

Toetsing van het chloride- en sulfaatgehalte van de Maas als parameter voor de vervuiling van deze rivier

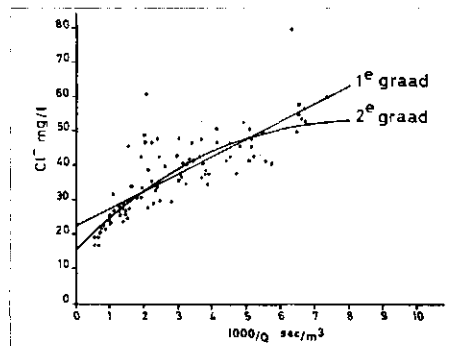
Inleiding

In de laatste jaren worden steeds meer statistische methodes toegepast ter verkrijging van een beter inzicht in de verontreiniging van het oppervlaktewater. Een voorbeeld hiervan is de berekening van het natuurlijk gehalte en de kunstmatige belasting van het chloridegehalte in de rivieren Rijn en Maas. Deze 1e graads regressielijn, ontwikkeld door prof. ir. J. P. Mazure werd en wordt nog steeds algemeen toegepast voor de berekening van o.a. de chloridebelasting van de Rijn.

worden. Voor iedere berekening waren per jaar ongeveer 100 waarnemingen beschikbaar. Om de sterk afwijkende waarden, die een grote invloed hebben op de uitkomst van de grafiek, uit te sluiten is gekozen voor een 95 % waarschijnlijkheidsgebied. Deze punten zijn echter wel op de grafieken weergegeven. Ondanks de vrij sterke spreiding in de waarnemingen blijkt er toch een ruime mate van correlatie tussen concentratie en waterafvoer voor bepaalde stoffen aanwezig te zijn, hetgeen verbandlegging rechtvaardigt. Naast deze correlatieberekeningen tussen concentratie en afvoer, is onderzocht of er correlatie bestaat tussen bepaalde stoffen onderling.

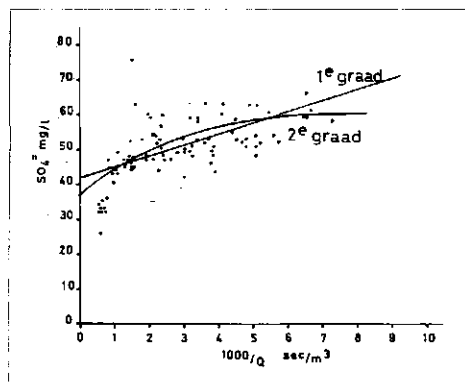
Hierbij kwam naar voren dat dit beslist niet voor alle stoffen of groepen van stoffen het geval is. In het vervolg van dit artikel wordt hier nog uitvoerig op in gegaan.

Het rekenprogramma omvatte de bepaling van de ligging van de 1e t/m 5e graads regressielijnen en de daarbij behorende standaardafwijkingen. In formulevorm weergegeven, $y = c + a_1x$, $y = c + a_1x + a_2x^2$, $y = c + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$ enz. Uit de uitkomsten van de polynoomvergelijkingen blijkt, dat de σ (standaard-

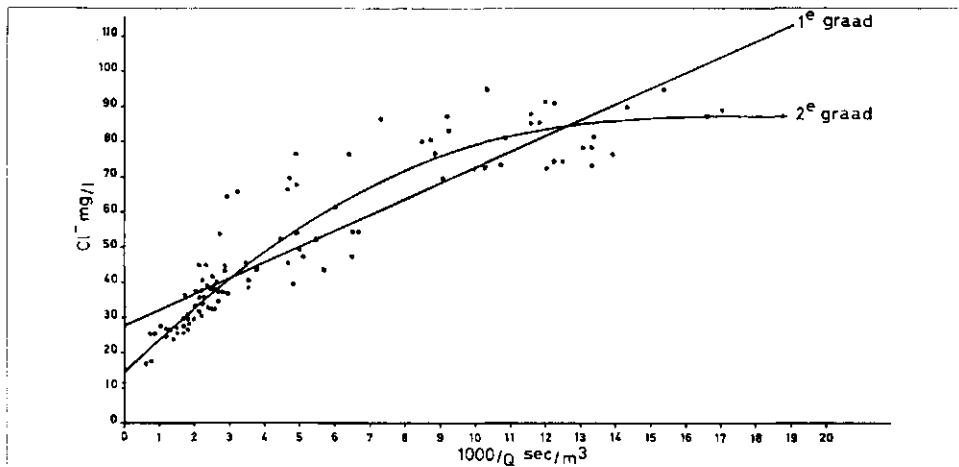


Afb. 1 - Verband tussen afvoer en chloridegehalte van de Maas te Keizersveer over 1965.

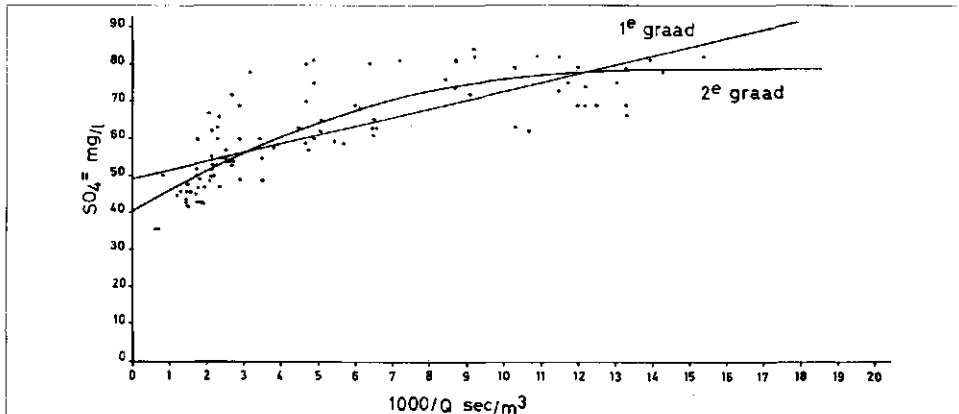
Afb. 2 - Verband tussen afvoer en sulfaatgehalte van de Maas te Keizersveer over 1965.



Afb. 3 - Verband tussen afvoer en chloridegehalte van de Maas te Keizersveer over 1967.



Afb. 4 - Verband tussen afvoer en sulfaatgehalte van de Maas te Keizersveer over 1967.



