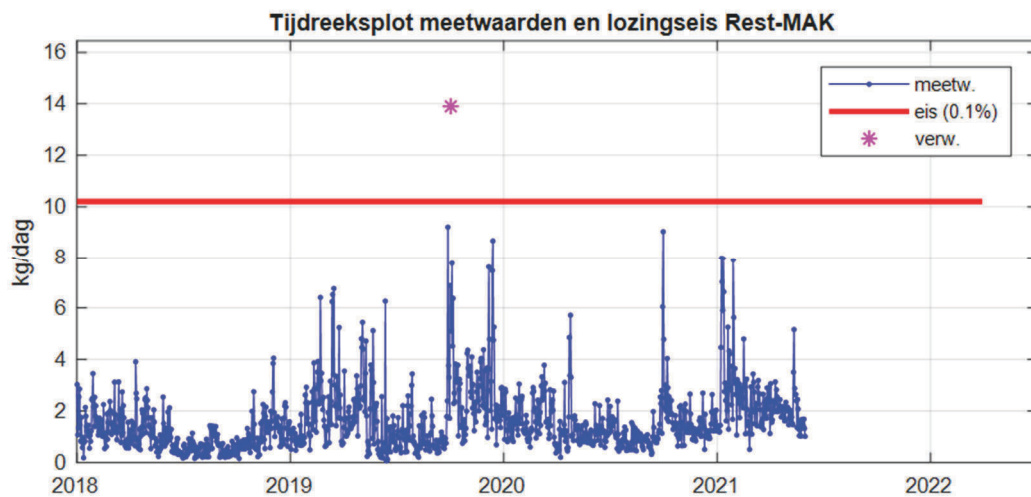


Assisteren waterschap Brabantse Delta bij opstellen lozingseisen voor Shell Nederland Chemie BV (SNC)

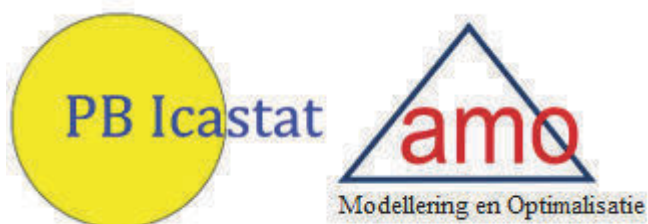


Assisteren waterschap Brabantse Delta bij opstellen lozingseisen voor Shell Nederland Chemie BV (SNC)

Opdrachtgever:
Waterschap Brabantse Delta

Auteurs:

19 januari 2023



INHOUD

SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	6
1.1 ACHTERGRONDEN	6
1.2 UITGEVOERDE WERKZAAMHEDEN	8
1.3 OVER DIT RAPPORT	8
1.4 DISCLAIMER	8
2 VERKENNEN, CONTROLEREN EN ZONODIG AANPASSEN DATA	9
2.1 KENMERKEN DATABESTAND.....	9
2.2 CONTROLE EN ZONODIG CORRECTIE DATABESTAND.....	10
2.3 AANVULLING DATABESTAND	10
3 RESULTATEN STATISTISCHE TRENDANALYSE MEETREEKSEN	11
3.1 TOELICHTING OP TRENDANALYSE	11
4 TOEGEPASTE METHODEN VOOR AFLEIDEN LOZINGSEISEN	14
4.1 STATISTISCHE TOLERANTIELIMIET ALS LOZINGSEIS	14
4.2 LOZINGSEIS VOOR MEETWAARDEN	15
4.2.1 Meetwaarden volgen normale kansverdeling, al dan niet na transformatie	15
4.2.2 Meetwaarden volgen geen normale kansverdeling, ook niet na transformatie.....	16
4.3 LOZINGSEIS VOOR 10-PUNTSGEMIDDELDE.....	18
4.3.1 Meetwaarden volgen normale kansverdeling	18
4.3.2 Meetwaarden volgen geen normale kansverdeling.....	20
4.4 LOZINGSEIS VOOR JAARVRACHT	21
4.5 LOZINGSEIS VOOR DEBIETGEWOGEN JAARGEMIDDELDE CONCENTRATIE.....	22
5 PRESENTATIE AFGELEIDE LOZINGSEISEN	23
5.1 TABEL AFGELEIDE LOZINGSEISEN	23
6 AANBEVELING VOOR HANDHAVING	27
7 STATISTISCHE TRENDANALYSE MEETREEKSEN	28
7.1 AANPAK	28
7.1.1 Trendplot Debiet m ³ /uur	29
7.1.2 Trendplot CZV mg/l	30
7.1.3 Trendplot CZV kg/dag	30
7.1.4 Trendplot Kjeldahl-N kg/dag.....	31
7.1.5 Trendplot Chloride mg/l.....	31
7.1.6 Trendplot Chloride kg/dag	32
7.1.7 Trendplot IE -	32
7.1.8 Trendplot Calcium mg/l.....	33
7.1.9 Trendplot Calcium kg/dag.....	33
7.1.10 Trendplot I IE l/-	34
7.1.11 Trendplot Fluoride kg/dag	34
7.1.12 Trendplot Cyanide kg/dag	35
7.1.13 Trendplot Fenol kg/dag	35
7.1.14 Trendplot Benzeen kg/dag.....	36
7.1.15 Trendplot Ethylbenzeen kg/dag.....	36
7.1.16 Trendplot Toluene kg/dag	37

