

Werkgroep "iPRTR zware metalen"
Actieteam "Normering, wet- en regelgeving"
Vereniging van zuiveringsbeheerders (VvZB)

Rapportage van zware metalenemissie bij PRTR- plichtige afvalwaterzuiveringsinstallaties

Status: Definitief
Versie: 6.0
Auteurs: Klaas Appeldoorn, Daniëlla Helmendach, Alex Sengers

Rotterdam, 25 augustus 2014

Inhoudsopgave

| | | |
|----|--|----|
| 1. | Aanleiding..... | 3 |
| 2. | Data-analyse..... | 4 |
| 3. | Vergelijking data representatieve zuiveringen/zuiveringen Scheldestromen | 4 |
| 4. | Conclusies en voorstellen | 5 |
| | Bijlage 1 Data evaluatie ten behoeve vaststelling kengetallen zware metalen iPRTR zuiveringsinstallaties..... | 6 |
| | Bijlage 2 Vergelijking data representatieve zuiveringen/zuiveringen Scheldestromen. | 21 |
| | Bijlage 3 Notitie "Bepalen van kengetallen zware metalen" versie 20 oktober 2014..... | 23 |

1. Aanleiding

Per 1 juli 2014 is de Verontreinigingsheffing op de lozing van zware metalen op Rijkswater komen te vervallen. Met ingang van deze datum is de plicht voor bemonstering en analyse van deze parameters in het effluent van op Rijkswater lozende rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's) derhalve eveneens komen te vervallen. Mogelijk dat nog in een beperkt aantal lozingsvergunningen de plicht tot meting is opgenomen.

Sinds 2006 is het zogenoemde European Pollutant Release Transfer Register van kracht, een Europese verordening die bepaalt dat bepaalde type inrichtingen verplicht zijn hun emissies te rapporteren. Vanaf 2010 zijn de verplichte E-PRTR rapportage en het milieujaarverslag geïntegreerd tot een integraal PRTR-verslag (iPRTR). PRTR-plichtige inrichtingen dienen hun emissies te rapporteren via het e-MJV-loket. Ook vele, met name grotere, rioolwaterzuiveringsinstallaties moeten aan deze verplichting voldoen. Dit geldt ook voor de lozing van zware metalen. Voor de bepaling van de vracht aan zware metalen is in de praktijk altijd gebruik gemaakt van analysedata die worden gebruikt voor het bepalen van de heffing.

Om te voorkomen dat voor alle iPRTR-plichtige rwzi's afzonderlijk moet worden nagegaan wat met het effluent geëmitteerd wordt, hebben de zuiveringbeheerders in overleg met Rijkswaterstaat (RWS) Waterdienst in 2007 een plan van aanpak opgesteld. Dit plan behelst dat iedere vier jaar op zes rwzi's effluentmetingen worden uitgevoerd. De daaruit verkregen resultaten worden representatief verondersteld voor andere iPRTR-plichtige rwzi's. Voor andere parameters dan de zware metalen is deze methode beschreven in het rapport: "Water gerelateerde emissies vanuit rwzi's in het kader van de iPRTR" (<http://edepot.wur.nl/258345> Rectificatie: 20 mei 2014).

Voor het bepalen van de vracht aan metalen is altijd gebruik gemaakt van jaarlijks gemeten analysedata. De heffing op zware metalen is per 1 juli 2014 echter komen te vervallen. De noodzaak om te blijven meten moet daarom opnieuw tegen het licht worden gehouden. Voor het iPRTR volstaat namelijk met een zo goed mogelijke benadering van de vracht van zware metalen.

Om ervoor te zorgen dat zuiveringbeheerders voor hun eigen rwzi's de effluent gerelateerde emissies van zware metalen eenvoudig kunnen bepalen, is het wellicht mogelijk om de analysedata van de afgelopen jaren om te rekenen naar zogenaamde emissiefactoren, waarbij de emissie wordt uitgedrukt in vracht per IE op jaarbasis. De zuiveringbeheerders maken vier opeenvolgende rapportagejaren gebruik van deze emissiefactoren. Verondersteld werd dat deze methode ook voor zware metalen gebruikt zou kunnen worden.

In samenwerking met Rijkswaterstaat en het Centraal Bureau voor de Statistiek (CBS) is door de werkgroep iPRTR Zware metalen van het "actieteam normering, wet- en regelgeving" uitgezocht of bovenstaande methode toegepast kan worden voor de bepaling van de lozing van zware metalen voor de iPRTR-plichtige rwzi's. Tevens is uitgezocht of er mogelijk andere methodes hiervoor uit te werken zijn, die een nauwkeuriger benadering van de zware metalen vracht oplevert.

2. Data-analyse

Het CBS heeft in de afgelopen jaren een grote hoeveelheid data van de lozing van RWZI's verzameld. Hieronder zijn ook veel gegevens betreffende zware metalen uit de iPRTR rapportage. Deze gegevens zijn beschikbaar gesteld aan de werkgroep. Het betreft metingen van 61 iPRTR zuiveringsinstallaties over de afgelopen 6 jaar (2013 laatste jaar). Het betreft jaardebiet gegevens en geloosde jaarvrachten zware metalen. Deze dataset is aan een uitgebreide analyse onderworpen, die als bijlage 1 is bijgevoegd.

Op basis van de database van de iPRTR rapportage zijn gewogen gemiddelde concentraties voor het effluent van zuiveringsinstallaties vastgesteld. Op basis hiervan is de gemiddelde concentratie voor alle zuiveringen tezamen vastgesteld. Hierbij valt op dat de meerderheid van de zuiveringsinstallaties een gemiddelde waarde voor zware metalen hebben die lager is dan het landelijk gemiddelde. Dit betekent dat er enkele zuiveringen zijn met een zodanig hoge concentratie zware metalen in het effluent, dat het landelijk gemiddelde aanmerkelijk wordt verhoogd. Hierbij moet ook aangetekend worden dat er, naar het zich laat aanzien, in veel gevallen niet gerekend is met effluent waarden waarvoor nul opgegeven had moeten worden of effluentwaarden die niet zijn opgegeven omdat ze lager zijn dan de iPRTR rapportagedrempel. In de database zijn nu voor die gevallen geen waarden opgenomen. Dit geeft dus een overschatting van het gemiddelde van enkele metalen bij verschillende zuiveringen en aldus ook de landelijke gemiddelden.

Voor iedere zware metaal is ook bepaald hoe de trend in de jaren 2008-2013 zich heeft ontwikkeld voor vracht en concentratie. Op basis van de historische gegevens uit de database kan voor alle metalen worden gesteld dat de concentraties in het effluent over de jaren 2008-2013 stabiel zijn. Per individuele zuivering kan er wel sprake zijn van een stijging of een daling. Op landelijk niveau voor de PRTR rapportage is door uitmiddeling dit effect niet zichtbaar. Op individueel niveau kan bij rwzi's wel sprake zijn van daling of stijging. Het is aan de waterschappen zelf om nader onderzoek naar de oorzaak hiervan te doen, in het bijzonder in geval van stijging. Hiervoor kunnen vele factoren verantwoordelijk zijn die binnen dit onderzoek niet te overzien zijn.

Wel zijn er grote verschillen geconstateerd in de zware metalenconcentraties in het effluent van de individuele rwzi's.

Om op landelijk niveau toch eventuele daling/stijging van de zware metalen vracht te kunnen monitoren is het aan te bevelen om, conform de iPRTR analyses voor andere water gerelateerde stoffen, de zware metalen in het analysepakket op te nemen voor de zes representatieve awzi's. (Water gerelateerde emissies vanuit rwzi's in het kader van de iPRTR (Update 2014)). Op deze wijze kan na vier jaar vastgesteld worden of er toch landelijk een trend is waar te nemen in de zware metalen vracht in de effluenten.

Met behulp van de zware metalenanalyses van awzi De Grootte lucht is ook uitgezocht of er een relatie kon worden gevonden tussen de concentraties en het effluentdebiet (verdunningseffect). Het lijkt logisch dat bij alle zuiveringen bij het rekenen met een vast kengetal de gevoeligheid voor een nat en een droog jaar optreedt. Mocht op een zuivering de relatie tussen vuilvracht en metaalvracht duidelijker zijn, kan overwogen worden om hiervoor een kengetal te ontwikkelen.

Voorgesteld wordt dat elk waterschap voor hun iPRTR plichtige rwzi's een duidelijke methode ontwikkelt voor het vaststellen van hun kengetal (gewogen gemiddelde, gemiddelde van concentraties), waaruit moge blijken wat de meest geschikte (betrouwbare) methode is en deze ter inzage houdt voor het bevoegde gezag.

3. Vergelijking data representatieve zuiveringen/zuiveringen Scheldestromen

De data van de zuiveringen die representatief gesteld zijn voor iPRTR zijn omgewerkt tot kengetallen. Met behulp van deze kengetallen zijn de zware metalen vrachten van drie

zuiveringen van Scheldestromen berekend en vergeleken met de werkelijk gemeten vracht (zie bijlage 2). De zuiveringen van Scheldestromen zijn naar verwachting niet representatief voor heel Nederland vanwege het hogere arseengehalte. Dit is een gevolg van de aanwezigheid van dit metaal in zeeklei. Via verwaaiing van klei komen sporen arseen in de riolering en dus ook op de rwzi's terecht.

De vergelijking wijst dit inderdaad uit voor arseen, maar ook voor vrijwel alle andere zware metalen bleken zeer grote verschillen tussen de berekening op basis van kengetallen en de werkelijke meting te bestaan. Op basis hiervan kan worden geconcludeerd dat het niet mogelijk is om tot betrouwbare kengetallen voor alle awzi's binnen Nederland te komen op basis van de zware metalen analyses van de jaren 2008-2013 (voor zover gerapporteerd via iPRTR).

4. Conclusies en voorstellen

Uit de data-analyse kan het volgende worden geconcludeerd:

- Ondanks dat er veel data beschikbaar is, is het niet goed mogelijk om een datavalidatie uit te voeren;
- De gemiddelde concentraties van de verschillende zware metalen in het effluent van de awzi's is over de jaren 2008-2013 stabiel;
- Per individuele awzi kan sprake zijn van een stijging of daling van de concentratie en/of vracht van zware metalen;
- Er zijn grote verschillen ten aanzien van de zware metalenconcentraties in het effluent van de verschillende zuiveringen;
- Er is geen relatie gevonden tussen concentratie van zware metalen in het effluent en het effluentdebiet (verdunningseffect);
- Concentraties en vrachten van zware metalen die met kengetallen zijn bepaald wijken sterk af van de werkelijk gemeten concentraties en vrachten;
- Het is vooralsnog niet mogelijk gebleken om betrouwbare kengetallen te berekenen om de concentraties van de zware metalen vast te stellen;
- Voorgesteld wordt om op basis van historische gegevens (2008-2013) voor de iPRTR, per awzi een kengetal per zware metaal te bepalen;
- De jaarvracht kan per awzi worden bepaald door het kengetal te vermenigvuldigen met het jaardebiet;
- De te volgens werkwijze is als bijlage 3 bijgevoegd;
- Om vast te stellen of er een eventuele landelijke trend (dalend dan wel stijgend) in de zware metalen vracht kan worden waargenomen, wordt de komende vier jaar op de zes representatieve awzi's zware metalen geanalyseerd (zie "Water gerelateerde emissies vanuit rwzi's in het kader van de iPRTR (Update 2014)");
- Na vier jaar wordt deze methode geëvalueerd.

Bijlage 1 Data evaluatie ten behoeve vaststelling kengetallen zware metalen iPRTR zuiveringsinstallaties

1. Inleiding

Sinds de afschaffing van de zware metalen rapportage ten behoeve van de watervergunning en de Verontreinigingsheffing voor lozen op rijkswateren dienen zware metalen enkel nog gerapporteerd te worden in het kader van het iPRTR. Het Actie team Normering, wet- en regelgeving in samenwerking met Rijkswaterstaat en CBS heeft voorgesteld om voor de rapportage van het PRTR uit te gaan van kengetallen. Ten behoeve van het vaststellen van deze kengetallen heeft het CBS gegevens van zware metalen beschikbaar gesteld over de jaren 2008-2013 voor 61 iPRTR plichtige zuiveringsinstallaties. Het betreft jaardebiet gegevens en geloosde jaarvrachten zware metalen. Deze getallen zijn direct overgenomen uit de PRTR database, dus niet gecorrigeerd voor eventuele fouten. Eerder waren gegevens verstrekt van 343 zuiveringen met influent, effluent en slib gegevens voor zware metalen, debiet, slibproductie en Ve-belasting. Uit evaluatie van deze data base werd geconcludeerd dat hieruit geen goede kengetallen voor de zware metalen lozingen op te stellen was. Er werd besloten om de evaluatie te beperken tot historische lozingen door iPRTR installaties, waarvoor afdoende gegevens aanwezig zijn.