M. VAN DEN BOS *)
Gemeente Drinkwaterleiding
Rotterdam



DRS. J. J. ROOK
Gemeente Drinkwaterleiding
Rotterdam

Bij deze benadering gaat men uit van de oude ervaring van Mazure dat de lozing van keuzenzout 'konstant' is, dat is onafhankelijk van de afvoer. Deze veronderstelling gaat echter lang niet altijd op, zo is o.a. bekend dat het keuzenzout afkomstig van de kalimijnen uit de Elzas min of meer gericht wordt geloosd. Verder heeft de formule van Mazure, indien voor de Maas gebruikt, nog als bezwaar dat het berekende natuurlijke gehalte voor de Maas, vrijwel altijd hoger ligt dan de gemeten minimum waarden in het tijdsbestek waarvoor de berekening is uitgevoerd. De benaderingswijze in het volgende voorgestelde, gaat er vanuit dat de kunstmatige belasting niet konstant is.

Berekeningen

Uitgaande van een basiscomputerprogramma voor polynoomberekeningen volgens de methode der kleinste kwadraten is door ir. Kockx w.i. dit programma zodanig aangepast, dat deze berekeningen voor de Maas met een computer uitgevoerd konden

*) De eerste auteur is verantwoordelijk voor de correlatieberekeningen. Dank wordt gebracht aan ir. H. W. Kockx van de Gemeente Drinkwaterleiding Rotterdam voor de hulp bij het opstellen van computerprogramma's ter berekening van de regressielijnen, en aan mr. J. C. Suzanne, Agence Financière de Bassin Rhin-Meuse voor het welwillend verstrekken van meetgegevens uit Frankrijk.

afwijking) bij de 1e graads polynoom, ofwel de formule van Mazure, altijd groter is dan die bij de hogere graads polynomen, hetgeen erop duidt dat deze een betere benadering geven dan die van de 1e graad. Een bezwaar van de 1e graads polynoom is verder dat bij lage afvoeren de concentraties zeer hoog uitkomen, hetgeen reken-theoretisch juist is, maar in de praktijk niet realistisch; deze zeer hoge waarden worden nooit gemeten. Bij hogere graads polynomen komt het verschijnsel van sterk oplopende concentraties bij lage afvoeren minder voor. Bij de 2e graads polynoom blijft dit achterwege, maar deze heeft als bezwaar dat de kromme in het gebied van de lage afvoeren buiten de puntenwolk, naar beneden afbuigt. Evenwel wordt door de linkertak van de parabool de puntenwolk beter gevolgd dan door de 1e graads polynoom, zie afb. 1 t/m 6.

Uitkomsten

a. Natuurlijk gehalte

De berekeningen, die voor de Maas gemaakt zijn, beslaan de jaren 1965 t/m 1972. Om de toch al grote hoeveelheid grafieken enigszins te beperken zijn alleen de grafieken voor chloride en sulfaat van de jaren 1965, 1967, 1970 en 1971 in dit artikel opgenomen. Voor het jaar 1965 (afb. 1 en 2) is gekozen, omdat dit een zeer nat jaar is geweest, 1967 (afb. 3 en 4) is een vrij nat jaar, maar met een droge zomer, 1970 (afb. 5 en 6) een vrij nat en 1971 (afb. 7) een zeer droog jaar.

Op de abscis is de waterafvoer reciproke $1000/Q$

(—) weergegeven. Op de ordinaat $Q =$ afvoer

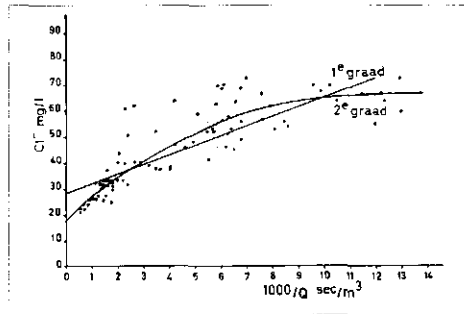
is de concentratie van een bepaalde stof weergegeven.

Het berekend natuurlijk gehalte op de grafieken is te zien als de snijding met de ordinaat, d.w.z. voor de afvoer oneindig.

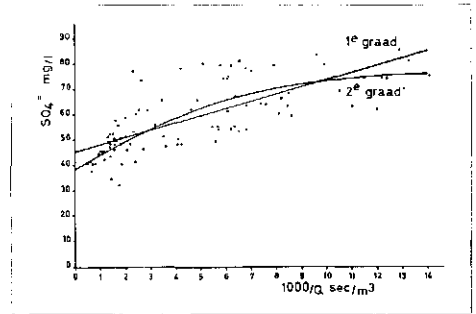
Voor chloride ligt dit 'natuurlijke gehalte' van de Maas tussen 10 en 20 mg/l, op basis van de 2e graads polynoom behalve voor 1971. Bij dit jaar voldoet de 3e graads polynoom beter. Voor de 1e graads polynoom komen deze waarden uit op 20 tot 30 mg/l, welke waarden bij hoge afvoeren in de praktijk worden onderschreden.

Voor sulfaat bedraagt het volgens de 2e graads polynoom berekend natuurlijk gehalte ca. 40 mg/l. Voor de 1e graads polynoom wordt ook hier 10 mg/l hoger gevonden.

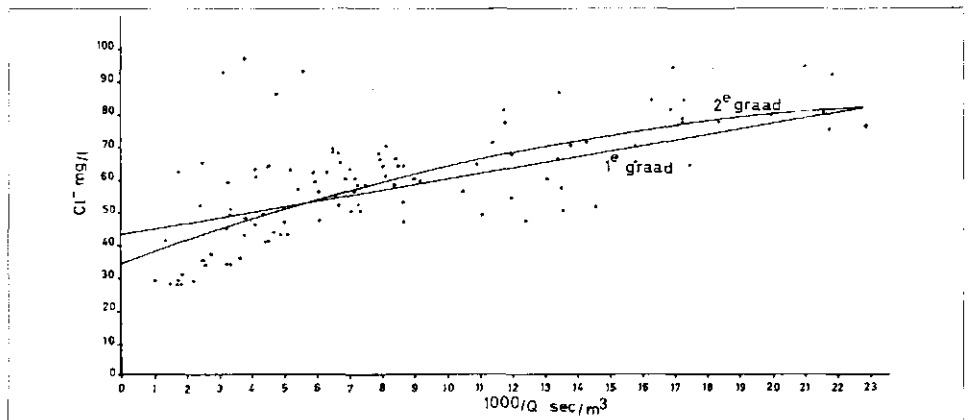
De berekende gehalten volgens de 2e graads polynoom blijken, zoals verder in dit artikel weergegeven, sterk overeen te komen met de gemeten waarden van de Maas in Frankrijk, waar deze nog nauwelijks verontreinigd is, vergelijk hiervoor afb. 15 en 16.