7.1.17	Trendplot Styreen kg/dag	37
7.1.18	Trendplot Xyleen kg/dag	38
7.1.19	Trendplot Rest-MAK kg/dag	38
7.1.20	Trendplot Naftaleen kg/dag	39
7.1.21	Trendplot Cadmium kg/dag	39
7.1.22	Trendplot Lood kg/dag	40
7.1.23	Trendplot Koper µg/l	40
7.1.24	Trendplot Koper kg/dag	41
7.1.25	Trendplot Zilver kg/dag	41
7.1.26	Trendplot Nikkel µg/l	42
7.1.27	Trendplot Nikkel kg/dag	42
7.1.28	Trendplot Chroom µg/l	43
7.1.29	Trendplot Chroom kg/dag	43
7.1.30	Trendplot Arseen kg/dag	44
7.1.31	Trendplot Titanium kg/dag	44
7.1.32	Trendplot Vanadium kg/dag	45
7.1.33	Trendplot Zink µg/l	45
7.1.34	Trendplot Zink kg/dag	46
7.1.35	Trendplot Kwik g/dag	46
7.1.36	Trendplot VOX kg/dag	47
7.1.37	Trendplot AOX µg/l	47
7.1.38	Trendplot AOX kg/dag	48
7.1.39	Trendplot NO ₂ -N kg/dag	48
7.1.40	Trendplot NO ₃ -N kg/dag	49
7.1.41	Trendplot N-totaal mg/l	49
7.1.42	Trendplot N-totaal kg/dag	50
7.1.43	Trendplot Fosfor-P mg/l	50
7.1.44	Trendplot Fosfor-P kg/dag	51
7.1.45	Trendplot MinOlie kg/dag	51
7.1.46	Trendplot ACN kg/dag	52
7.1.47	Trendplot FI-Anteen kg/dag	52
7.1.48	Trendplot B B Fanten kg/dag	53
7.1.49	Trendplot B K Fanten kg/dag	53
7.1.50	Trendplot B A Pyreen kg/dag	54
7.1.51	Trendplot B Ghi Pery kg/dag	54
7.1.52	Trendplot I 123Cd Pe kg/dag	55
7.1.53	Trendplot Acenaftyle kg/dag	55
7.1.54	Trendplot Acenaftene kg/dag	56
7.1.55	Trendplot Fluorene kg/dag	56
7.1.56	Trendplot Phenantren kg/dag	57
7.1.57	Trendplot Anthracene kg/dag	57
7.1.58	Trendplot Pyrene kg/dag	58
7.1.59	Trendplot B A Anth kg/dag	58
7.1.60	Trendplot Chrysene kg/dag	59
7.1.61	Trendplot Db Ah Anth kg/dag	59
7.1.62	Trendplot Rest-Pak kg/dag	60
7.1.63	Trendplot Sulfaat mg/l	60
7.1.64	Trendplot Sulfaat kg/dag	61

AANGEHAALDE LITERATUUR..... 62

Samenvatting

Dit rapport beschrijft aanpak en resultaten van onze assistentie van waterschap Brabantse Delta bij het opstellen van lozingseisen voor Shell Nederland Chemie BV (hierna aan te duiden als SNC).