In deze bijlage wordt op de volgende punten nader ingegaan:

- Evaluatie van de data voor iPRTR zuiveringsinstallaties ter beschikking gesteld door CBS
- Nadere uitwerking van de methode
- Representativiteit van deze methode

2. Evaluatie data voor iPRTR zuiveringsinstallaties ter beschikking gesteld door CBS

2.1 Algemeen

Van het CBS zijn data over de jaren 2008-2013 van de zuiveringen ontvangen. Dit betreft de gegevens zoals die jaarlijks door iPRTR-plichtige rwzi's zijn gerapporteerd. Het aantal zuiveringen is niet elk jaar gelijk (tabel 1).

Tabel 1. Aantal zuiveringen met data ontvangen voor de jaren 2008-2013.

| jaar | Aantal | Aantal zuiveringen met data (en debiet) | | | | | | | |
|--------------------|--------|---|----|----|----|----|----|----|----|
| | | As | Cd | Cr | Cu | Hg | Pb | Ni | Zn |
| 2008 | 49 | 34 | 5 | 6 | 34 | 7 | 26 | 40 | 49 |
| 2009 | 55 | 45 | 41 | 45 | 51 | 41 | 46 | 53 | 55 |
| 2010 | 57 | 48 | 46 | 48 | 54 | 45 | 50 | 55 | 57 |
| 2011 | 56 | 47 | 44 | 46 | 53 | 46 | 48 | 53 | 55 |
| 2012 | 58 | 50 | 47 | 49 | 55 | 47 | 51 | 57 | 57 |
| 2013 ^{*)} | 55 | 47 | 43 | 45 | 52 | 43 | 49 | 53 | 53 |

^{*)}Utrecht 2013 geen debiet waarden. Missende zinkwaarde valt niet samen met nikkel waarde

Uit de data kan worden geconcludeerd dat niet elke zware metaal op alle zuiveringen elk jaar gemeten is (aangeduid als streepjes in de database). Bij sommige zuiveringsinstallaties is maar een beperkt aantal jaren beschikbaar (jaren worden niet gerapporteerd of er zijn streepjes in de database aanwezig). Een en ander hoeft niet te betekenen dat de metalen niet gemeten zijn. Het kan betekenen dat de vrachten van een zware metaal geen overschrijding van de drempelwaarden gaf. In dit geval kan er voor gekozen zijn om de jaarvrachten niet te rapporteren. De drempelwaarden voor zware metalen zijn in tabel 2 gegeven. Het is niet bekend of een waterschap het ene jaar wel een waarde rapporteert wanneer een drempelwaarde overschreden wordt terwijl het andere jaar er geen waarde wordt opgegeven. Omdat dit buiten de scope van dit onderzoek valt, is dit niet nader uitgezocht. Wel kan dit tot gevolg hebben dat het totaal van alle jaarvrachten van alle zuiveringsinstallaties samen hierdoor beïnvloed wordt.

Tabel 2. Drempelwaarden uitstoot water zware metalen. Boven deze waarde moet gerapporteerd worden. Onder deze waarde mag gerapporteerd worden.

| | Drempelwaarde voor uitstoot in de lucht (kg/jaar) | Drempelwaarde voor uitstoot in het water (kg/jaar) |
|---------|---|--|
| Arseen | 20 | 5 |
| Cadmium | 1 | 5 |
| Chroom | 100 | 50 |
| Koper | 100 | 50 |
| Kwik | 1 | 1 |
| Nikkel | 50 | 20 |
| Lood | 50 | 20 |
| Zink | 200 | 10 |

Een verder bron van onnauwkeurigheid is dat mogelijk niet alle waterschappen consequent de Volkert Bakker methode gebruiken bij analyseresultaten die lager dan de detectiegrens zijn. Bij deze zogenoemde Volkert Bakker methode worden de volgende rekenregels toegepast:

- concentratie > detectiegrens: Gerekend wordt met de betreffende concentratie;
- concentratie < detectiegrens: Gerekend wordt een vervangende waarde, die als volgt berekend wordt:

$$\left(1 - \frac{\sum(\text{waarnemingen} < 1^*)}{\sum(\text{alle waarnemingen})}\right) \times \text{detectiegrens}$$

* < detectiegrens

Ook wordt wel in plaats van een waarde voor waarnemingen onder de detectiegrens nul ingevuld. Hierdoor kunnen in principe relatief grote verschillen ontstaan tussen de jaren waarbij al of niet de Volkert-Bakker methode wordt toegepast. Dit kan nog verder versterkt worden doordat niet alle laboratoria dezelfde detectie grens kunnen of mogen hanteren (accreditatie). Ook kunnen matrix storingen optreden, waardoor er een hogere detectie grens voor een gegeven monster gerapporteerd moet worden. Over de hoogte van de detectiegrens zijn geen gegevens in de database.

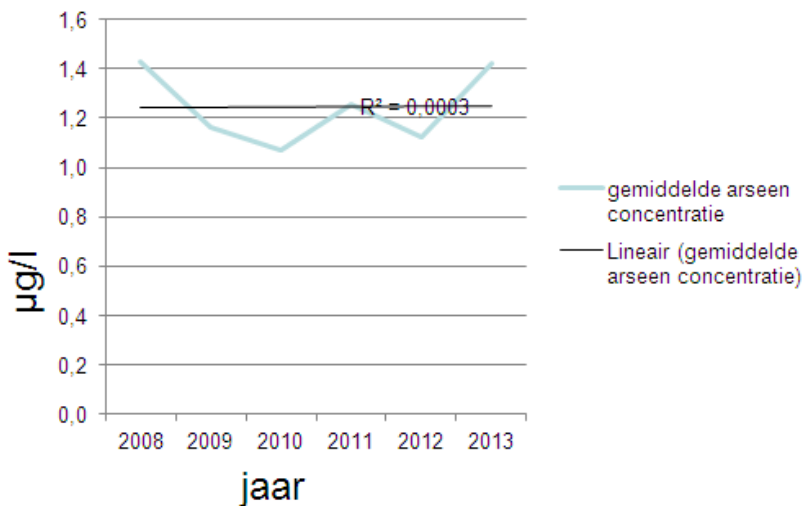
Ook is opgevallen dat het relatief vaak voorkomt dat een vracht van een van de zware metalen of dat hun berekende concentratie in een bepaald jaar een factor 10 hoger of lager is dan in andere jaren. Het zou hier kunnen gaan om een foutieve berekening van µg/l naar kg/jaar. In de praktijk is gebleken dat dit een veel voorkomende fout is.

Verder is weinig bekend over de procesomstandigheden van de respectievelijke zuiveringen, waardoor stijgingen of dalingen van een metaal niet verklaard kunnen worden. Een daling van vrachten kan worden veroorzaakt door een toename van verhard oppervlak (bevolkingstoename). Wanneer het een concentratie betreft zou het een gevolg kunnen zijn van het aanhaken of afhaken van een bedrijf. Aanbevolen wordt om voor het opstellen van een kengetal per zuiveringsinstallatie wijzigingen in proces omstandigheden in beschouwing te nemen. Bij Delfland is gevonden dat contaminatie met zware metalen in het monstervat mogelijk is. Hierbij werd een schep ten behoeve van de bemonstering steeds terug geplaatst op een geoxideerde plek op het monsterapparaat. Hierdoor werd tijdens bemonstering de concentratie van een zware metaal in het te analyseren monster verhoogd.

In navolgende paragrafen wordt nader in gegaan op de trend voor de individuele zware metalen op basis van de iPRTR database. Hierbij wordt opgemerkt dat sommige zuiveringsinstallaties een dalende of stijgende trend vertonen. Aanbevolen wordt om voor het opstellen van kengetal van een zwaar metaal deze exercitie uit te voeren met de gegevens in de data base van de waterschappen. Hierbij kunnen ook de procesomstandigheden bij het opstellen van een goed kengetal in beschouwing genomen worden.

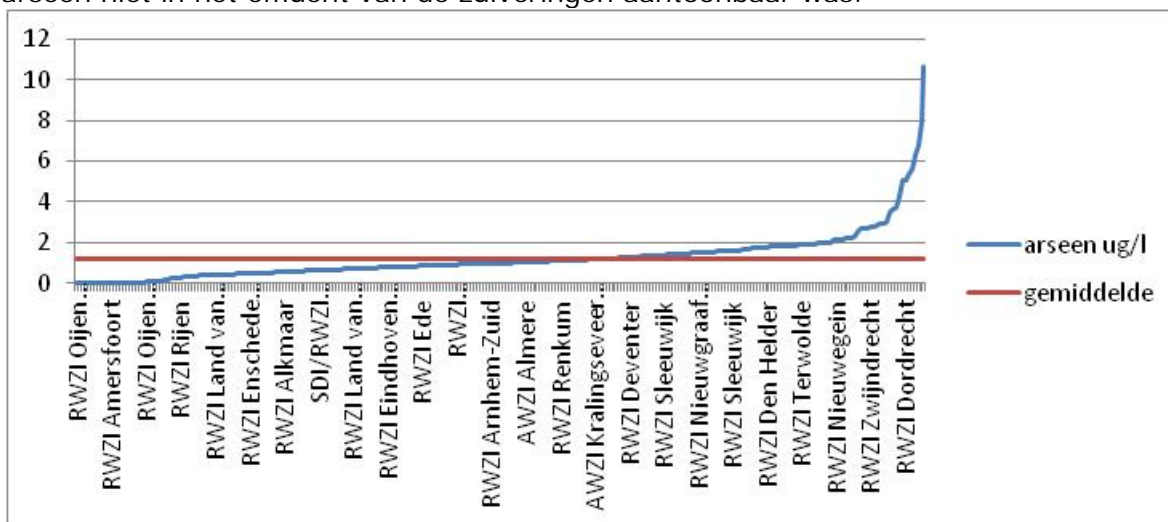
2.2. Arseen

De jaargemiddelde concentratie over de jaren 2008-2013 bedraagt voor alle zuiveringen 1,2 µg/l As (figuur 1). De jaar gemiddelde concentratie betreft de vrachten gerapporteerd voor de zuiveringen gedeeld door het jaardebiet. Dit jaardebiet betreft metingen over het hele jaar terwijl de vrachten berekend zijn met de debieten gemeten op de dagen dat de zware metalen geanalyseerd zijn. De berekende concentraties van de zuiveringen zijn bij elkaar opgeteld en hiervan is de gemiddelde concentratie bepaald.



Figuur 1. Jaargemiddelde concentratie (2008-2013)

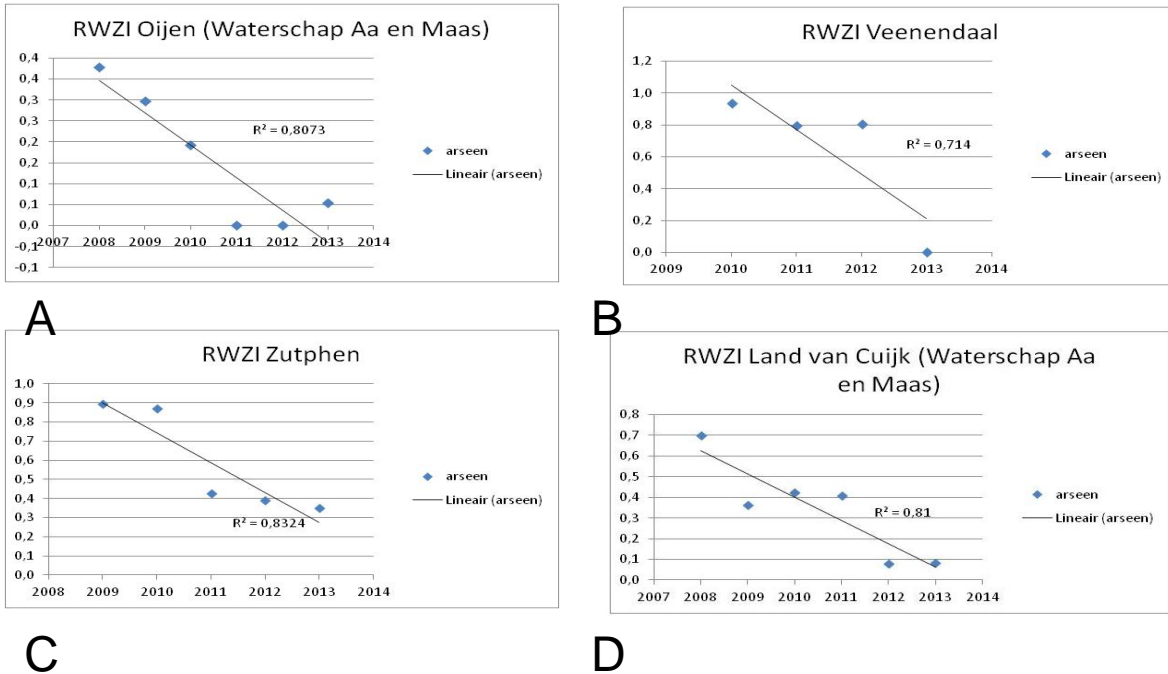
Er is een aanmerkelijke spreiding wat betreft effluent concentraties bij de rwzi's (figuur 2), waarbij 36% van de gerapporteerde waarden boven de gemiddelde waarde van al deze waarnemingen zijn. Hierbij geldt dat er in 2008 minder waarden waren en alle gerapporteerde waarden waren groter dan nul. In latere jaren is ook gerapporteerd als arseen niet in het effluent van de zuiveringen aantoonbaar was.



