	*
γ-HCH	-0,76	(-0,30)	-0,73	(-0,00)	*	*	*
heptachloor		*	*	*	*	*	*
heptachloorepoxide	-0,95	*	*	*	*	*	*
aldrin	*	*		*	*	*	*
dieldrin			-0,51	-0,31	*	*	*
endrin	*	*	*	*	*	*	*
isodrin	*	*	*	*	*	*	*
HCB		*		(-0,21)	*		-0,47
p,p-DDD		*	-0,24	(-0,14)	(-1,04)	*	*
p,p-DDE		*	(-0,05)		*		(-0,45)
o,p-DDT	*	*		-0,14	*	*	*
p,p-DDT	*	*		-0,81	*	*	*
fluorantheen	*	*			*		-0,61
benzo(k)fluorantheen	*				-0,67		-0,37
benzo(b)fluorantheen	*			(-0,26)	(-0,29)	+0,31	
benzo(a)pyreen	*						
benzo(ghi)peryleen	*		+0,42		-0,39		-0,36
indeno(1,2,3-cd)pyreen	*	(+0,08)			(-0,50)		
naftaleen	*		(+0,16)			*	*
acenaftealeen	*		+0,59		*	*	*
acenafteen	*				*	*	*
fluoreen	*			(-0,28)	*	*	*
antraceen	*		(+0,24)	-0,40	*	+1,31	*
pyreen	*			-0,23	*	*	*
dibenzo(ah)antraceen	*			-0,25	*	*	*
chryseen	*			(-0,30)	*		(+0,42)
fenantraceen	*			(-0,35)	(+0,62)		
benzo(a)antraceen		(+0,37)			(-0,39)		
			+0,10	+0,11			(+0,27)
organisch koolstof							

* onvoldoende data voor trendanalyse

verklaard. De hellingen van de op deze lokaties gedetecteerde, positieve trends, zullen voor de absolute gehalten nog groter zijn.

De medianen van de diverse lokaties hebben een zekere constante samenhang. De Rijn heeft *genormeerde* PCB/OCB gehalten die steeds twee tot vier keer hoger liggen dan die van de Maas, en ongeveer op hetzelfde niveau als die van het Haringvliet (H12). Omdat de organisch koolstofgehalten in de Maas ruim twee maal hoger zijn dan in de Rijn, zijn de *absolute* gehalten ongeveer gelijk. De *genormeerde* gehalten in het Haringvliet liggen drie keer zo laag tot even hoog als die in het Hollandsch Diep.

De PCB's liggen in de Dintel een factor twee tot acht lager dan in het Hollandsch Diep en ongeveer op hetzelfde niveau of hoger dan op lokatie VZ-3, een enkele uitzondering daargelaten. De *genormeerde* gehalten voor VZ-7 tenslotte liggen ongeveer twee keer zo laag als die voor de Dintel/VZ-3. Door onvoldoende data is dit beeld voor de OCB's minder

duidelijk dan voor de PCB's. Voor de PAK's is het beeld iets anders. Rijn, Maas, H12 en HD16/17 liggen in verreweg de meeste gevallen ongeveer op hetzelfde niveau. De Dintel en VZ-7 liggen een factor drie tot vijf lager en onderling ongeveer op hetzelfde niveau. Voor VZ-3 zijn geen medianen berekend door onvoldoende data.

6. Conclusie

Resumerend kan worden gesteld dat de aanvoer van zwevend stof uit het Hollandsch Diep, door de hogere gehalten aan microverontreinigingen, een grotere bedreiging voor het Volkerak/Zoommeer vormt dan het zwevend stof uit de Dintel. In beide aanvoerstromen zijn de gehalten in zwevend stof hoger dan die in het Volkerakmeer, welke op hun beurt weer hoger zijn dan die in het Zoommeer. Hieruit volgt dat een oplading van de bodem van het meer is te verwachten. Dit wordt voor de organische verbindingen echter niet door de trendanalyse bevestigd omdat een verband tussen het teken van een gedetecteerde trend en het gehalte bovenstrooms, zoals aangetoond voor de zware metalen, niet lijkt te bestaan. Wellicht speelt hierbij een rol dat het systeem nog volop in ontwikkeling is als gevolg van het recente ontstaan. In 1987 en begin 1988 is het systeem zes maal doorgespoeld met water uit het Hollandsch Diep, wat een grote invloed heeft gehad op de gehalten in het meer.