Achtergrond

SNC heeft 28 oktober 2021 een aanvraag voor een vergunning ingediend bij het waterschap. De aanvraag betreft lozingseisen voor kengetallen van 61 parameters van de lozing, waarbij het voor meerdere parameters verschillende kengetallen en verschillende meeteenheden betreft. In totaal wil het waterschap voor die aanvraag 143 lozingseisen opstellen, waarvan:

- 32 voor het maximum van een meetwaarde,
- 45 voor het (voortschrijdend) 10-puntsgemiddelde (het gemiddelde van 10 opeenvolgende meetwaarden)
- 58 voor de (voortschrijdende) jaarvracht en
- 8 voor de (voortschrijdende) debietgewogen jaargemiddelde concentratie.

De lozingseisen moeten worden opgesteld aan de hand van 72 meetreeksen van de parameters.

Stap 1: Controleren en zonodig corrigeren basisdata

Als eerste stap is het door SNC geleverde bestand *Aanvraag_afvalwatervergunning_V4_2.xlsx* gecontroleerd en zonodig gecorrigeerd. Het bevat ondermeer de meetreeksen van alle combinaties van parameters waarvoor lozingseisen moeten worden afgeleid, die betrekking hebben op de periode 1 januari 2016 t/m 31 mei 2021. De bevindingen van deze controle zijn:

- Er blijkt slechts sporadisch te zijn nagegaan door SNC of meetwaarden representatief kunnen worden geacht voor de gebruikelijke, beheerste procesvoering. Dit is niet conform een belangrijke aanbeveling die is vastgelegd in het document *Lozingseisen WVO-vergunningen* van het Nationaal Bestuursakkoord Water [NBW, 2005] en daarmee deel uitmaakt van het landelijk beleid. Die aanbeveling luidt dat 'het lozingspatroon moet worden vastgesteld dat hoort bij een normale beheerste procesvoering, waarin procesfluctuaties en seizoensmatige aspecten een plaats krijgen, in tegenstelling tot calamiteiten en dergelijke'. De achtergrond van die aanbeveling is dat kan worden aangenomen dat een lozingseis die rekening houdt met de kenmerken van de lozing onder de gebruikelijke, beheerste procesvoering, naleefbaar zal zijn door het betreffende bedrijf als het die procesvoering handhaaft of verbetert.
- Veel meetreeksen bevatten nog duidelijke uitschieters, sommige ook in grote aantallen, zonder dat door SNC duidelijk is gemaakt dat deze representatief kunnen worden geacht voor de gebruikelijke, beheerste procesvoering.
- Om een lozingseis op verantwoorde wijze af te kunnen leiden aan de hand van een meetreeks, dient er sprake te zijn van een min of meer constant meetinterval. Daar blijkt voor veel parameters echter geen sprake van, omdat hun meetreeksen meerdere meetintervallen omvatten.
- Het bestand bevat naast gegevens van het geloosde debiet ook gegevens van concentraties en vrachten van veel parameters. Wij hebben van elke vermelde vracht gecontroleerd of die wel gelijk is aan het product van het debiet en de concentratie van dezelfde datum. Daarbij bleek dat er op veel plaatsen discrepanties bestaan tussen de vermelde vracht en het product van concentratie en debiet. In samenspraak met SNC is hiervoor gecorrigeerd.
- Ter aanvulling van de door SNC geleverde meetreeksen ontvingen we van het waterschap van 33 combinaties van parameter en meeteenheid meetgegevens van 1 juni 2021 tot en met 31

maart 2022. Daarmee konden we ook meerdere vrachtreeksen verlengen tot en met 31 maart 2022.