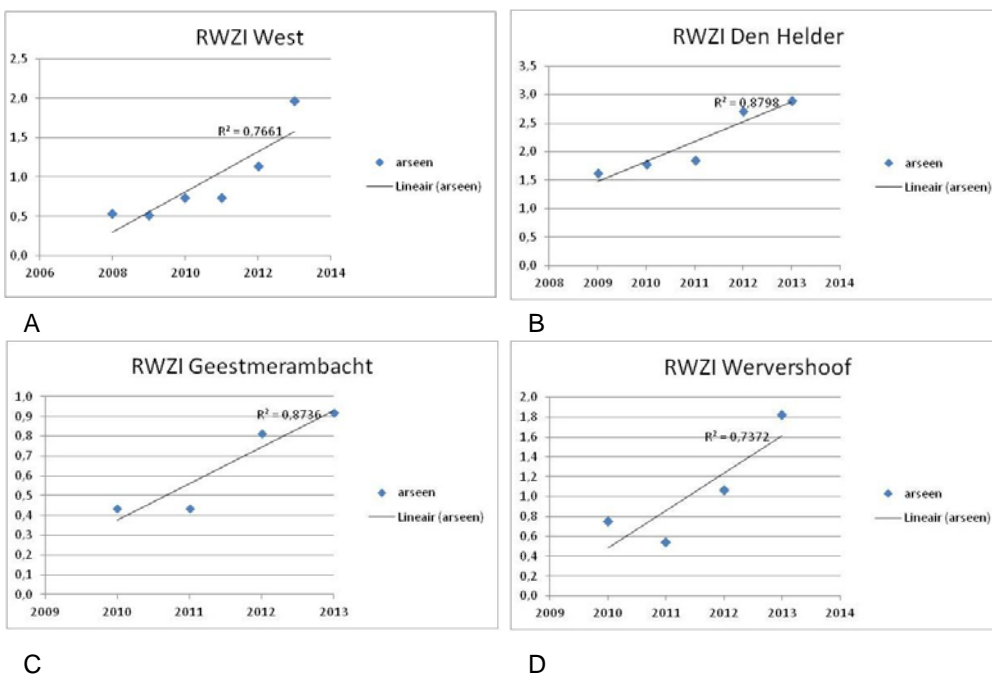
Figuur 2. Spreiding in concentraties berekend op basis van CBS data voor de zuiveringen (2008-2013).

Bij de meeste zuiveringen correspondeert de ontwikkeling van de arseen concentratie met het landelijk beeld (geen duidelijke toe of afname). Bij de uitgevoerde lineaire regressie is bij een aantal zuiveringen een duidelijke dalende trend waar te nemen (figuur 3). Bij andere zuiveringen is er echter sprake van een stijgende trend (figuur 4). Bij een aantal zuiveringen zoals onder andere Dordrecht (4-8 keer), Hellevoetsluis en De Groote Lucht (2-4 keer zijn

(bijna) alle concentraties, die berekend zijn op basis van de jaarvruchten hoger dan het landelijk gemiddelde. Op basis hiervan kan geconcludeerd worden dat de rapportage ten behoeve van iPRTR niet nauwkeurig op basis van een kengetal, afgeleid van representatieve zuiveringen, kan gebeuren.



Figuur 3. Zuiveringen met afname arseengehalte

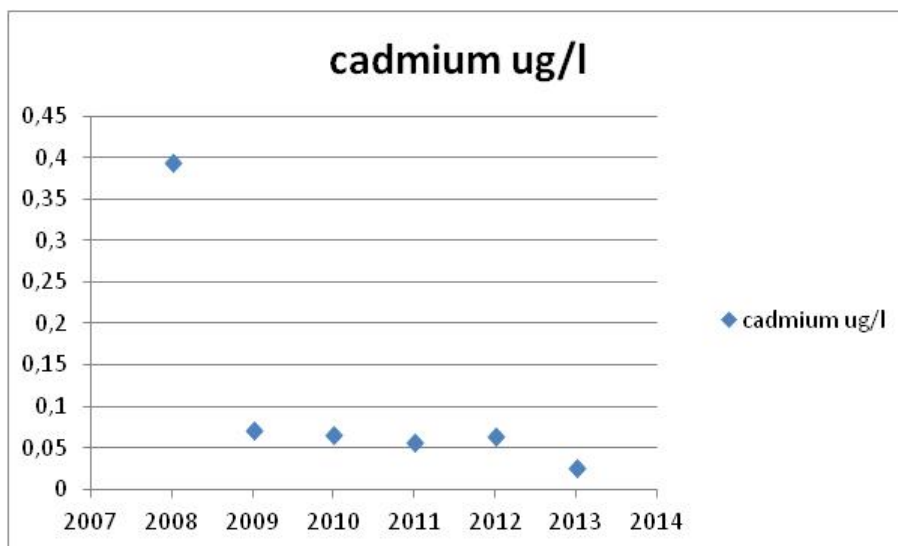


Figuur 4. Zuiveringen met toename arseengehalte

2.3. Cadmium

De jaargemiddelde concentratie over de jaren 2008-2013 bedraagt voor alle zuiveringen 0,11 $\mu\text{g/l}$ Cd (figuur 5). Hierbij blijkt dat de gemiddelde waarde over 2008 veel hoger is ten opzichte van volgende jaren. Een voor de hand liggende oorzaak kan zijn dat er slechts

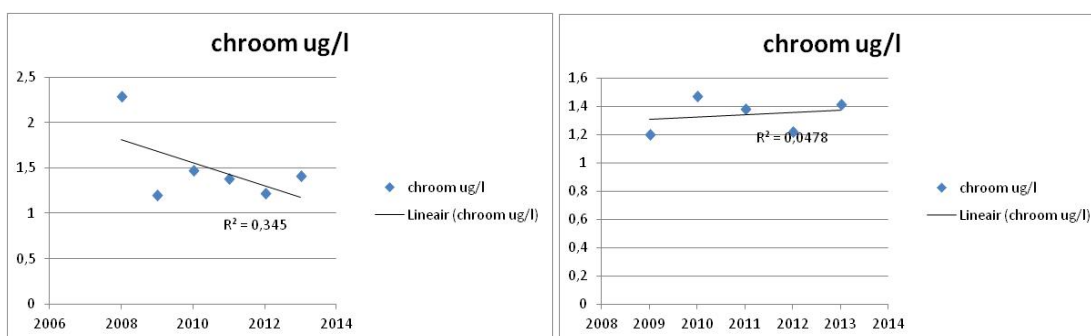
cijfermateriaal beschikbaar is van slechts vijf van de 49 zuiveringen (tabel 1). Verder kan uit het cijfermateriaal afgeleid worden dat zuiveringen waarbij cadmium niet aantoonbaar was, weggelaten zijn uit de database. Wanneer gecorrigeerd wordt voor 2008 lijkt er een dalende trend in de cadmiumconcentratie te zijn. Dit is vooral gebaseerd op de lagere gemiddelde concentratie in 2013. Gezien het beperkte aantal waarnemingen en het gegeven dat 4 van de 5 overgebleven waarnemingen ongeveer gelijk zijn, is het voor als nog niet aannemelijk dat er sprake is van een dalende tendens. Het lijkt logischer om te veronderstellen dat ook de komende jaren het landelijk gemiddelde ca. 0,06 µg/l zal zijn.



Figuur 5. Jaargemiddelde Cadmium concentratie (2008-2013)

2.4. Chroom

De jaargemiddelde concentratie over de jaren 2008-2013 bedraagt voor alle zuiveringen 1,5 µg/l Cr (figuur 6). De waarde van 2008 is hoger dan de overige waarden. Deze waarde is afkomstig van een beperkt aantal zuiveringen (tabel 1) en wordt beoordeeld als relatief onnauwkeurig. Na correctie voor 2008 lijkt het gemiddelde chroom gehalte over de jaren 2009-2013 relatief constant. De gemiddelde concentratie bedraagt 1,3 µg/l. ca. 66% van de gerapporteerde waarden zijn lager dan dit gemiddelde. Net als voor Arseen beschreven, geldt voor chroom dat er diverse zuiveringen zijn met aanmerkelijk hogere chroom concentraties in het effluent. Dit geldt bijvoorbeeld voor de zuivering Roermond met een chroom concentratie in het effluent, die 2-4,5 keer hoger is dan het gemiddelde over 2008-2013. Dat deze zuivering structureel hogere waarden heeft dan gemiddeld, geeft wederom aan dat de betrouwbaarheid van een kengetal gebaseerd op eigen metingen op een rwzi een beter beeld kan geven van de emissie van een rwzi dan wanneer de emissie berekend wordt op basis van metingen aan referentie rwzi's.

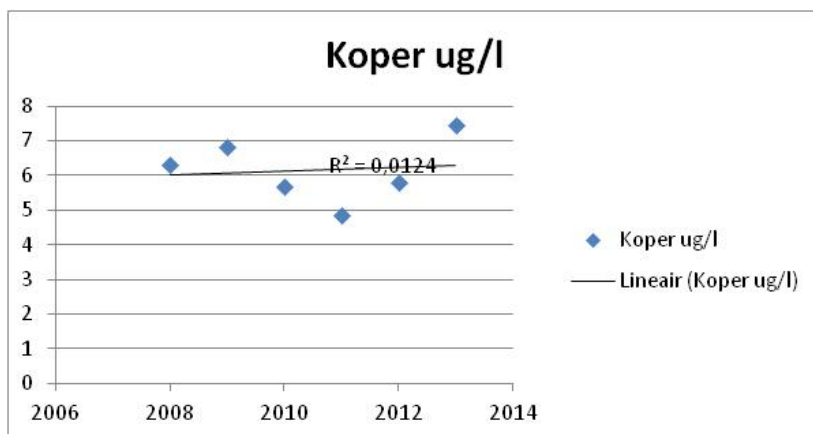


Figuur 6. Jaargemiddelde Chroom concentratie (2008-2013) links en 2009-2013 (rechts).

Ook voor chroom zijn er een aantal zuiveringen te benoemen met een dalende trend, zoals de zuivering De Groote Lucht (lineaire regressie $R^2 = 0,88$) en een zuivering met een stijgende trend (rwzi Geestmerabacht $R^2=0,67$)

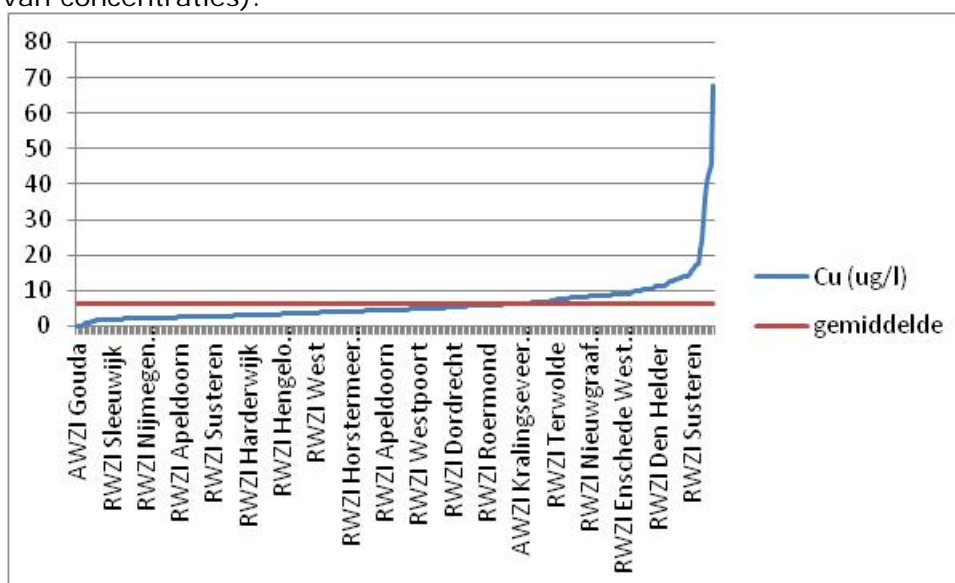
2.5 Koper

De jaargemiddelde concentratie over de jaren 2008-2013 bedraagt voor alle zuiveringen 6,2 $\mu\text{g/l}$ Cu (figuur 7). De spreiding over de gemiddelde jaarwaarden is beperkt, waardoor het niet in de rede ligt om te veronderstellen dat er landelijk een afname dan wel een toename is (figuur 8).