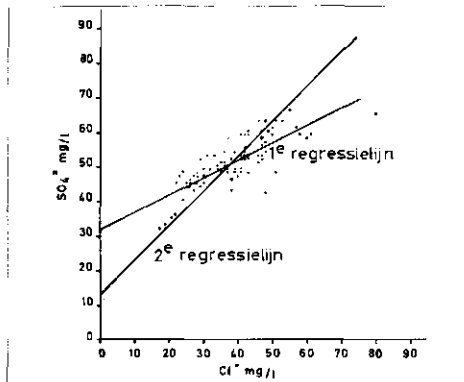
Afb. 5 - Verband tussen afvoer en chloridegehalte van de Maas te Keizersveer over 1970.



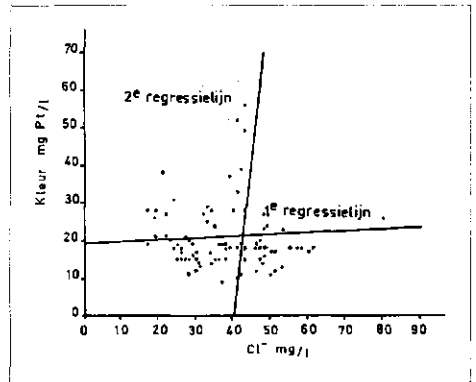
Afb. 6 - Verband tussen afvoer en sulfaatgehalte van de Maas te Keizersveer over 1970.



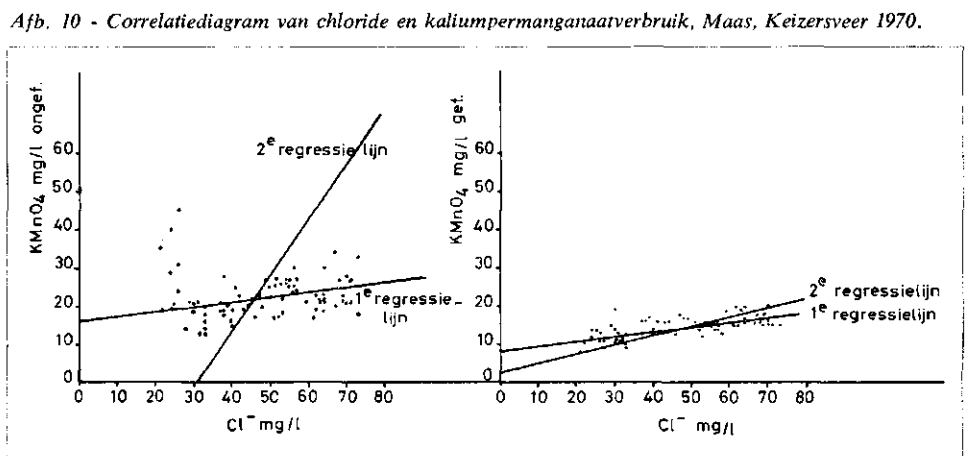
Afb. 7 - Verband tussen afvoer en chloridegehalte van de Maas te Keizersveer over 1971.



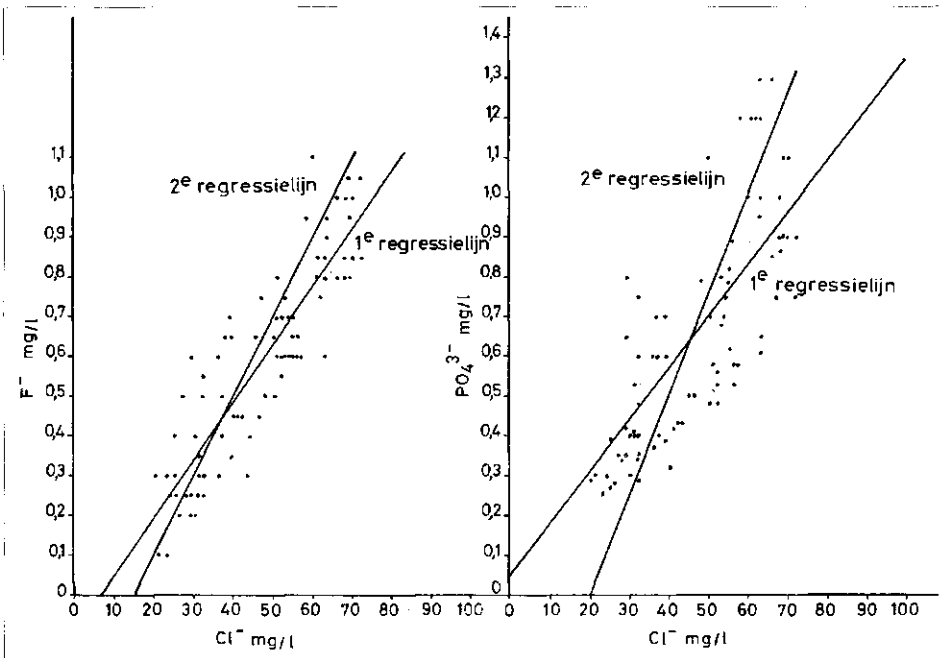
Afb. 8 - Correlatiediagram van chloride en sulfaat, Keizersveer 1965.



Afb. 9 - Correlatiediagram van chloride en kleur, Maas, Keizersveer 1965.