Stap 2: Statistische trendanalyse van de meetreeksen

Als tweede stap is statistische trendanalyse toegepast op de meetreeksen van de parameters waarvoor lozingseisen moeten worden afgeleid. Dit stelt in staat objectiever te beoordelen of de gehele meetreeks representatief is te achten voor de huidige gebruikelijke, beheerste procesvoering, of dat dit slechts geldt voor een deel daarvan. Als er sprake is van een lozingsproces met een beheerste procesvoering mogen we er van uitgaan dat dit zich manifesteert in een min of meer stationaire tijdreeks van de vracht, dat wil zeggen met een min of meer constant niveau (gemiddelde of mediaan) en dus zonder trend.

Van de 72 meetreeksen bleken er 64 geschikt voor statistische trendanalyse (reeks minstens 5 jaar lang). Elk daarvan is getoetst op een monotone trend, dat wil zeggen op een overwegende daling of een overwegende stijging vanaf het startpunt van de reeks, ongeacht of dit in de vorm van een rechte of kromme verandering is. Er is tweezijdig getoetst, dat wil zeggen op een verandering, ongeacht of het een daling of een stijging betreft, waarbij 95% betrouwbaarheid is gehanteerd.

Uit deze trendanalyse blijkt dat er in de periode vanaf 2016 voor 27 van de 64 reeksen sprake is van een statistisch significante trend, waarvan 18 dalende trends en 9 stijgende trends. Daarom moet er voor deze 27 reeksen rekening mee worden gehouden dat in de periode vanaf 2016 een verandering van het lozingsproces is opgetreden. De meetgegevens van het begin van de periode zijn dan minder representatief te achten voor het huidige lozingsproces. Het is daarom te rechtvaardigen de lozingseisen af te leiden met meetgegevens van een recentere periode en niet die van de gehele periode vanaf 2016.

Stap 3: Opstellen lozingseisen

De lozingseisen zijn zoveel mogelijk afgeleid met statistische analyses van de meetreeksen van het lozingsproces. Per meetreeks is daarbij als lozingseis de tolerantielimiet_(99,9%;95%) van het betreffende proces afgeleid. Deze limiet kan met 95% betrouwbaarheid worden opgevat als de waarde die met een kans van slechts 0,1% zal worden overschreden bij de gebruikelijke, beheerste procesvoering. Dit betekent dat bij dagelijks meten gemiddeld slechts eens in de drie jaar een overschrijding van de lozingseis zal plaatsvinden bij de gebruikelijke, beheerste procesvoering. Deze kans is dermate verwaarloosbaar, dat overschrijdingen van de lozingseis met grote zekerheid gezien kunnen worden als indicaties van een verandering van het lozingsproces. Een overschrijding kan dan met 95% betrouwbaarheid worden opgevat als een signaal dat er geen sprake meer is van de gebruikelijke, beheerste procesvoering.

Voor de laagfrequente meetreeksen (12 of minder metingen per jaar) is als lozingseis tevens de tolerantielimiet_(99%;95%) van het betreffende proces afgeleid. Deze limiet kan met 95% betrouwbaarheid worden opgevat als de waarde die met een kans van 1% zal worden overschreden bij de gebruikelijke, beheerste procesvoering. Dit betekent dat bij maandelijks meten gemiddeld slechts eens in de 8,3 jaar een overschrijding van de lozingseis zal plaatsvinden bij de gebruikelijke, beheerste procesvoering.

Als nieuwe waarden boven de tolerantielimiet liggen, is het zeer waarschijnlijk dat er een verandering in het lozingsproces is opgetreden. De tolerantielimiet is daarmee een geschikt kengetal om als een naleefbare lozingseis te dienen.

De vier soorten lozingseisen zijn met de volgende instrumenten afgeleid:

- lozingseis voor (maximum) meetwaarde: het programma Lozingseis-assistent¹;
- lozingseis voor 10-puntsgemiddelde: het programma Lozingseis-assistent;
- lozingseis voor jaarvracht: eigen software, ontwikkeld voor deze studie;
- lozingseis voor debietgewogen jaargemiddelde concentratie: Lozingseis-assistent.