Figuur 7. Jaargemiddelde koper concentratie (2008-2013)

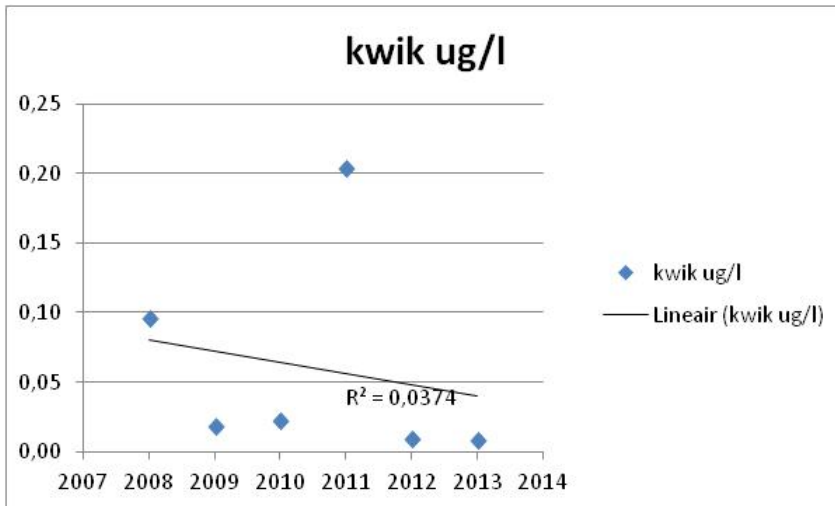
33% van alle waarnemingen uit de CBS database voor koper kennen een waarde boven het gemiddelde van 6,2 $\mu\text{g/l}$ Cu/l (figuur 8). Niet duidelijk aan te wijzen is, of er zuiveringen zijn met waarden, die structureel veel hoger zijn dan de gemiddelde waarden. Veelal betreft het een of enkele jaren, waarbij de berekende concentraties veel hoger zijn dan het gemiddelde van alle gerapporteerde waarden. Er zijn wel zuiveringen met een tendens dat de koper concentratie toeneemt (Eindhoven $R^2=0,83$ op basis van concentratie en 0,93 op basis van vrachten; RWZI Wervershoof $R^2 = 0,82$ concentratie en $R^2=0,77$ op basis van vrachten) en juist afneemt (RWZI SDI/RWZI Beverwijk $R^2=0,94$ op basis van vrachten, $R^2=0,83$ op basis van concentraties).



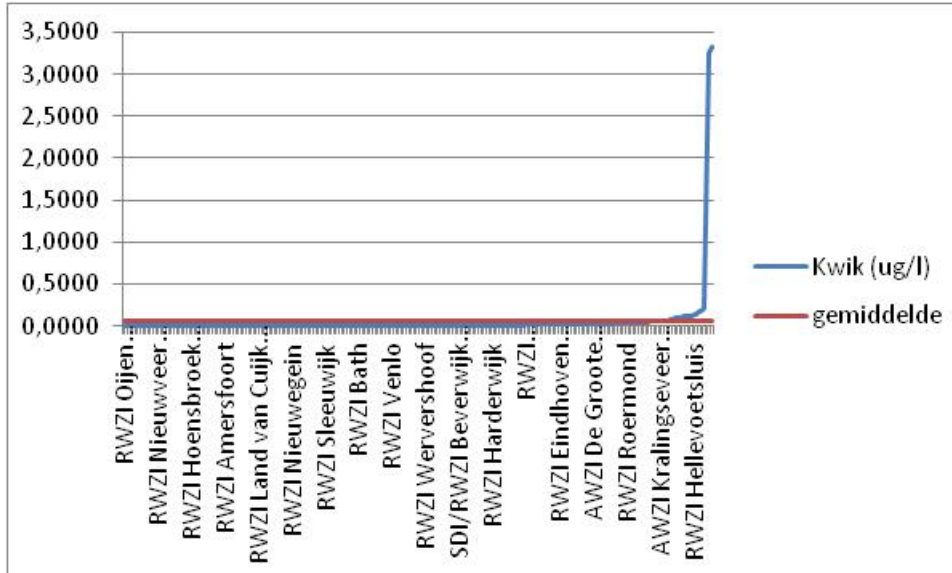
Figuur 8. Spreiding koper concentratie bij de rwzi's (2008-2013)

2.6 Kwik

De jaargemiddelde concentratie over de jaren 2008-2013 bedraagt voor alle zuiveringen 0,06 µg/l Hg (figuur 9). Slechts 10% van de zuiveringen hebben in de periode 2008-2013 een of meerdere keren een gemiddelde jaar concentratie, die hoger is dan het gemiddelde van de betreffende jaren (figuur 10). Bij een paar zuiveringen, zoals Zwijndrecht en Dordrecht lijkt dit vaker voor te komen. Er zijn zuiveringen met een dalende trend van de aanwezigheid van kwik in het effluent (rwzi Harderwijk, Nieuwgraaf, Nieuwveer, Alkmaar). Aanwijzingen voor een stijgende tendens zijn minder sterk.



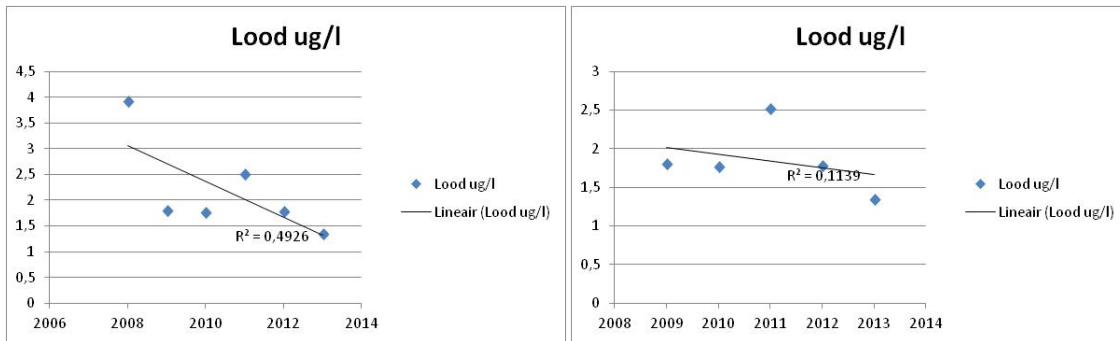
Figuur 9. Jaargemiddelde kwik concentratie (2008-2013)



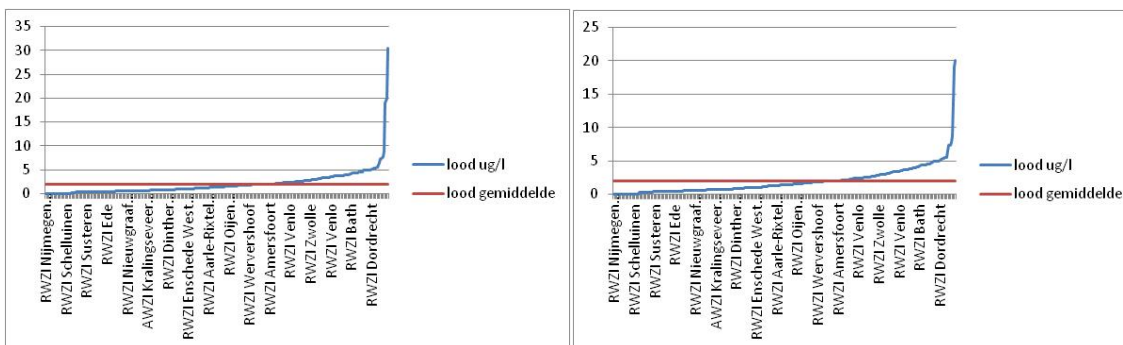
Figuur 10. Spreiding kwik concentratie bij de rwzi's (2008-2013)

2.7 Lood

De jaargemiddelde concentratie over de jaren 2008-2013 bedraagt voor alle zuiveringen 2,2 µg/l Pb (figuur 11). Met een R^2 van 0,49 is er mogelijk een dalende trend voor alle PRTR zuiveringen. De waarde in 2008 kan veroorzaakt zijn door het beperkt aantal waarnemingen in dat jaar (tabel 1). Wanneer deze waarde wordt weggelaten is er geen sprake meer van een duidelijke lineaire afname (figuur 11). Het gemiddelde van 2009-2013 wordt 1,8 µg/l Pb. Ten aanzien van de spreiding is 38% van de waarnemingen groter dan het gemiddelde (1,8 µg/l).



Figuur 11. Jaargemiddelde lood concentratie (2008-2013) links en 2009-2013 rechts.

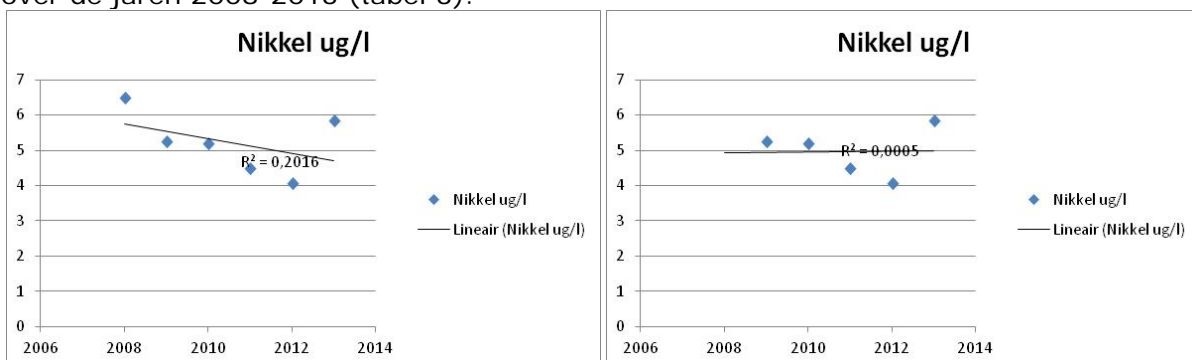


Figuur 12. Spreiding lood concentratie bij de rwzi's (2008-2013) links met rwzi West 2008 en rechts zonder rwzi West 2008.

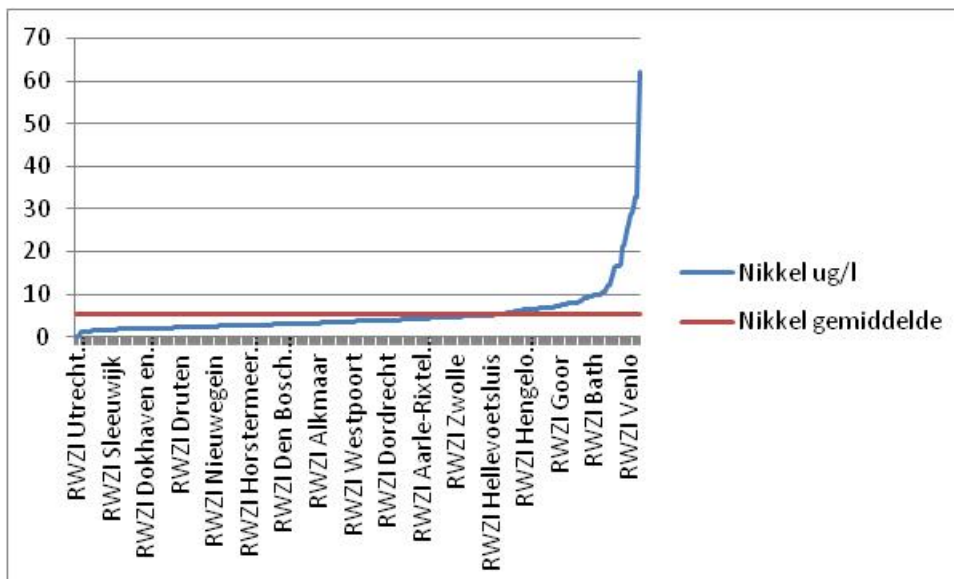
Ten aanzien de mogelijke toe- en afname van de loodconcentratie en -vracht bij de afzonderlijke zuiveringen valt het volgende op te merken Bij de zuivering Apeldoorn lijkt er een dalende trend van het loodgehalte (concentratie $R^2 = 0,70$, vracht $R^2 = 0,93$). Dit geldt ook voor de rwzi Eindhoven (concentratie $R^2 = 0,84$, vracht $R^2 = 0,89$). Andere zuiveringsinstallaties met een mogelijk dalende tendens zijn Houtrust, Alkmaar, Beverwijk, Den Helder en Wervershoof. Bij de rwzi Nijmegen is er een stijgende tendens ($R^2 = 0,79$ voor zowel vracht als concentratie).