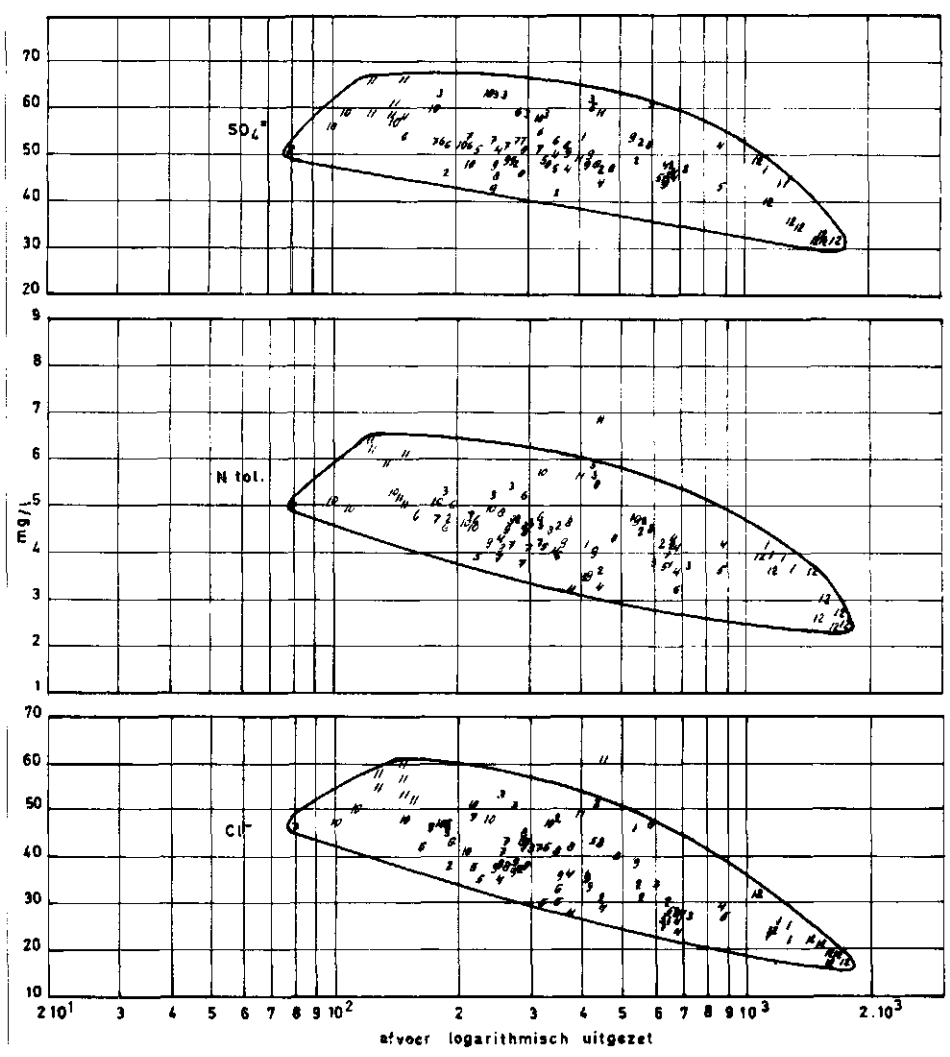


Afb. 10 - Correlatiediagram van chloride en kaliumpermanganaatverbruik, Maas, Keizersveer 1970.



Afb. 11 - Correlatiediagram van chloride en fluoride/fosfaat, Maas, Keizersveer 1970.

Afb. 12 - Maas te Keizersveer 1965.



b. Kunstmatige belasting

Zoals al eerder opgemerkt blijkt de kunstmatige belasting gedefinieerd als — voor dx

de door ons onderzochte stoffen niet konstant te zijn. In perioden met hogere afvoeren is de kunstmatige belasting veel hoger dan in perioden met lage afvoeren, waar zij in het uiterste geval voor sommige stoffen tot nul nadert. Als voorbeeld moge het volgende dienen. Het natuurlijke gehalte voor chloride in 1970 is berekend op 19 mg/l (afb. 5). Bij een afvoer van 500 m³/sec is de gemiddelde concentratie 33 mg/l, blijft over voor het kunstmatige deel van de belasting 33 — 19 = 14 mg/l, ofwel 0,014 x 500 = 7 kg/sec. Bij een afvoer van 100 m³/sec is de concentratie 65 mg/l, kunstmatige belasting dus (0,065 — 0,019) x 100 = 4,6 kg/sec. Bij een afvoer van 67 m³/sec (x = 15) is deze nog slechts (0,065 — 0,019) x 67 = 3,1 kg/sec enz.

De 1e graads vergelijking geeft voor de kunstmatige belasting gemiddeld en konstant 3,7 kg/sec. De nu gevonden variërende afhankelijkheid van de hoeveelheid geloosde stof met de afvoer, kan het gevolg zijn van proportioneel lozen door een deel van de industrie, terwijl daarnaast een deel van de stoffen van landbouw en huishoudelijke oorsprong kunnen achterblijven in de bodem, rioolstelsels en waterlopen van de Maas en zijn zijrivieren. Zo valt ook te verklaren dat na het invallen van een natte periode de concentraties sterk oplopen, dus tegengesteld van wat de berekende lijn doet verwachten.

Verder blijkt uit de grafieken dat het voor de Maas zeer moeilijk is om vast te stellen of de verontreiniging met chloride en sulfaat (dit geldt overigens ook voor vele andere stoffen) in de loop der onderzochte jaren toe of afneemt. De concentraties zijn namelijk sterk afhankelijk van het afvoerpatroon. Zo liggen de concentraties in het natte jaar 1965 veel lager dan in 1971, de gemiddelde belasting in kg/sec is in 1965 veel hoger dan in 1971. Illustratief hiervoor is onderstaande tabel waarin de gemiddelde totale belasting van chloride in kg/sec en de gemiddelde kunstmatige belasting echter nu berekend door de 'natuurlijke' van de totale belasting over het jaar gemiddeld, af te trekken en als derde kolom de jaargemiddelde gehalten.

Chloride

| | totale belasting kg/sec | kunstmatige belasting (gemiddeld) kg/sec | methode Mazure kg/sec | concentratie (gemiddeld) mg/l |
|------|-------------------------|--|-----------------------|-------------------------------|
| 1965 | 20,3 | 11,2 | 5,0 | 51 |
| 1966 | 19,0 | 13,7 | 4,5 | 62 |
| 1970 | 17,9 | 10,9 | 3,7 | 60 |
| 1971 | 11,0 | 7,4 | 3,0 | 73 |

De gebruikelijke kunstmatige belasting berekend volgens Mazure geeft geheel andere waarden, hetgeen uiteraard voortkomt uit de minder nauwkeurige bepaling van het zgn. natuurlijke gehalte door de toepassing van de 1e graads regressielijn.

Correlatieberekeningen

Bij de correlatieberekeningen is de uitgangshypothese dat er een rechtlijnig verband bestaat tussen de concentraties van de met elkaar vergeleken stoffen. Het is mogelijk dat er een ander dan een rechtlijnig verband bestaat, dat is door ons echter niet geconstateerd.