Literatuur

- Bakker T., (1988). *Lawabo-PC 1.0; Handleiding*. DBW/RIZA.
- Breukel R. M. A., van Gogh W. G., (1990). *Cadmium in de Maas. Overzicht van de verontreiniging van de Maas met cadmium in de laatste jaren*. DBW/RIZA nota 90.010.
- Gilbert R. O., (1987). *Statistical methods for environmental pollution monitoring*. Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Karickhoff S. W., Brown D. S. en Scott T. A., (1978). *Water Research*, 13, p 241-247.
- Koelmans A. A. (1990). Ongepubliceerde resultaten.
- Koelmans A. A. (1991). *Microverontreinigingen in zwevend stof van het Volkerak/Zoommeer. Trendanalyse voor de periode 1987-1989*. LUW Vakgroep Natuurbeheer, Sectie Waterkwaliteitsbeheer, Nota 91.01
- Leijen A. van, Schmidt C. A. (1990). *Vergelijking waterkwaliteit Dintel en Hollandsch Diep/Haringvliet in verband met de belasting van het Volkerakmeer (herziene versie)*. DBW/RIZA nota 89.075.
- Massart D. L., Vandeginste B. G. M., Deming S. N., Michotte Y. and Kaufman L. (1988). *Chemometrics: a textbook*. Elsevier, Amsterdam.
- Phillips R. D. (1988). *WQSTAT II User's manual*. USA Colorado State University.
- RWS Directie Zeeland, (1990). *Werkgroep Waterkwaliteit Zoommeer. Rapportage waterhuishouding 1989*. AXW 90.039.
- Salomons W., (1980). *Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries*. Env.Technol. Lett., Vol. 1.
- Salomons W. and Förstner U., (1984). *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin.
- Sigg L., Sturm M. and Kistler D. (1987). *Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zürich*. *Limnol.Oceanogr.*, 32(1), p112-130.
- Werkgroep Onderzoeksplan Volkerakmeer-Zoommeer (1987). *Onderzoeksplan Volkerakmeer-Zoommeer voor de periode 1987-1996*. Nota 87.012.

• • •

Protocols dataverwerking

- Slot van pagina 467

Slotbeschouwing

De keuze van statistische technieken is van groot belang voor de verwerking van gegevens, die voortvloeien uit routinematig waterkwaliteitsonderzoek. Afhankelijk van de algemene statistische karakteristieken moet een geschikte methode worden gekozen uit de veelheid van beschikbare statistische toetsen. De informatie die verkregen wordt en de betrouwbaarheid hiervan, is sterk afhankelijk van de gebruikte methode. Het is dan ook vreemd dat hieraan relatief weinig aandacht wordt geschonken. De keuze van de statistische techniek is ook een essentiële stap in de systematische opzet van een meetnet. Bij de opzet moet al rekening worden gehouden met de later toe te passen statistische toetsen. Doet men dit niet dan kan men voor onverwachte verrassingen komen te staan. Zo kan blijken dat ondanks de grote meetinspanningen de gewenste informatie

niet uit de gegevens kan worden verkregen.

In dit artikel is een aantal bruikbare statistische toetsen aangereikt en is op grond van mogelijke doelstellingen voor een meetnet een aantal data-analyse protocols weergegeven. Hiermee kan op basis van de algemene eigenschappen van de data een verantwoorde keuze voor een bepaalde toets worden gemaakt. De meeste van de genoemde statistische toetsen die in dit artikel worden vermeld, zitten in het statistische pakket WQSTAT. Dit pakket is door de Colorado State University ontwikkeld en is speciaal bedoeld voor de statistische verwerking van waterkwaliteitsgegevens uit routinematig onderzoek. Het is een public domain pakket dat tegen kostprijs van de drager kan worden verkregen.

Verantwoording

De gebruikte gegevens van het Naardermeer zijn ter beschikking gesteld door het Zuiveringschap Amstel- en Gooiland.

Literatuur

- Aalderink, R. H. en Lijklema (1991). *Analyse van het zuurstofverzadigingspercentage in het Nederlandse oppervlaktewater*. H₂O 15/91
- Blyth, C. R. & Still, H. A. (1983). *Binomimial confidence intervals*. American Statistical Association Journal. 78:108-116.
- CUWVO (1984). *Aanbevelingen voor toepassing van het stand-still beginsel voor de waterkwaliteit*. Coördinatiecommissie uitvoering wet verontreiniging oppervlaktewateren.
- D'Agostino, R. B. (1971). *An omnibus test of normality for moderate and large size samples*. *Biometrika*. 58:341-348.
- Gilbert, R. O. (1987). *Statistical methods for environmental pollution monitoring*. Van Nostrand Reinhold Co. New York.
- Koelmans, A. A. (1992). *Microverontreinigingen in zwevende stof van het Volkerak/Zoommeer- trendanalyse voor de periode 1987-1989*. In dit nummer van H₂O.
- Lettenmaier, D. P. (1976). *Detection of trends in water quality data from records with dependent observations*. *Water Resources Research* 12:1037-1046.
- Loftis, J. C. and Ward, R. C. (1980). *Water Quality Monitoring - some practical sampling frequency considerations*. *Environmental Management*, 4(6):521-526.
- Schilperoord, T. and Groot, S. (1983). *Design and optimization of water quality monitoring networks*. Publication No. 286, Delft Hydraulics Laboratory, Delft, Netherlands.
- Schot, P. P. & Engelen G. B. (1989). *Watersystemen en waterkwaliteit in het Gooi en het oostelijk Vechtplassengebied*. In: *Integraal Waterbeheer in het Goois/Utrechts Stuwwallen en Plassengebied*. Rapporten en nota's no 22. CHO-TNO, 's Gravenhage.
- Shapiro, S. S. & Wilk, M. B. (1965). *An analysis of variance tests for normality*. *Biometrika* 52:591-611
- Staatsblad (1983). *Besluit kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewateren*. Jaargang 1983, 606.
- Ward, R. C., Loftis, J. C. and McBride, G. B. (1990). *Design of Water Quality Monitoring Systems*. Van Nostrand Reinhold Co. New York.

• • •