2.8 Nikkel

De jaargemiddelde concentratie over de jaren 2008-2013 bedraagt voor alle zuiveringen 5,2 $\mu\text{g/l}$ Ni (figuur 13). Een stijgende of dalende trend voor alle PRTR zuiveringen is zeker niet aanwezig als rekening gehouden wordt met het gegeven dat over 2008 minder data beschikbaar waren (tabel 1, figuur 13). 75% van de waarnemingen bevinden zich onder de jaargemiddelde concentratie (figuur 14). Vooral voor de zuivering Venlo valt op dat in het effluent van de zuivering de concentratie Nikkel veel hoger is dan het landelijke gemiddelde over de jaren 2008-2013 (tabel 3).



Figuur 13. Jaargemiddelde Nikkel concentratie (2008-2013) en (2009-2013).



Figuur 14. Spreiding nikkel concentratie bij de rwzi's (2008-2013).

Tabel 3. Zuiveringen met een relatief hoog Nikkel gehalte in het effluent als % hoger dan het gemiddelde over de jaren 2008-2013 (data PRTR zuiveringen CBS).

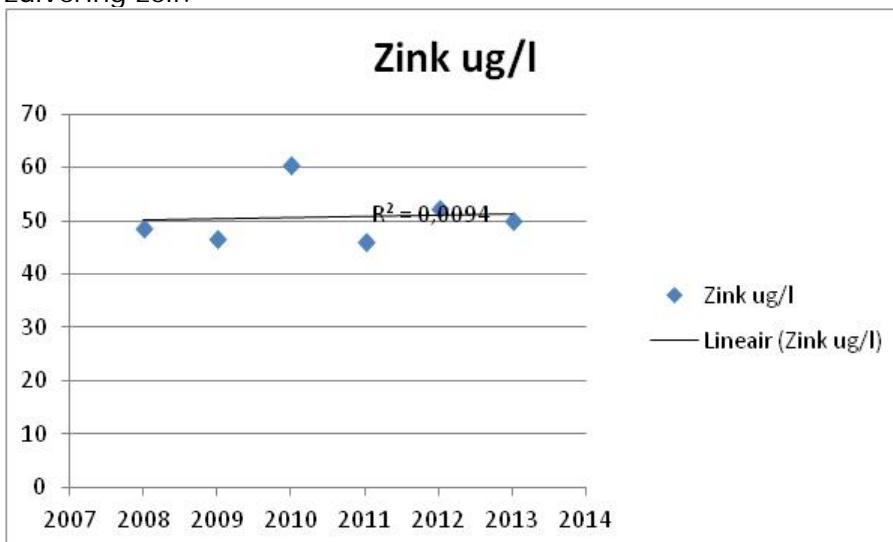
| rwzi | jaar | % > gem | rwzi | jaar | % > gem | rwzi | jaar | % > gem |
|---------------------|------|---------|--------------------|------|---------|--------------------|------|---------|
| RWZI Bath | 2008 | 127,1% | RWZI Dinther | 2012 | 116,3% | RWZI Nijmegen | 2010 | 148,4% |
| RWZI Bath | 2012 | 134,9% | RWZI Dinther | 2009 | 125,3% | RWZI Nijmegen | 2012 | 149,2% |
| RWZI Bath | 2009 | 143,7% | RWZI Dinther | 2008 | 126,8% | RWZI Nijmegen | 2009 | 153,3% |
| RWZI Bath | 2010 | 152,3% | RWZI Dinther | 2013 | 139,4% | RWZI Nijmegen | 2008 | 159,1% |
| RWZI Bath | 2011 | 162,6% | RWZI Dinther | 2011 | 182,7% | RWZI Nijmegen | 2011 | 172,0% |
| RWZI Bath | 2013 | 187,6% | RWZI Dinther | 2010 | 320,5% | RWZI Nijmegen | 2013 | 192,1% |
| RWZI Eindhoven | 2013 | 114,3% | RWZI Enschede West | 2009 | 195,8% | RWZI Rijen | 2011 | 104,6% |
| RWZI Eindhoven | 2012 | 122,2% | RWZI Enschede West | 2010 | 202,1% | RWZI Rijen | 2009 | 114,1% |
| RWZI Eindhoven | 2009 | 127,7% | RWZI Enschede West | 2011 | 204,7% | RWZI Rijen | 2013 | 184,4% |
| RWZI Eindhoven | 2011 | 129,5% | RWZI Enschede West | 2008 | 220,0% | RWZI Tilburg Noord | 2011 | 121,2% |
| RWZI Eindhoven | 2008 | 131,8% | RWZI Enschede West | 2012 | 236,5% | RWZI Tilburg Noord | 2013 | 124,1% |
| RWZI Eindhoven | 2010 | 181,3% | RWZI Enschede West | 2013 | 634,3% | RWZI Tilburg Noord | 2009 | 129,7% |
| RWZI Hengelo | 2009 | 122,4% | RWZI Roermond | 2011 | 192,4% | RWZI Tilburg Noord | 2010 | 143,6% |
| RWZI Hengelo | 2010 | 131,5% | RWZI Roermond | 2012 | 288,8% | RWZI Tilburg Noord | 2008 | 155,2% |
| RWZI Hengelo | 2008 | 137,1% | RWZI Roermond | 2009 | 321,4% | RWZI Venlo | 2010 | 489,2% |
| RWZI Land van Cuijk | 2012 | 103,6% | RWZI Roermond | 2008 | 321,9% | RWZI Venlo | 2012 | 520,4% |
| RWZI Land van Cuijk | 2008 | 129,0% | RWZI Roermond | 2010 | 409,9% | RWZI Venlo | 2011 | 563,8% |
| RWZI Land van Cuijk | 2010 | 179,4% | RWZI Roermond | 2013 | 416,8% | RWZI Venlo | 2008 | 595,6% |
| RWZI Land van Cuijk | 2011 | 194,2% | RWZI Dongemond | 2008 | 113,2% | RWZI Venlo | 2009 | 639,2% |
| | | | RWZI Dongemond | 2010 | 135,1% | RWZI Venlo | 2013 | 1201,9% |
| | | | RWZI Dongemond | 2011 | 153,1% | | | |

Bij de rwzi's in Tabel 3 kan er sprake zijn van een relatief groot aandeel industrieel afvalwater van bepaalde bedrijfstakken zoals metaalbewerking, oppervlaktebehandeling van metalen, waardoor de aanvoer via het influent hoger is. Dit resulteert dan ook in hogere effluentgehaltenes.

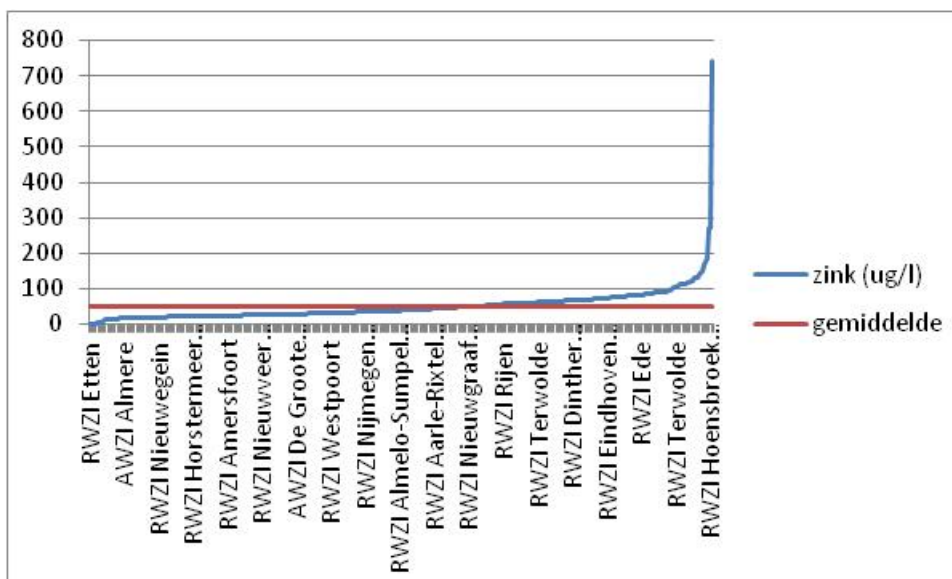
Zuiveringen met mogelijk een dalende tendens voor het nikkelgehalte in het effluent zijn De Grootte Lucht, Susteren, Arnhem Zuid en Hengelo ($R^2 > 0,65$). Rwwzi Westpoort is de enige zuivering met een stijgende tendens. Tendensen kunnen mogelijk gerelateerd zijn aan specifieke procescondities of aan de wijze waarop de nikkelvrachten berekend worden.

2.9 Zink

De jaargemiddelde concentratie over de jaren 2008-2013 bedraagt voor alle zuiveringen 50,7 $\mu\text{g/l}$ Zn (figuur 15). Een stijgende of dalende trend is landelijk niet aanwezig. 63% van de waarnemingen bevinden zich onder de jaargemiddelde concentratie (figuur 16). Hierbij moeten de volgende opmerkingen gemaakt worden. De zuivering installatie Zaandam heeft in 2010 een concentratie die bijna 1.500 keer hoger is dan het landelijk jaargemiddelde. De ander drie jaar waarvoor data voor deze zuivering gerapporteerd zijn, hebben waarden lager dan het landelijk gemiddelde. Diverse zuiveringen hebben structureel hogere waarden dan het landelijke gemiddelde. Hieronder vallen onder meer de zuiveringen van Roermond, Zutphen, Zwijndrecht, Zwolle en Enschede West. Het gegeven dat er zuiveringen zijn met hogere en lagere concentraties in het effluent geeft het belang aan om ook voor zink een kengetal voor de PRTR op te stellen, die gebaseerd is op de historische metingen op de zuivering zelf.



Figuur 15. Jaargemiddelde zink concentratie (2008-2013).



Figuur 16. Spreiding zink concentratie bij de rwzi's (2008-2013).

Bij een tweetal zuiveringen lijkt er een duidelijke toename in de zinkconcentratie in het effluent over de jaren 2008-2009 (Dordrecht stijging en Elburg met R^2 ca. 0,9). Bij de zuiveringen Enschede en Dinther is er ook een stijgende trend maar minder duidelijk (R^2 ca. 0,75). De zuiveringen Gouda, Hengelo en Terwolde hebben een dalende tendens wat betreft de zinkconcentratie in het effluent ($R^2 > 0,75$).

2.10 Conclusie

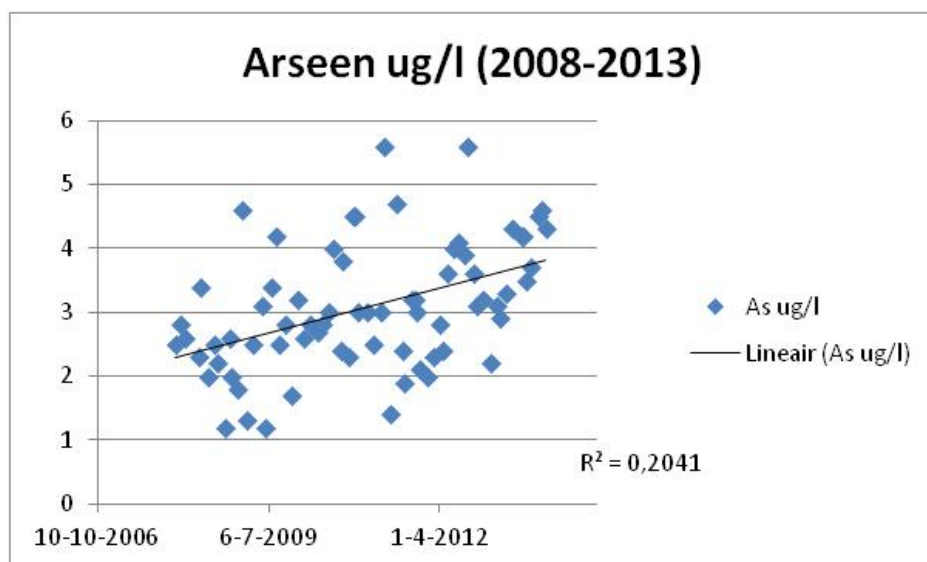
Op basis van de historische iPRTR-gegevens geldt voor alle metalen dat de concentraties in de effluenten van de zuiveringen over de jaren 2008-2013 stabiel zijn. Per individuele zuivering kan er wel sprake zijn van een stijging of een daling. Omdat op landelijk niveau voor de PRTR rapportage dit geen effect heeft, is het aan de waterschappen zelf om nader onderzoek te doen naar de oorzaak van de eventuele stijging of daling van de gemeten concentraties.

Wel zijn er grote verschillen ten aanzien van de zware metalenconcentraties in het effluent van de verschillende zuiveringen. Voor het vaststellen van een kengetal voor de PRTR rapportage wordt daarom aanbevolen om uit te gaan van de historisch waarden gemeten op een zuivering zelf en niet op basis van metingen aan referentie rwzi's.