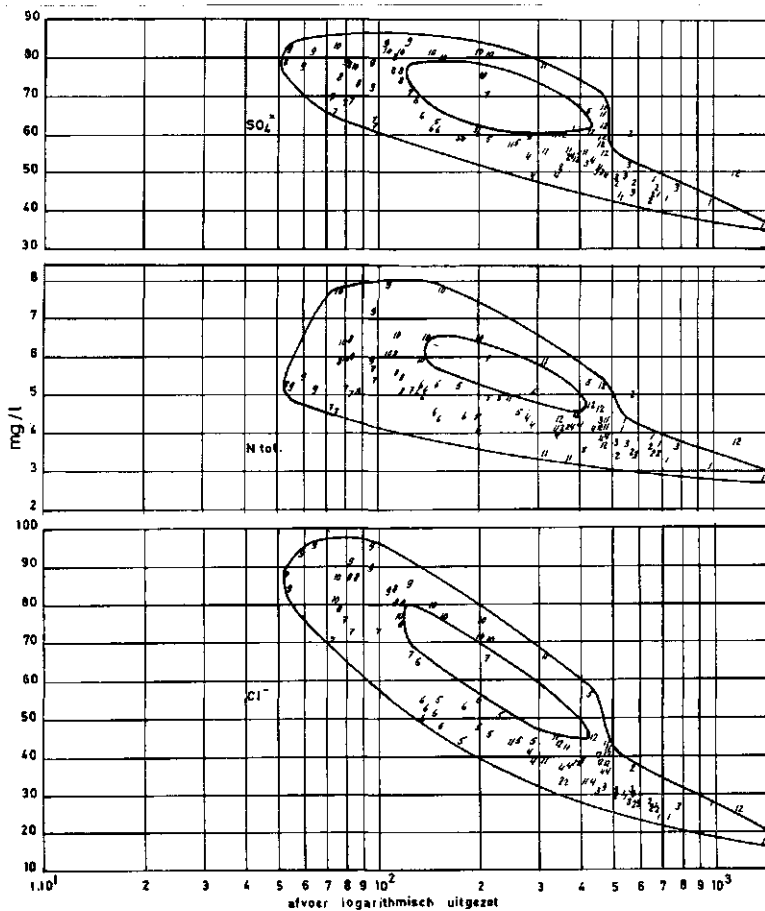
Het chloridegehalte wordt vaak gehanteerd als zijnde de representatieve parameter waaraan men de kwaliteit van een bepaald oppervlaktewater relateert. Hier is een parallel in de beoordeling van de luchtvervuiling waar roet en SO₂ vaak als representatieve parameters gebruikt worden. Gezien het scala van uitgeworpen stoffen is het de vraag of deze parameters wel voldoende representatief zijn.

Voor het chloridegehalte van de Maas kan men inderdaad zien dat het van de bron tot aan Keizersveer toeneemt, doch de correlatie met de algemene vervuiling is moeilijk te vinden. Zoals in voorgaande tabel is waargegeven is het nauwelijks vast te stellen of de chloridebelasting in de Maas in het laatste decennium wel is toegenomen. Wel staat vast dat de Maas steeds verder verontreinigd wordt met micropolluenten.

Een bekend voorbeeld hiervan is de sterke toename van het zinkgehalte, fluoride en fosfaatgehalte, hoewel de laatste twee stoffen nauwelijks meer als 'micropolluenten' gekwalificeerd kunnen worden. Zonder het chloridegehalte hier als parameter te verwerpen, zal nog met enkele voorbeelden weergegeven worden dat men uiterst voorzichtig moet zijn met het beoordelen van een milieuverontreiniging op één enkele parameter.

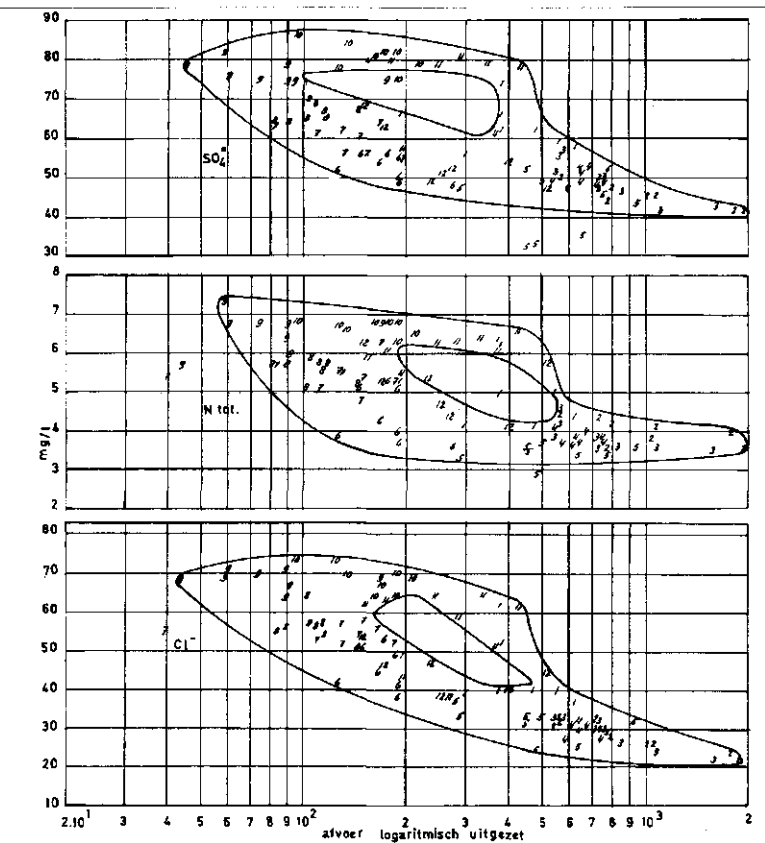
Voor het jaar 1965 is een correlatiediagram gemaakt van de Maas te Keizersveer voor chloride met sulfaat (afb. 8) en chloride met de kleur (afb. 9). Zoals te verwachten, gezien de correlatie van het chloride- en sulfaatgehalte met de waterafvoer, blijkt tussen deze stoffen een goede correlatie aanwezig, correlatiecoëfficiënt $r = 0,72$. Wil er nog sprake zijn van correlatie dan moet bij 100 waarnemingen r minimaal 0,17 zijn, bij een overschrijdingskans van 5%. Uit afb. 9 blijkt dat er van correlatie van de kleur met chloride in 1965 geen sprake is; $r = 0,09$. Bij volledige afwezigheid van correlatie vormen de 1e en 2e regressielijnen een hoek van 90°.

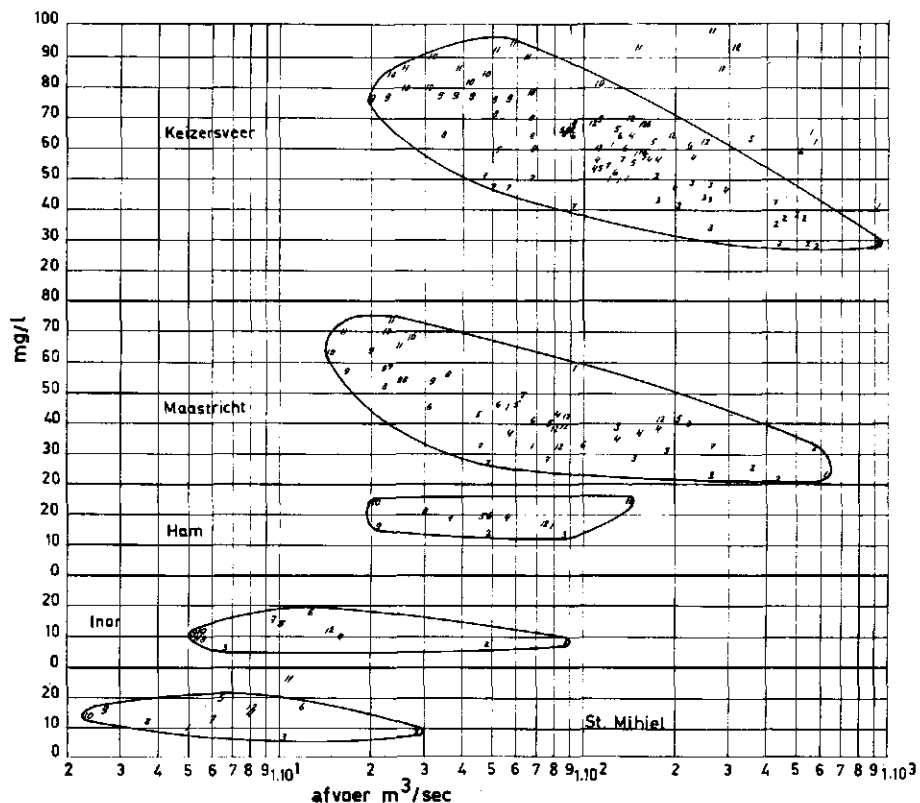
Een ander voorbeeld wordt weergegeven op de afb. 10 en 11. Hier is te zien dat tussen