Bij het afleiden is rekening gehouden met relevante statistische kenmerken van de meetwaarden van het proces, in dit geval het soort kansverdeling (normaal of niet-normaal) en de mate van autocorrelatie (uitgedrukt in de autocorrelatielengte).

De resulterende lozingseisen zijn vermeld in hoofdstuk 5 (tabel 5.1), evenals informatie over de bij het afleiden gehanteerde instellingen.

¹ Icastat en AMO (2019): *Lozingseis-assistent – Gebruikershandleiding*. Icastat en AMO, 16 december 2019, 42 blz. De eerste versie van dit programma (en de handleiding) stamt uit 2003.

1 Inleiding

Dit rapport beschrijft aanpak en resultaten van onze assistentie van waterschap Brabantse Delta bij het opstellen van lozingseisen voor Shell Nederland Chemie BV (hierna aan te duiden als SNC).

1.1 Achtergronden

SNC heeft 28 oktober 2021 een aanvraag voor een vergunning ingediend bij het waterschap Brabantse Delta. Op verzoek van het waterschap is deze aanvraag formeel aangevuld op 31 januari en 31 maart 2022. En verder is de aanvraag 3 mei 2022 informeel aangevuld met een Excel-bestand met meetgegevens en uitkomsten van berekeningen (Aanvraag_afvalwatervergunning_V4_2.xlsx). De aanvraag betreft lozingseisen voor kengetallen van 61 parameters van de lozing. In totaal wil het waterschap voor die aanvraag 143 lozingseisen opstellen, waarvan 32 voor het maximum van een meetwaarde, 45 voor het (voortschrijdend) 10-puntsgemiddelde (het gemiddelde van 10 opeenvolgende meetwaarden), 58 voor de (voortschrijdende) jaarvracht en 8 voor de (voortschrijdende) debietgewogen jaargemiddelde concentratie.

De lozingseisen moeten worden opgesteld aan de hand van 72 meetreeksen van de parameters (zie tabel 1.1).

Tabel 1.1. De op te stellen soorten lozingseisen voor de 72 combinaties van parameter en eenheid.

Volg-nr	Parameter en eenheid	Gewenste lozingseis voor			
		Meet-waarde	10-pts gem	Jaar-vracht	Debgew jr conc
1	Debiet (m3/u)	1			
2	CZV (mg/l)				1
3	CZV (kg/d)	1	1	1	
4	Kjeldahl-N (kg/d)	1	1	1	
5	Chloride (mg/l)		1		
6	Chloride (kg/d)		1	1	
7	IE (-)		1		
8	Calcium (mg/l)		1		
9	Calcium (kg/d)			1	
10	I/IE (l/-)		1		
11	Fluoride (kg/d)		1	1	
12	Cyanide (kg/d)		1	1	
13	Fenol (kg/d)	1	1	1	
14	Benzeen (kg/d)	1	1	1	
15	Ethylbenzeen (kg/d)	1	1	1	
16	Tolueen (kg/d)	1	1	1	
17	Styreen (kg/d)	1	1	1	
18	Xyleen (kg/d)	1	1	1	
19	Rest-MAK (kg/d)	1	1	1	
20	Naftaleen (kg/d)	1	1	1	
21	Cadmium (kg/d)	1	1	1	
22	Lood (kg/d)	1	1	1	
23	Koper (µg/l)				1
24	Koper (kg/d)	1	1	1	
25	Zilver (kg/d)	1		1	

Wordt vervolgd op volgende pagina.