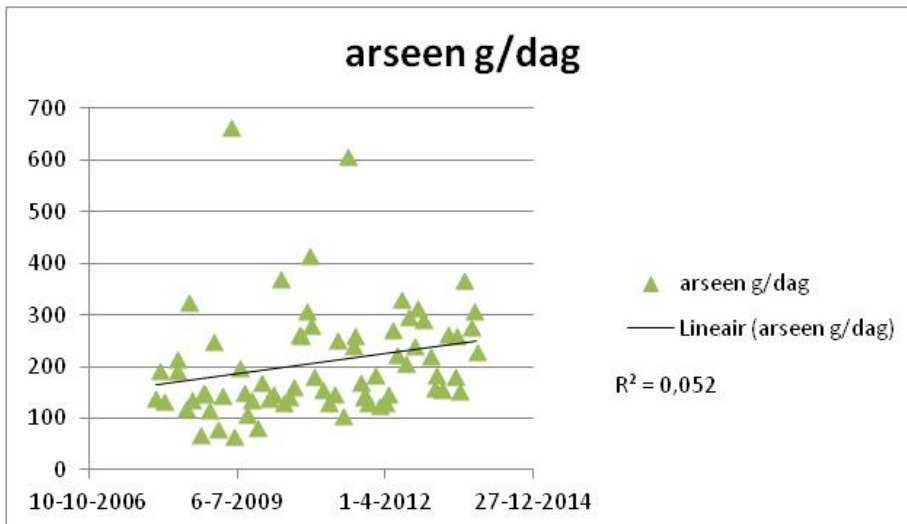
3. Methode ontwikkeling

3.1 Methode

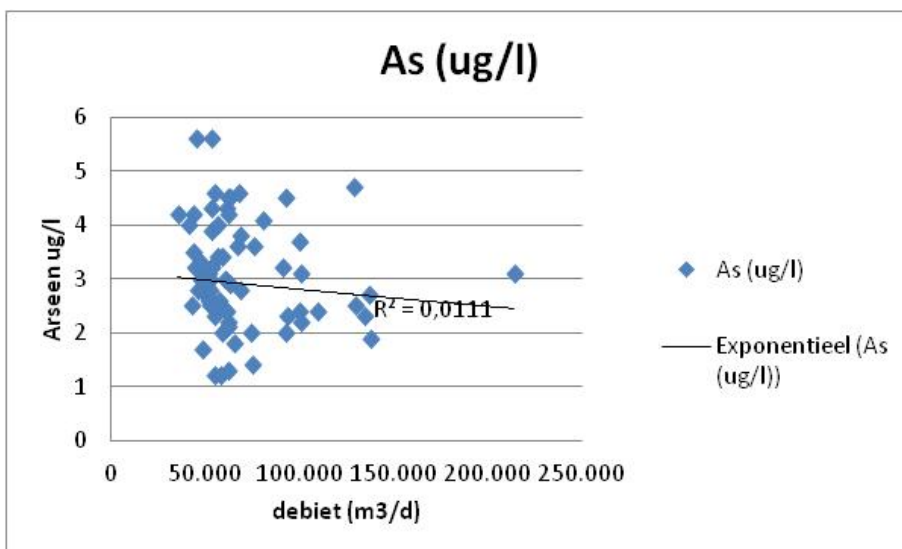
Ten aanzien van de ontwikkeling van een methode om een kengetal uit te werken is een exercitie uitgevoerd met de arseenmetingen voor de awzi De Groote Lucht die verricht zijn in 2008-2013. Figuren 17 en 18 geven aan dat er geen duidelijke toename is in vrachten of concentraties in de tijd. Figuur 19 geeft aan dat er geen relatie is tussen concentratie arseen en debiet (eventuele verdunning).



Figuur 17. Arseen op basis van gemeten concentratie op monsterdagen



Figuur 18. Arseen op basis van gemeten dagvrachten



Figuur 19. concentratie As versus debiet dat gemeten is.

Tabel 4. Berekeningen van de vrachten Arseen op basis van gemiddelde concentraties en gewogen gemiddelde concentraties

| Jaar | | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | GEMIDDELDE (2008-2013) | |
|------|---|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------|----------|
| | Influent debiet | m ³ /d | 70.710 | 65.729 | 69.970 | 73.753 | 75.812 | 72.357 | 71.389 |
| Q | Effluent debiet (Q) | m ³ /d | 70.427 | 64.343 | 68.582 | 71.426 | 74.738 | 70.403 | 69.987 |
| | aantal waarnemingen | | 11 | 12 | 12,0 | 12 | 12 | 12 | |
| G | gemiddelde (G) | ug/l | 2,4 | 2,7 | 3,2 | 3,0 | 3,4 | 3,7 | 3,1 |
| A | berekende dag vrachten op basis van jaar debiet (G*Q) | g/dag | 167,1 | 173,2 | 219,5 | 214,3 | 252,9 | 262,8 | 214,4 |
| | gemiddelde debiet monsterdagen | m ³ /d | 69.476 | 66.271 | 75.318 | 70.549 | 69.337 | 62.902 | 68.975,6 |
| M | gemiddelde vrachten (dag conc x dagdebiet) | g/dag | 164,9 | 180,5 | 233,1 | 206,9 | 230,3 | 230,3 | 207,7 |
| M/A | afwijking t.o.v jaar debiet | | 99% | 104% | 106% | 97% | 91% | 88% | 97% |
| GG | gewogen gemiddelde (GG) | ug/l | 2,4 | 2,7 | 3,1 | 2,9 | 3,3 | 3,7 | 3,0 |
| B | gewogen gemiddelde x jaardebiet (GG*Q) | g/dag | 167,1 | 175,3 | 212,3 | 209,5 | 248,2 | 257,8 | 211,2 |
| M/B | afwijking ten opzichte van gemiddelde vrachten | | 101,4% | 97,1% | 91,1% | 101,2% | 107,8% | 111,9% | 101,7% |

In tabel 4 is voor Arseen de gemiddelde arseenconcentratie voor de individuele metingen gegeven per jaar (som van concentraties/aantal waarnemingen) en als gemiddelde van dit gemiddelde waarde (3,1 in tabel 4, maar niet afgerond 3,06). Als het gemiddelde van alle

concentraties genomen wordt, is de waarde 3,07 µg/l. Doordat in 2008 1 keer minder gemeten is, wijkt deze waarde af.

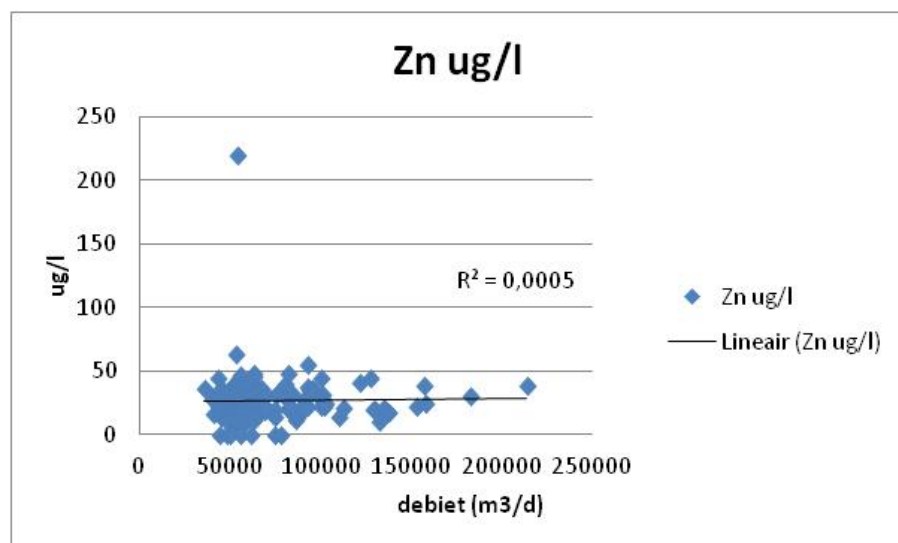
Op basis van de gewogen en gemiddelde concentratie in de rechter kolom zouden navolgende vrachten voor 2008 t/m 2013 berekend zijn:

| | | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 |
|---|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
| Jaardebiet x gemiddelde 2008-2013 | g/dag | 215,8 | 197,1 | 210,1 | 218,8 | 229,0 | 215,7 |
| afwijking | | 76,4% | 91,6% | 111,0% | 94,6% | 100,6% | 106,8% |
| Jaardebiet x gewogen gemiddelde 2008-2013 | g/dag | 212,6 | 194,2 | 207,0 | 215,6 | 225,6 | 212,5 |
| afwijking | | 77,6% | 93,0% | 112,6% | 96,0% | 102,1% | 108,4% |

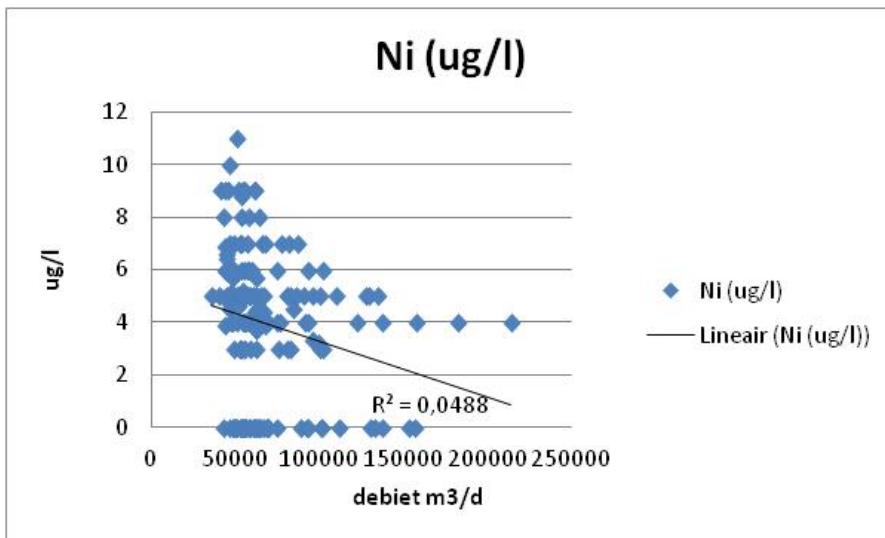
Duidelijk is dat doordat het gemiddelde jaardebiet vermenigvuldigd wordt met een vaste gemiddelde concentratie, de afwijking van de gemiddeld vrachten groter wordt. Dit heeft tot gevolg dat in een nat jaar de berekende arseenvracht hoger zal zijn dan een droog jaar. Qua nauwkeurigheid zal de keuze tussen gewogen arseen concentraties of gemiddelde arseenconcentraties dientengevolge weinig verschil maken. Wel zou overwogen kunnen worden om Arseen of een ander zware metaal niet te koppelen aan debiet maar aan de inkomende vuillast in het influent. Verwacht wordt echter doordat ook hier het aantal metingen in een jaar beperkt zijn, dat de nauwkeurigheid er niet door zal worden verhoogd.

Relatie debiet en andere metalen bij de zuivering De Grote Lucht

De concentraties van cadmium, chroom, koper, kwik en lood zijn veelal onder de detectiegrens van grens van de analyse. Doordat de gehalten een paar keer per jaar hoger zijn dan de detectiegrens, lijkt er meer een relatie te zijn met een lozend bedrijf dan met het debiet van de zuivering. Hier is niet verder naar gekeken omdat bij metalen, die wel doorgaans boven de detectiegrens gemeten zijn, zoals zink en nikkel, geen duidelijke relatie tussen de concentratie en het debiet aangetroffen wordt (figuren 20 en 21). Wel kan bij nikkel een vermoeden uit gesproken worden dat er bij hogere debieten een verdunning optreedt. Het verband hierbij is zwak (figuur 21). Aangezien het per jaar maar ca. 10% van de tijd regent, is het aantal metingen op regen dagen beperkt. Ten aanzien van de vracht berekening met een vast kengetal en het jaardebiet zal het niet uitmaken. Bij een nat jaar zal er altijd een hogere vracht berekend worden. Om de ontwikkeling van de zware metalen toch te volgen, wordt dit gedaan bij zuiveringen, die representatief gesteld zijn voor alle andere zuiveringsinstallaties van Nederland.



Figuur 20. Relatie zinkconcentratie met debiet



Figuur 21. Relatie nikkelconcentratie met debiet.