Afb. 13 - Maas te Keizersveer 1967.

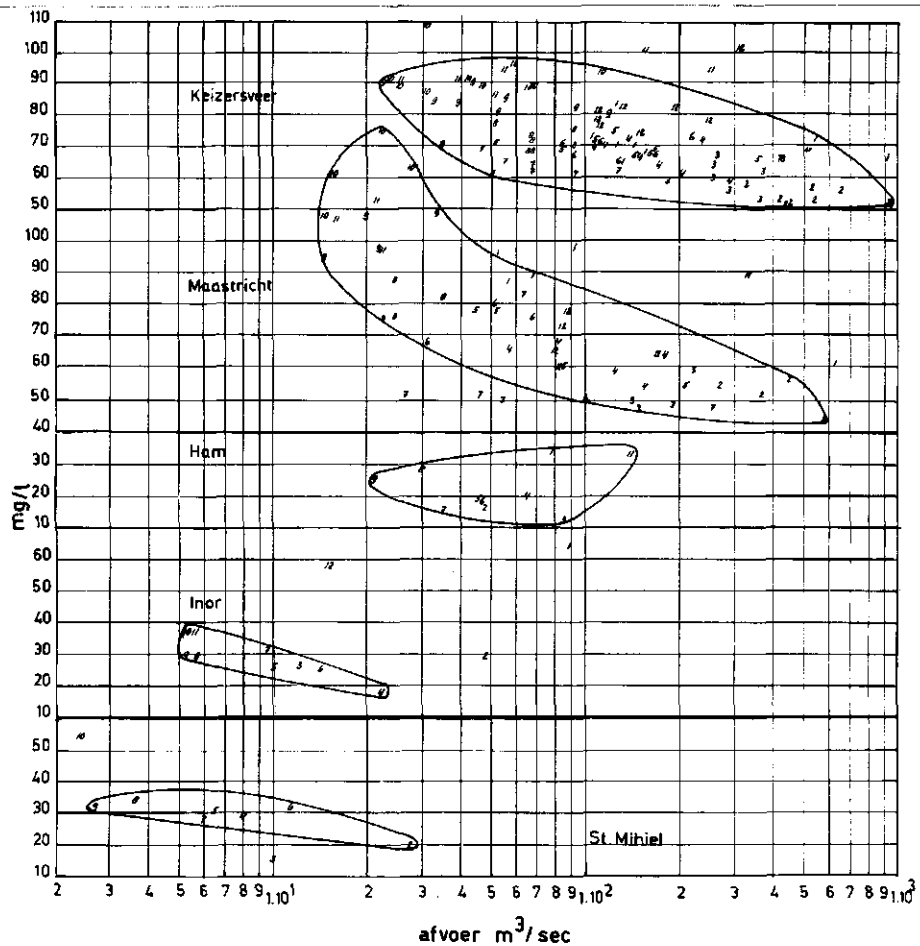
Afb. 14 - Maas te Keizersveer 1970.





Afb. 15 - Chloridegehalte, Maas 1971.

Afb. 16 - Sulfaatgehalte, Maas 1971.



chloridegehalten en KMnO_4 -verbruik (ongefiltreerd), weinig correlatie bestaat. Het KMnO_4 -verbruik in gefiltreerde monsters blijkt min of meer constant, zodat dit nauwelijks afhankelijk is van het chloridegehalte of de afvoer. Tussen chloridegehalte en fluoridegehalte blijkt in een bepaald jaar echter wel een verband te bestaan, dit geldt eveneens voor het fosfaatgehalte. Deze verbanden gelden alleen voor het fluor- en fosfaatgehalte met het chloridegehalte van dat bepaalde jaar en niet voor de gemiddelde gehalten over het laatste decennia, want in tegenstelling tot chloride is de fluoride en fosfaatlast de laatste jaren wel sterk toegenomen. Deze voorbeelden kunnen nog met vele andere worden aangevuld, waarbij zeker voor de microverontreinigingen, zoals pesticiden, zware metalen enz. weinig correlatie met chloride of een andere parameter zal worden gevonden, gezien de geringe afhankelijkheid met de afvoer van bijv. Lindaan en minerale olie.

Weergave door Venndiagrammen

Tot slot van dit artikel zal nog een geheel andere grafische weergave van de Maas en zijn verontreinigingen worden geïntroduceerd. Ook deze grafieken beslaan de jaren 1965 afb. 12, 1967 afb. 13, 1970 afb. 14 en 1971 afb. 15 en 16. Op de horizontale as is de waterafvoer in m^3/sec logarithmisch uitgezet. Op de verticale as de gehalten van de desbetreffende stoffen in mg/l . De cijfers geven de maanden aan waarin de monsters zijn getrokken. De omsluitende lijnen van de puntenwolk hebben geen fysische of statistische betekenis, doch de auteurs zien deze als het gebied waarin de verzameling van de uitkomsten liggen, m.a.w. als Venndiagrammen. Voor sommige jaren is nog een tweede lijn in de puntenwolk getekend. Dit gebied omsluit dan een deelverzameling. Het kenmerk van deze deelverzameling is dat deze leeg of nagenoeg leeg is (afb. 13 en 14).

Een van de interessantste voorbeelden is het jaar 1971 (grafiek 15 en 16). Hierin zijn namelijk de gemeten waarden van de Maas in Frankrijk mede verwerkt. Zoals al eerder is opgemerkt, is het echte natuurlijke gehalte van een bepaalde stof, die in de Maas voorkomt onafhankelijk van de afvoer. Bij bestudering van afb. 15 valt op, dat de chloridegehalten op de 3 Franse monsterpunten vrij constant en onafhankelijk van de afvoer zijn, hetgeen er op duidt dat deze gehalten inderdaad als natuurlijk gehalte mogen worden beschouwd, tenzij in Frankrijk gericht geloosd zou worden door de industrie en bevolking. Van industrie van enige betekenis is langs de Maas op die plaatsen geen sprake.