Volg- nr	Parameter en eenheid	Gewenste lozingsseis voor			
		Meet- waarde	10-pts gem	Jaar- vracht	Debgew jr conc
26	Nikkel (µg/l)				1
27	Nikkel (kg/d)	1	1	1	
28	Chroom (µg/l)				1
29	Chroom (kg/d)	1	1	1	
30	Arseen (kg/d)	1	1	1	
31	Titanium (kg/d)	1	1	1	
32	Vanadium (kg/d)	1	1	1	
33	Zink (µg/l)				1
34	Zink (kg/d)	1	1	1	
35	Kwik (g/d)	1	1	1	
36	EOX (kg/d)	1	1	1	
38	VOX (kg/d)			1	
39	AOX (µg/l)				1
40	AOX (kg/d)	1	1	1	
41	NO2-N (kg/d)		1	1	
42	NO3-N (kg/d)		1	1	
43	N-totaal (mg/l)				1
44	N-totaal (kg/d)		1	1	
45	Fosfor-P (mg/l)				1
46	Fosfor-P (kg/d)		1	1	
47	MinOlie (kg/d)		1	1	
48	ACN (kg/d)	1	1	1	
49	FI-Anteen (kg/d)			1	
50	B B Fanten (kg/d)			1	
51	B K Fanten (kg/d)			1	
52	B A Pyreen (kg/d)			1	
53	B Ghi Pery (kg/d)			1	
54	I 123Cd Pe (kg/d)			1	
55	Acenaftyle (kg/d)			1	
56	Acenaftene (kg/d)			1	
57	Fluorene (kg/d)			1	
58	Phenantren (kg/d)			1	
59	Antracene (kg/d)			1	
60	Pyrene (kg/d)			1	
61	B A Anth (kg/d)			1	
62	Chrysene (kg/d)			1	
63	Db Ah Anth (kg/d)			1	
64	Rest-Pak (kg/d)	1	1	1	
66	Sulfide (kg/d)		1	1	
67	Acetaldehyde (kg/d)	1	1	1	
68	Formaldehyde (kg/d)	1	1	1	
69	124 TME-benz (kg/d)	1	1	1	
70	135 TME-benz (kg/d)	1	1	1	
71	Propylbenzeen (kg/d)	1	1	1	
72	Sulfaat (mg/l)		1		
73	Sulfaat (kg/d)		1	1	
74	Cumeen (kg/d)	1	1	1	
		32	45	58	8
			143		

Aangezien het opstellen van lozingseisen de nodige expertise vergt op het gebied van dataverwerken en het toepassen van statistische analysemethoden, heeft het waterschap ons gevraagd daarbij te assisteren. Dit rapport beschrijft aanpak en resultaten van die assistentie.

1.2 Uitgevoerde werkzaamheden

Onze assistentie omvatte de volgende werkzaamheden:

1. Controleren en zonodig corrigeren of aanvullen van het door SNC geleverde databestand `Aanvraag_afvalwatervergunning_V4_2.xlsx`. Het bevat de meetreeksen van alle parameters waarvoor lozingseisen moeten worden afgeleid.
2. Statistische trendanalyse toepassen op de meetreeksen van de parameters waarvoor lozingseisen moeten worden afgeleid. Dit stelt in staat objectiever te beoordelen of de gehele meetreeks representatief is te achten voor de huidige gebruikelijke, beheerste procesvoering, of dat dit slechts geldt voor een deel daarvan.
3. Afleiden van 32 lozingseisen voor het maximum van een meetwaarde, ook in de gevallen dat een open lozingseis resulteert.
4. Afleiden van 45 lozingseisen voor het gemiddelde van 10 opeenvolgende meetwaarden.
5. Afleiden van 58 lozingseisen voor de jaarvracht.
6. Opstellen aanpak om een lozingseis voor de debietgewogen gemiddelde concentratie te kunnen afleiden.
7. Afleiden van 8 lozingseisen voor de debietgewogen gemiddelde concentratie.
8. Opstellen conceptrapport.
9. Bespreken conceptrapport met waterschap.
10. Opstellen definitief rapport en digitaal beschikbaar stellen, in docx-formaat en pdf-formaat.