3.2 Conclusie ten aanzien van methode ontwikkeling

Op basis van de analyse van de zware metalen in het effluent van de zuivering De Grootte Lucht wordt geconcludeerd dat er geen relatie is tussen de concentratie van zware metalen en debiet, dat wil zeggen een mogelijke verdunning tijdens regenweer aanvoer. Bij de toepassing van een kengetal gebaseerd op de resultaten van 2008-2013 wordt verwacht dat de vrachten die gerapporteerd zullen worden voor het EPRTTR, gevoelig zullen zijn voor een droog respectievelijk nat jaar. Of de concentratie berekend wordt op basis van een gewogen gemiddelde of gemiddelde van de concentraties zal niet veel uitmaken wat betreft een mogelijke toe of afname van de nauwkeurigheid.

Het lijkt logisch dat bij alle zuiveringen bij het rekenen met een vast kengetal de gevoeligheid voor een nat en een droog jaar optreedt. Mocht op een zuivering de relatie tussen vuilvracht en metaalvracht duidelijker zijn, kan overwogen worden om hiervoor een kengetal te ontwikkelen. Dit is niet verder onderzocht, maar ligt niet in de lijn der verwachting aangezien de vuillast ook maar met een beperkte frequentie gemeten wordt. Dit creëert een vergelijkbare onnauwkeurigheid als de berekening van de metaal jaarvrachten op basis van het debiet.

3.3. Voorgestelde methode

Naar aanleiding van bovenstaande onderzoek is in overleg met Rijkswaterstaat en het CBS de volgende methode ontwikkeld waarvan verwacht wordt dat deze afdoende nauwkeurig is voor het rapporteren van zware metalen in het kader van de iPRTR.

1. Als er metingen op een zuivering uitgevoerd moeten worden of een waterschap besluit deze te continueren, dienen deze gebruikt te worden voor de iPRTR rapportage (Meten(M) gaat voor op Berekenen (C) en Schatten (E));
2. Voor het vaststellen van een kengetal op basis van de hieronder voorgestelde methode wordt uitgegaan van ten minste 5 jaar aan historische metingen, die verricht zijn op de iPRTR plichtige zuivering. Op basis van deze analyseresultaten wordt een dataset gegenereerd waarbij gebruik gemaakt wordt van de Volkert-Bakker methode. Bij deze zogenoemde Volkert Bakker methode worden de volgende rekenregels toegepast:
 - concentratie > detectiegrens: gerekend wordt met de betreffende concentratie;
 - concentratie < detectiegrens: gerekend wordt een vervangende waarde, die als volgt berekend wordt:

$$\left(1 - \frac{\sum(\text{waarnemingen} < 1^*)}{\sum(\text{alle waarnemingen})}\right) \times \text{detectiegrens}$$

* < detectiegrens

In het geval er onvoldoende historische gegevens zijn, wordt aanbevolen om hierover nadere afspraken te maken met het bevoegde gezag. Een verdere aanbeveling is om kritisch te kijken naar de dataset of de analyseresultaten betrouwbaar zijn en te ontdoen van eventuele uitbijters (hetzij door een mogelijke meetfout van het lab, hetzij door een afwijkende bemonstering). Dit geeft namelijk een verstoring in de representativiteit van het kengetal.

3. Op basis van de dagvrachten, die in een jaar gemeten zijn wordt de jaargemiddelde vrachten berekend en hierop wordt lineaire regressie toegepast. In bijlage 3 wordt dit nader uitgewerkt.
4. Met het CBS en Rijkswaterstaat zijn hierover de volgende afspraken gemaakt:

Een $R^2 > 0,8$ wordt beschouwd dat er een significante daling of stijging daadwerkelijk optreedt. Een potentiële significante daling vormt geen reden om de dure metingen van zware metalen te continueren. Immers er is geen risico dat er landelijk voor het iPRTR een te lage waarde wordt gerapporteerd. Dit betekent dus dat het kengetal kan worden toegepast.

Als een stijging of een daling optreedt bij een $R^2 < 0,8$ is er geen sprake van een significante daling of stijging en kan het kengetal toegepast worden.

Dus alleen als $R^2 > 0,8$ bij de lineaire regressie en als er sprake is van een duidelijke toename in de jaarlijkse vracht, wordt er geadviseerd om de jaarlijkse metingen op de zuivering te continueren. De toename in de jaarvrachten is duidelijk als de richtingscoëfficiënt van de regressielijn $> 0,2$ is. Dit wil zeggen dat de vrachten jaarlijks met 20% lijken toe te nemen ten opzichte van het voorgaande jaar. Als de richtingscoëfficiënt lager is dan 0,2 wordt verwacht dat deze weinig invloed heeft op de iPRTR rapportage.

Met andere woorden alleen als $R^2 > 0,8$ en de richtingscoëfficiënt $> 0,2$ moet het betreffende zware metaal gemeten worden. Er wordt na twee jaar geëvalueerd of er nog sprake is van een significante stijging (Is R^2 nog $> 0,8$?; geen afname van richtingscoëfficiënt?). Mocht dit niet meer het geval zijn, kunnen ook op deze zuivering de metingen voor dit zware metaal vervallen.

Als er niet gemeten hoeft te worden, kan op basis van de historische gewogen gemiddelde vrachten een gemiddelde concentratie als kengetal worden vastgesteld. Dit gebeurt door deling van de gemiddelde dagvrachten¹ (zie bijlage 3). Deze gemiddelde concentratie wordt ten behoeve van een iPRTR rapportage vermenigvuldigd met het jaardebiet van het betreffende verslagjaar. Het kengetal is dus specifiek voor elke zuiveringsinstallatie.

Doordat om de vier jaar op representatieve zuiveringen de zware metalen gemonitord worden, wordt bewaakt of er op landelijk niveau geen wijzigingen zijn op het gebied van zware metalen emissie naar het oppervlakte water.

Ten aanzien van de rapportage voor het iPRTR wordt aanbevolen om altijd de berekende waarden in te vullen, zelfs al is deze onder de detectie grens. Hierbij wordt aangegeven of deze gemeten (M) danwel berekend (C) is volgens bovenstaande methode. Op deze wijze is altijd duidelijk hoe de jaarvrachten zijn vastgesteld. Verder wordt ook aanbevolen om de berekeningen goed te archiveren, zodat altijd duidelijk is hoe het vaststellen van de kengetallen tot stand gekomen is.

¹ Gemiddelde dag vracht = som (concentratie op dag x debiet op zelfde dag) gedeeld door het gemiddelde debiet op die dagen waarop de gemiddelde dagvrachten berekend zijn

Bijlage 2 Vergelijking data representatieve zuiveringen/zuiveringen Scheldestromen

Het CBS heeft de gegevens van de zware metalen over de jaren 2008 – 2013 beschikbaar gesteld aan de “werkgroep iPRTR zware metalen”. De gegevens van de awzi's die representatief gesteld zijn volgens de methode die beschreven staat in het STOWA rapport “Water gerelateerde emissies vanuit rwzi's in het kader van de iPRTR (Update 2014)” zijn hieruit gefilterd. Met behulp van deze data zijn kengetallen voor de zware metalen bepaald. Zie tabel 1.

Tabel 1. Kengetallen zware metalen

| Metaal | gemiddelde vracht | | specifieke vracht |
|---------|-------------------|---------|-------------------|
| | g/dag | kg/jaar | mg/IE.jaar |
| Arseen | 96 | 35 | 75 |
| Cadmium | 4 | 1 | 3 |
| Chroom | 115 | 42 | 92 |
| Koper | 369 | 135 | 295 |
| Kwik | 1 | 0 | 1 |
| Nikkel | 537 | 196 | 416 |
| Lood | 134 | 49 | 99 |
| Zink | 3.873 | 1.414 | 2.988 |

Vervolgens is met behulp van deze kengetallen voor drie afvalwaterzuiveringsinstallaties (awzi's) van Scheldestromen de effluentvracht berekend en vergeleken met de werkelijke zware metalen vracht over deze jaren op basis van analyses (tabel 2).

Tabel 2. Berekende zware metalen vracht zuiveringen Scheldestromen op basis van kengetallen en berekende zware metalen vracht op basis van analyses (kg/jaar) en afwijking tussen beide methoden

| <i>Berekende zware metalen vracht op basis van kengetallen (kg/jaar)</i> | | | | | | | | | |
|---|---------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| awzi | IE | As | Cd | Cr | Cu | Hg | Ni | Pb | Zn |
| Walcheren | 16.1290 | 12 | 0 | 15 | 48 | 0,1 | 67 | 16 | 482 |
| Willem Annapolder | 105.045 | 8 | 0 | 10 | 31 | 0,1 | 44 | 10 | 314 |
| Terneuzen | 67.448 | 5 | 0 | 6 | 20 | 0,1 | 28 | 7 | 202 |
| totaal | | 25 | 0 | 31 | 99 | 0,3 | 139 | 33 | 998 |
| <i>Berekende zware metalen vracht op basis van analyses (kg/jaar)</i> | | | | | | | | | |
| awzi | IE | As | Cd | Cr | Cu | Hg | Ni | Pb | Zn |
| Walcheren | 16.1290 | 103 | 3 | 22 | 74 | 1,2 | 70 | 73 | 791 |
| Willem Annapolder | 105.045 | 65 | 2 | 13 | 57 | 0,8 | 43 | 45 | 553 |
| Terneuzen | 67.448 | 17 | 1 | 10 | 17 | 0,4 | 31 | 23 | 239 |
| totaal | 333.783 | 186 | 7 | 45 | 148 | 2,4 | 144 | 142 | 1583 |
| <i>Afwijking berekende zware metalen op basis van kengetallen en eigen analyses</i> | | | | | | | | | |
| Afwijking totaal | | 87% | 100% | 32% | 33% | 88% | 3% | 77% | 37% |

Verwacht werd dat de zuiveringen van Scheldestromen met name voor arseen geen representatief beeld zouden geven ten opzichte van de landelijke arseen vrachten. Dit als gevolg van de relatief hoge concentratie van dit metaal in zeeklei. Uit de tabellen blijkt

echter dat ook de meeste andere zware metalen grote afwijkingen vertonen tussen waarden op basis van analyses en kengetallen. Dit geeft duidelijk aan dat het berekenen van zware metalen (jaar)vrachten met behulp van landelijke kengetallen een onnauwkeurig beeld geeft.

Bijlage 3 Notitie “Bepalen van kentallen zware metalen” versie 20 oktober 2014

Opgesteld door: “Actieteam Normering, wet- en regelgeving rwzi’s” van de Vereniging voor Zuivering Beheerders (VvZB)

Inleiding

Per 1 juli 2014 is de Verontreinigingsheffing op de lozing van zware metalen op Rijkswater komen te vervallen. Met ingang van deze datum is de plicht voor bemonstering en analyse van deze parameters in het effluent van op Rijkswater lozende rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi’s) derhalve eveneens komen te vervallen. Mogelijk dat nog in een beperkt aantal lozingsvergunningen de plicht tot meting is opgenomen. Rapportage voor de iPRTR van zware metalen blijft echter wel.

In samenwerking met Rijkswaterstaat en het Centraal Bureau voor de Statistiek (CBS) is door de werkgroep iPRTR Zware metalen van het “Actieteam normering, wet- en regelgeving rwzi’s” uitgezocht welke methode een voldoende nauwkeurige benadering van de zware metalen vracht oplevert.

Geconcludeerd is dat het vooralsnog niet mogelijk gebleken is om uit de database van het CBS betrouwbare kengetallen te berekenen om de concentraties van de zware metalen vast te stellen. Om deze reden is besloten dat op basis van historische gegevens (2008-2013) voor de i-PRTR, per awzi een kengetal per zware metaal te bepalen. Indien er minder historische gegevens bekend zijn (bijv. 2010-2013) moet in overleg met het bevoegd gezag vastgesteld worden hoe hier mee omgegaan moet worden.

De berekeningsmethode bestaat uit een aantal stappen en wordt hieronder uitgelegd aan de hand van tabellen en grafieken.

Rekenmethode

Stap 1 Samenstellen historische meetreeks:

Op basis van de analyseresultaten van het laboratorium per awzi wordt een dataset gegenereerd waarbij gebruik gemaakt wordt van de Volkert-Bakker methode. Bij deze zogenoemde Volkert- Bakker methode worden de volgende rekenregels toegepast:

- concentratie > detectiegrens: gerekend wordt met de betreffende concentratie;
- concentratie < detectiegrens: gerekend wordt met een vervangende waarde, die als volgt berekend wordt:

$$\left(1 - \frac{\sum(\text{waarnemingen} < 1^*)}{\sum(\text{alle waarnemingen})}\right) \times \text{detectiegrens}$$

* < detectiegrens

Stap 2 Trendanalyse:

Belangrijk is om kritisch te kijken naar de dataset of de analyseresultaten betrouwbaar zijn en eventuele uitbijters (hetzij door een mogelijke meetfout van het lab, hetzij door een afwijkende bemonstering) uit de dataset te halen. Dit geeft namelijk een verstoring in de berekening van het kengetal.