Ook is bekend dat de Maas tot Inor door een zeer dun bevolkt gebied stroomt, waardoor ook de verontreiniging door de bevolking op de Maas en zijrivieren hier gering is. Pas in België neemt het chloridegehalte sterk toe. Zo zou de Samber *) het chloridegehalte van de Maas met ± 20 mg/l toenemen. Het Luikse industriegebied geeft een verdere stijging van het chloridegehalte te zien, hetgeen tot uiting komt in de puntenwolk van Maastricht. Als laatste punt is Keizersveer weergegeven op de grafiek, duidelijk is te zien dat de chloridebelasting hier nog belangrijk is toegenomen.

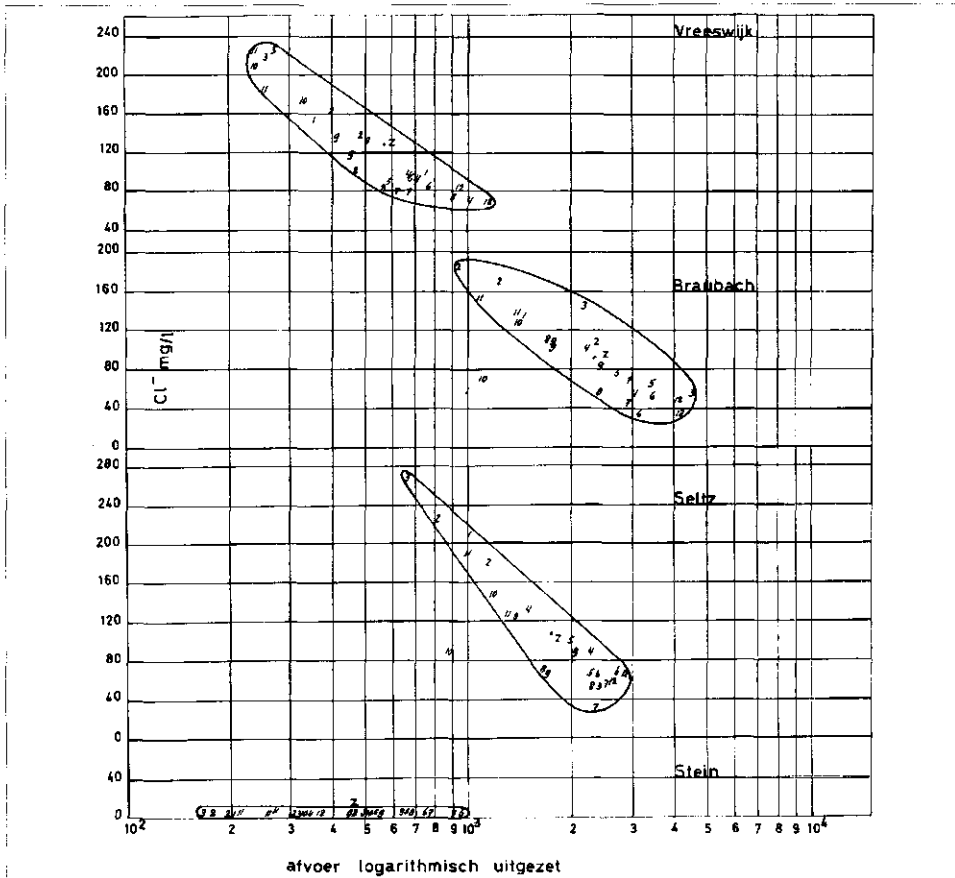
Afb. 16 geeft het sulfaatgehalte weer van dezelfde monsterpunten. Het sulfaatgehalte blijkt wisselender van karakter dan het chloridegehalte. Op alle 3 de monsterpunten in Frankrijk worden uitschieters gevonden, hiervoor is geen redelijke verklaring te geven. Opvallend is verder dat te Ham meerdere malen lagere sulfaatgehalten gevonden worden dan in Inor en St. Michiel.

In afb. 13 zijn de chloride, stikstof en sulfaatgehalten van de Maas op het monsterpunt Keizersveer weergegeven. Uit de grafiek zijn een aantal interessante conclusies wat betreft de gehalten van de respectievelijke stoffen te trekken.

Beginnende bij de maanden januari t/m mei kan men stellen dat de concentraties in de zelfde orde van grootte liggen. De waterafvoer is in deze periode hoog, hetgeen voor de Maas normaal is. In juni daalt de afvoer vrij sterk, terwijl de concentraties in verhouding laag blijven, zie de punten 6. In juli en augustus 7 en 8, stijgen de concentraties aanzienlijk terwijl de afvoer weinig lager is dan in juni. In september, 9, lopen de concentraties, deels door de lagere afvoer, verder op. In oktober en een deel van november, 10 en 11, blijven de concentraties hoog, terwijl toch de afvoer snel toeneemt. In december, 12, treedt weer een sterke daling op in de concentraties.