1.3 Over dit rapport

Na deze inleiding beschrijft hoofdstuk 2 hoe de van SNC ontvangen meetdata zijn gecontroleerd en zonodig gecorrigeerd. Hoofdstuk 3 presenteert de resultaten van de trendanalyses van de meetreeksen. Hoofdstuk 4 beschrijft de methoden waarmee de lozingseisen zijn afgeleid. En hoofdstuk 5 presenteert de afgeleide lozingseisen. Hoofdstuk 6 bevat een aanbeveling over het benutten van de controlecapaciteiten die de lozingseisen bieden. Hoofdstuk 7 geeft meer toelichting op de uitgevoerde trendanalyse van de meetreeksen en presenteert de daarbij afgeleide trendplots. Het rapport sluit af met de alfabetisch gerangschikte lijst van de literatuurverwijzingen.

1.4 Disclaimer

Wij wijzen er op dat de door ons afgeleide en in dit rapport gepresenteerde lozingseisen niet mogen worden opgevat als de door het waterschap Brabantse Delta aangenomen lozingseisen. Het waterschap heeft zich hierover namelijk nog niet uitgelaten en zal bij haar beoordeling wellicht nog sterker afgaan op de mate waarin de meetreeksen representatief kunnen worden geacht voor de gebruikelijke, beheerste procesvoering. Het waterschap heeft daarin immers meer ervaring. Daarnaast kunnen door het waterschap nog afwijkende lozingseisen worden vastgesteld op basis van de bij de stand der techniek behorende emissiewaarden en/of op basis van de nadelige invloed van de lozing op de doelmatige werking van de ontvangende persleiding en rioolwaterzuivering en/of de kwaliteit van het ontvangende oppervlaktewater.

2 Verkennen, controleren en zonodig aanpassen data

Als eerste stap is het door SNC geleverde bestand *Aanvraag_afvalwatervergunning_V4_2.xlsx* gecontroleerd en zonodig gecorrigeerd. Het bevat ondermeer de meetreeksen van alle combinaties van parameters waarvoor lozingseisen moeten worden afgeleid.

2.1 Kenmerken databestand

Het geleverde bestand *Aanvraag_afvalwatervergunning_V4_2.xlsx* bevat meetgegevens van een groot aantal parameters van de lozing van SNC, die lopen van 1 januari 2016 t/m 31 mei 2021.

In dit bestand waren de gecensureerde waarden – dit zijn de waarden gerapporteerd als kleiner dan een bepaalde rapportagegrens, zoals bijvoorbeeld '<5 µg/l' - door SNC in een naastliggende kolom op de helft van de betreffende rapportagegrens gezet, zoals '2,5 µg/l' in dit voorbeeld. In deze gevallen zijn we uitgegaan van die laatste waarden.

Aangezien meetwaarden die niet representatief kunnen worden geacht voor de gebruikelijke, beheerste procesvoering² niet moeten worden meegenomen bij het afleiden van de lozingseis, moeten de meetreeksen zijn opgeschoond van meetwaarden die daarvoor niet representatief kunnen worden geacht. Maar dat blijkt slechts sporadisch te zijn uitgevoerd door SNC. Van een aantal parameters is in het bestand namelijk een tweede versie van de meetreeks beschikbaar, waarin één of meer uitschieters door SNC zijn verwijderd, blijkbaar omdat die niet representatief werden geacht voor de gebruikelijke, beheerste procesvoering. Maar het betreft doorgaans slechts geringe aantallen en veel reeksen bevatten daardoor nog duidelijke uitschieters, sommige ook in grote aantallen. Daarbij is door SNC niet duidelijk gemaakt dat deze representatief kunnen worden geacht voor de gebruikelijke, beheerste procesvoering.

Dit is niet conform een belangrijke aanbeveling die is vastgelegd in het document *Lozingseisen WVO-vergunningen* van het Nationaal Bestuursakkoord Water [NBW, 2005] en daarmee deel uitmaakt van het landelijk beleid. Die aanbeveling luidt dat 'het lozingspatroon moet worden vastgesteld dat hoort bij een normale beheerste procesvoering, waarin procesfluctuaties en seizoensmatige aspecten een plaats krijgen, in tegenstelling tot calamiteiten en dergelijke'.³ De achtergrond van die aanbeveling is dat kan worden aangenomen dat een lozingseis die rekening houdt met de kenmerken van de lozing onder de gebruikelijke, beheerste procesvoering, naleefbaar zal zijn door het betreffende bedrijf als het die procesvoering handhaaft of verbetert.