Tabel 1: Gegevens 2008 van een awzi

| | Effluent | | | | | | | | Q | Effluent | | | | | | | |
|-------------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|--------|----------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Cu | Cr | Zn | Pb | Cd | Ni | Hg | As | | Cu | Cr | Zn | Pb | Cd | Ni | Hg | As |
| | NVT | NVT | NVT | NVT | NVT | NVT | NVT | NVT | | NVT | NVT | NVT | NVT | NVT | NVT | NVT | NVT |
| | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | ug/l | | kg/d | kg/d | kg/d | kg/d | kg/d | kg/d | kg/d | kg/d |
| 11 januari 2008 | 8,80 | 1,30 | 27,6 | 0,42 | | 4,90 | 0,01 | 3,10 | 35.463 | 0,31 | 0,05 | 0,98 | 0,01 | | 0,17 | 0,00 | 0,11 |
| 10 februari 2008 | 3,80 | 1,10 | 38,4 | 0,42 | | 4,60 | 0,01 | 4,80 | 18.862 | 0,07 | 0,02 | 0,72 | 0,01 | | 0,09 | 0,00 | 0,09 |
| 11 maart 2008 | 22,7 | 1,20 | 57,6 | 0,42 | | 3,00 | 0,11 | 2,40 | 58.686 | 1,33 | 0,07 | 3,38 | 0,02 | | 0,18 | 0,01 | 0,14 |
| 17 april 2008 | 3,80 | 0,75 | 31,6 | 0,42 | | 4,30 | 0,01 | 5,40 | 13.638 | 0,05 | 0,01 | 0,43 | 0,01 | | 0,06 | 0,00 | 0,07 |
| 18 mei 2008 | 17,6 | 2,30 | 72,3 | 6,90 | | 2,50 | 0,01 | 2,30 | 46.320 | 0,82 | 0,11 | 3,35 | 0,32 | | 0,12 | 0,00 | 0,11 |
| 17 juni 2008 | 1,70 | 0,75 | 30,3 | 0,42 | | 2,20 | 0,01 | 4,80 | 15.955 | 0,03 | 0,01 | 0,48 | 0,01 | | 0,04 | 0,00 | 0,08 |
| 24 juli 2008 | 2,00 | 1,40 | 35,0 | 0,42 | | 3,10 | 0,01 | 1,40 | 14.883 | 0,03 | 0,02 | 0,52 | 0,01 | | 0,05 | 0,00 | 0,02 |
| 24 augustus 2008 | 4,20 | 0,75 | 23,2 | 0,42 | | 2,30 | 0,01 | 3,20 | 17.998 | 0,08 | 0,01 | 0,42 | 0,01 | | 0,04 | 0,00 | 0,06 |
| 25 september 2008 | 3,60 | 1,70 | 31,5 | 0,42 | | 3,90 | 0,01 | 2,70 | 13.203 | 0,05 | 0,02 | 0,42 | 0,01 | | 0,05 | 0,00 | 0,04 |
| 02 oktober 2008 | 3,00 | 1,10 | 19,0 | 0,42 | | 3,10 | 0,01 | 1,50 | 27.067 | 0,08 | 0,03 | 0,51 | 0,01 | | 0,08 | 0,00 | 0,04 |
| 02 november 2008 | 8,80 | 1,20 | 25,2 | 0,42 | | 3,40 | 0,01 | 3,70 | 29.102 | 0,26 | 0,03 | 0,73 | 0,01 | | 0,10 | 0,00 | 0,11 |
| 02 december 2008 | 4,00 | 1,50 | 37,2 | 0,42 | | 7,20 | 0,01 | 2,60 | 20.175 | 0,08 | 0,03 | 0,75 | 0,01 | | 0,15 | 0,00 | 0,05 |

In bovenstaande tabel is de detectiegrens voor lood 5 µg/l. Op basis van bovengenoemde Volkert Bakker methode worden de gegevens < 5 µg/l gerapporteerd als 0,42 µg/l $((1 - 11/12) * 5 = 0,42)$.

Stap 3 Berekening van gewogen gemiddelde:

Vervolgens worden de gegevens omgerekend naar een gewogen gemiddelde per jaar. Het gewogen gemiddelde wordt als volgt berekend (hiervoor is het jaar 2008 gebruikt als voorbeeld):

- (1) som kg koper alle bemonsteringen = 3,18
 (2) som debieten alle bemonsteringen = 311.352
 (1)/(2)*1.000.000 = gewogen gem. koper = 10,22 µg/l.

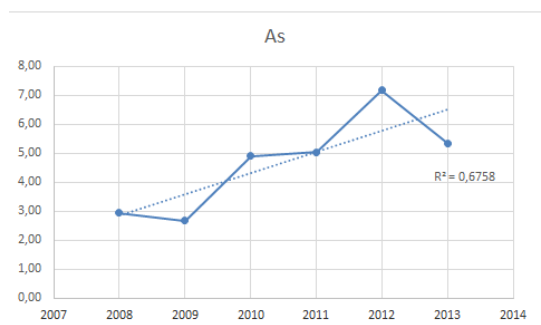
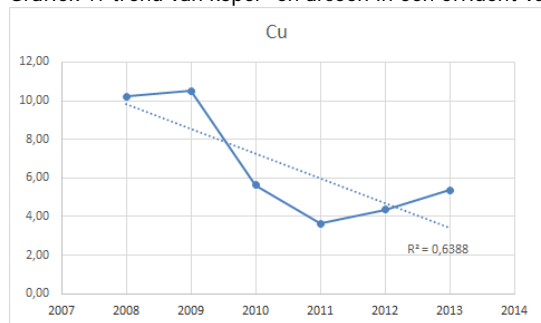
Tabel 2: Gegevens 2008-2013 omgerekend naar gewogen gemiddelde per jaar

| | | ug/l - gewogen gemiddelde | | | | | | | |
|------|---|---------------------------|------|------|------|-----|------|-----|------|
| | | Cu | Cr | Zn | Pb | Cd | Ni | Hg | As |
| 2008 | 1 | 10,22 | 1,34 | 40,8 | 1,38 | 0 | 3,58 | 0 | 2,93 |
| 2009 | 2 | 10,52 | 0,85 | 29,4 | 0,00 | 0 | 4,06 | 0 | 2,66 |
| 2010 | 3 | 5,62 | 1,39 | 43,5 | 1,21 | 0 | 0,73 | 0 | 4,90 |
| 2011 | 4 | 3,63 | 1,32 | 36,2 | 2,35 | 0 | 0,00 | 0 | 5,04 |
| 2012 | 5 | 4,36 | 0,43 | 43,7 | 0,00 | 0 | 0,64 | 0 | 7,18 |
| 2013 | 6 | 5,36 | 0,36 | 70,9 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0 | 5,34 |
| gem | | 6,32 | 0,92 | 45,2 | 0,8 | 0,0 | 1,32 | 0,0 | 4,95 |

Stap 4 Berekening correlatiecoëfficiënt:

Voor de rapportages t.b.v. de iPRTR is het ook van belang om te kijken of de emissies gelijk blijven, toe- of afnemen. Deze gegevens worden daarom weergegeven in een grafiek om de correlatiecoëfficiënt (R^2) van de lineaire lijn (= regressielijn) te berekenen.

Grafiek 1: trend van koper en arseen in een effluent van een awzi



Stap 5 Kengetal berekenen of niet:

Uit de grafieken blijkt dat er verschillende lineaire trendlijnen mogelijk zijn; een stijgende lijn, een dalende lijn en een vlakke lijn. Afgesproken is dat bij een dalende en een vlakke lijn het kengetal berekend kan worden (Het kengetal is de gemiddelde gewogen concentratie over minimaal de laatste vijf jaar (hier is het voor 2008-2013 uitgevoerd). Door kengetallen te gebruiken bij een dalende of vlakke lijn wordt er ten behoeve van de iPRTR nooit te lage waarden voor de lozingen van zware metalen gerapporteerd.

Indien er sprake is van een stijgende lijn, dan moet er verder gekeken worden. Bij een $R^2 < 0,8$ kan ook het kengetal berekend worden over de gemiddelde gewogen concentratie over 2008-2013 en worden gebruikt voor de iPRTR rapportage.

Er is ook over gesproken om te kijken naar de exponentiële stijging in de vracht van een zwaar metaal, maar de kans hierop is zeer klein. Eerder zou een logaritmische relatie tot de mogelijkheden behoren: een sterke stijging in een jaar, die vervolgens afvlakt.

Ook hierover is besloten dat de kans op een dergelijke relatie met een $R^2 > 0,8$ verwaarloosbaar klein is. Om deze redenen is besloten om de methode te beperken tot de lineaire regressielijn.

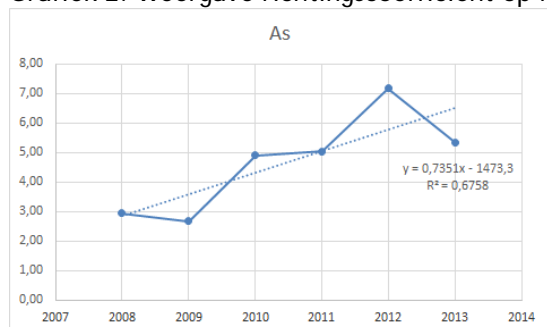
Bij een $R^2 > 0,8$ en een stijgende lijn moet eerst stap 6 te worden uitgevoerd.

Stap 6 Bepalen richtingscoëfficiënt of hellingshoek:

Bij een $R^2 > 0,8$ moet de richtingscoëfficiënt of hellingshoek berekend worden. Dit is bij een stijgende lijn de waarde waarmee y toeneemt als de waarde van x met 1 toeneemt ofwel de stijging van y in % van de stijging van x op de regressielijn ten opzichte van het vorige jaar. In Excel kan deze direct toegevoegd worden aan de trendlijn. De richtingscoëfficiënt is het getal voor de x (zie grafiek 2). In dit geval is deze 0,73 of te wel: de waarde van y stijgt met 73% van de toename van x.

Let op: in het onderstaande voorbeeld is de $R^2 < 0,8$ waardoor een kengetal berekend kan worden. Deze grafiek is alleen een voorbeeld voor de bepaling van de richtingscoëfficiënt.

Grafiek 2: Weergave richtingscoëfficiënt op regressielijn



Stap 7^a Doormeten bij $R^2 > 0,8$:

Afgesproken is dat bij een $R^2 > 0,8$ en een richtingscoëfficiënt $> 0,2$ voor deze parameter nog zeker 2 jaar doorgemeten moet worden. Er is dan duidelijk sprake van een stijgende emissie in de tijd. Indien voor een zwaar metaal doorgemeten moet worden, moet dit blijven gebeuren tot de lijn afzwakt en de $R^2 < 0,8$. Dit moet ieder jaar geëvalueerd worden, waarna na het bereiken van $R^2 < 0,8$ nog één jaar doorgemeten wordt om te kunnen beoordelen of de afvlakking doorzet. Is dit na het volgende jaar nog het geval, kan gestopt worden met de analyse en overgegaan worden op het kengetal.

Stap 7^b Niet meer doormeten:

Het gewogen gemiddelde wordt voor de iPRTR rapportage vermenigvuldigd met jaardebiet. Aanbevolen wordt om dit te rapporteren (ook als de drempelwaarden niet overschreden worden).

Conclusie:

Samengevat moet per awzi het volgende stappenplan doorlopen worden:

1. Historische gegevens op een rij zetten van minimaal 5 jaar met gebruik making van de Volkert-Bakker methode;
2. Trendanalyse doen en goed kijken naar eventuele uitbijters;
3. Gegevens gebruiken om gewogen jaargemiddeldes te berekenen;
4. Gewogen jaargemiddeldes in grafiek zetten per zwaar metaal en lineaire regressielijn toevoegen;
5. Is $R^2 < 0,8$; dan kengetal vaststellen. Dit is de gemiddelde waarde van alle gewogen gemiddelden per zwaar metaal over de bovengenoemde periode;
6. Is $R^2 > 0,8$, dan richtingscoëfficiënt toevoegen in grafiek;
7. Is $R^2 > 0,8$ en richtingscoëfficiënt $> 0,2$ dan moet minimaal 2 jaar doorgemeten worden. Indien niet meer doorgemeten moet worden, dan wordt voor de iPRTR het gewogen gemiddelde vermenigvuldigd met het jaardebiet;
8. Per awzi moet vaststelling van kengetallen goed vastgelegd worden voor bevoegd gezag. Dit hoeft niet ter goedkeuring toegezonden te worden.

Voor vragen over de notitie kan contact opgenomen worden met:

| | | |
|------------------------------|---------------------|--|
| Daniëlla Helmendach- van Ham | tel.nr. 06-53168798 | daniella.helmendach@scheldestromen.nl |
| Alex Sengers | tel.nr. 06-11368514 | alex.sengers@hhs.nl |
| Klaas Appeldoorn | tel.nr. 06-22795292 | kjappeldoorn@hhdelfland.nl |