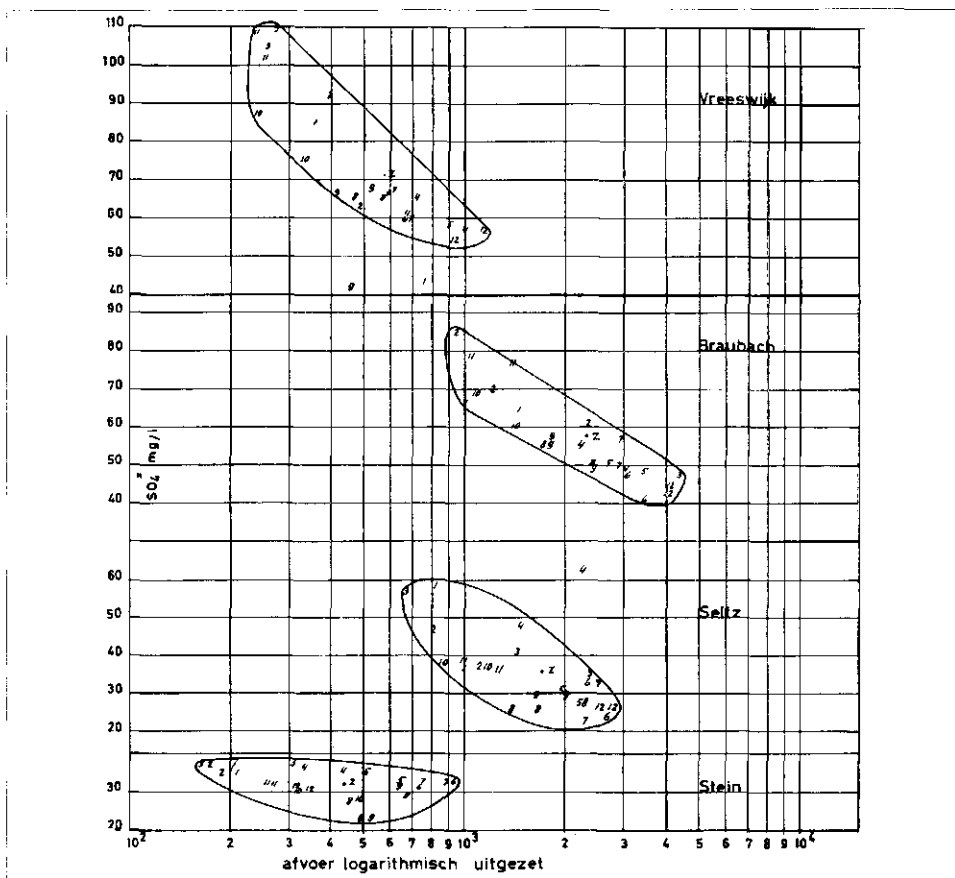
Vergelijkt men nu de concentratie van chloride in juni met die van oktober en november dan blijkt deze voor oktober de helft hoger te liggen dan in juni ondanks vrijwel gelijke afvoer in oktober en de zelfs hogere afvoer in november. Dit beeld wordt in 1967 eveneens gevonden. Alleen in jaren met konstant hoge afvoeren, zie hiervoor afb. 12 en lage afvoeren afb. 15, wordt dit beeld minder sterk teruggevonden. Het ontstaan van deze verschillen moet worden verklaard uit een hysteresis effect, d.w.z. na een droge periode worden de stoffen vertraagd uitgespoeld. Zoals bekend, is de Maas in tegenstelling tot de Rijn een regenrivier. Normaal gesproken valt de

*) Dirickx, J., ir., *Waterkwaliteit van de Maas in België*, H₂O, 19, 5e jaargang.



Afb. 17 - Chloridegehalten van de Rijn 1965.

Afb. 18 - Sulfaatgehalten van de Rijn 1965.



natte periode van het stroomgebied van de Maas in de winter en het vroege voorjaar, hierna treedt in de zomer een sterke daling op, terwijl in het najaar de afvoer weer toeneemt. In de winter en het vroege voorjaar zullen de rivierbedding en het stroomgebied schoongespoeld zijn. In de zomer treedt als gevolg van de lage afvoeren een verhoging van de concentraties op, terwijl een deel van de verontreiniging in het stroomgebied achterblijft. In het najaar bij toeneming van de afvoer, wat meestal zeer plotseling geschiedt, treedt een sterke uitwassing van de rivierbedding en stroomgebied op. Tot het stroomgebied moeten ook de stadsriolerings en rioleringsstelsel van landbouw en industrie gerekend worden. In december treedt pas weer de normale wintersituatie op. In het natte jaar 1965 is van een uitspoeleffect vrijwel geen sprake. Over het gehele jaar lag de afvoer behalve eind oktober en november hoog. Dientengevolge konden de stoffen zich niet ophopen. Het blijkt ook uit de grafiek dat de verschillen in concentraties veel lager liggen dan in andere jaren. In 1971 ontstond geen uitspoeleffect behalve een zeer korte periode in november omdat de afvoeren over het gehele jaar laag waren. Men ziet echter wel een duidelijk oplopen van de concentratie in september, oktober en november. Omdat bovenstaand verschijnsel vrijwel voor alle stoffen optreedt, is het interessant om bij het aanleggen van watervoorraden in grote spaarbekkens, deze in de winter en het vroege voorjaar maximaal op te vullen. Uiteraard wordt dan een economische evaluatie van de kwaliteit mede beslissend. Daar de Venndiagrammen zo illustratief zijn voor het verloop van concentraties in natte en droge perioden zijn deze ook nog gemaakt voor verschillende monsterpunten langs de Rijn, voor het jaar 1965.

In afb. 17 is het chloridegehalte weer-gegeven. Opvallend is het zeer lage en konstante chloridegehalte van de Rijn bij Stein, dit monsterpunt ligt stroomafwaarts van het Bodenmeer. Het chloridegehalte op dit monsterpunt is volledig afvoer-onafhankelijk, zodat hier gesproken kan worden van een natuurlijk gehalte. Dit blijkt belangrijk lager te zijn dan dat van de Maas. Het volgende monsterpunt is Seltz. Op dit monsterpunt komt de invloed van het geloosde keukenzout door de Franse kalimijnen wel bijzonder goed tot uiting. Verder valt bij dit monsterpunt op, dat van gericht lozen althans voor dit jaar, weinig sprake is geweest. Bij het monsterpunt Braubach, dat stroomopwaarts van het Ruhrgebied ligt, treedt een zekere mate van egalisering van de gehalten op, zonder dat er sprake is van een toename van het chloridegehalte. Het laatste monsterpunt,

waterafvoer van de Lek bij Vreeswijk, geeft aan dat het chloridegehalte t.o.v. Braubach nog sterk is toegenomen. Het sulfaatgehalte (afb. 18) voor dezelfde monsterpunten geeft een ander beeld te zien. Ten eerste blijkt het sulfaatgehalte te Stein veel hoger te zijn dan het chloridegehalte. Het sulfaatgehalte is daar afvoer-onafhankelijk zodat ook hier gesproken kan worden van een natuurlijk gehalte. Zoals blijkt uit de gehalten aan sulfaat voor de overige monsterpunten is de toename minder sterk. Bij Seltz is het gemiddeld sulfaatgehalte nauwelijks toegenomen hoewel er wel meer spreiding in de gehalten is ontstaan. Bij Braubach neemt het gehalte duidelijk toe; deze toename zet zich voort bij Vreeswijk.

Uit deze twee voorbeelden valt af te leiden dat Vendiagrammen voor de Rijn eveneens illustratief zijn en een goede aanvulling op de gebruikelijke 1e graads berekeningsmethode kunnen vormen.

Samenvatting

De 1e graads vergelijking voor het verband tussen een gehalte en afvoer voldoet slechts in beperkte mate. De 2e en eventueel de 3e graads polynoom geven een betere statistische benadering; in elk geval een meer konstant en reëel natuurlijk gehalte. 3. De kwaliteit van de Maas en de Rijn dient aan meer dan 1 parameter te worden gerelateerd. 4. Venndiagrammen geven een beter inzicht in het verloop van de concentraties van een verontreiniging.