Meetfrequenties

Om een lozingseis op verantwoorde wijze af te kunnen leiden aan de hand van een meetreeks, dient er sprake te zijn van een min of meer constant meetinterval. Daar blijkt voor veel parameters

² Een proces bestaat uit een aaneenschakeling van stappen waarbij activiteiten worden uitgevoerd die bijdragen tot het realiseren van een product of een vastgelegd eindresultaat.

³ In dit rapport hanteren we de aanduiding 'gebruikelijke, beheerste procesvoering', omdat soms de kwalificatie 'normale' abusievelijk werd geassocieerd met de statistische eigenschappen van een normale kansverdeling.

echter geen sprake van, omdat hun meetreeksen meerdere meetintervallen omvatten. Voorbeelden hiervan zijn:

- metalen, fluoride, fenol, EOX, AOX, NO₂, NO₃, N-totaal, fosfor en sulfaat: de serie meetintervallen van een meetreeks bestaat doorgaans uit herhalingen van de sequentie 28-28-35 dagen, wat gemiddeld 12 meetwaarden per jaar oplevert. Daarbij is echter vrijwel steeds alleen bemonsterd op zondag of zaterdag, wat tot een vertekend beeld kan leiden als het lozingsproces mede afhankelijk is van de weekdag;
- calcium: de serie meetintervallen van een meetreeks bestaat doorgaans uit herhalingen van de sequentie 2-2-3 dagen, wat gemiddeld 156 meetwaarden per jaar oplevert.

2.2 Controle en zonodig correctie databestand

Het geleverde databestand bevat naast gegevens van het geloosde debiet ook gegevens van concentraties en vrachten van veel parameters. Wij hebben van elke vermelde vracht gecontroleerd of die wel gelijk is aan het product van het debiet en de concentratie van dezelfde datum. Daarbij bleek dat er op veel plaatsen discrepanties bestaan tussen de vermelde vracht en het product van concentratie en debiet. In samenspraak met SNC is hiervoor gecorrigeerd.

2.3 Aanvulling databestand

Ter aanvulling van de door SNC geleverde meetreeksen ontvingen we van het waterschap van 33 combinaties van parameter en meeteenheid meetgegevens over de periode 1 juni 2021 tot en met 31 maart 2022. Daarmee konden we meerdere reeksen verlengen tot en met 31 maart 2022. Deze aanvullende meetwaarden komen uit de kwartaalrapportages van SNC en zijn niet opgeschoond.

3 Resultaten statistische trendanalyse meetreeksen

Als tweede stap is statistische trendanalyse toegepast op de meetreeksen van de parameters waarvoor lozingseisen moeten worden afgeleid. Dit stelt in staat objectiever te beoordelen of de gehele meetreeks representatief is te achten voor de huidige gebruikelijke, beheerste procesvoering, of dat dit slechts geldt voor een deel daarvan. Als er sprake is van een lozingsproces met een beheerste procesvoering mogen we er van uitgaan dat dit zich manifesteert in een min of meer stationaire tijdreeks van de vracht, dat wil zeggen met een min of meer constant niveau (gemiddelde of mediaan) en daarmee dus zonder trend.

3.1 Toelichting op trendanalyse

Onder het begrip 'trend' verstaan we hier een permanente of semipermanente verandering van het niveau van een tijdreeks over een tijdshorizon van tenminste enkele jaren. Seizoensmatige veranderingen en kortstondige calamiteiten vallen daar dus niet onder.

De statistische trendanalyse is uitgevoerd met het programma Trendanalist [2019]. Statistische trendanalyse omvat per geanalyseerde reeks twee onderdelen:

- i. trenddetectie, leidend tot een (objectieve) uitspraak over het al of niet optreden van een statistisch significante trend;
- ii. trendkwantificering, leidend tot een schatting van de grootte van de trend (uitgedrukt als verandering per jaar).

Trendanalist toetst op een monotone trend, dat wil zeggen op een overwegende daling of een overwegende stijging vanaf het startpunt van de reeks, ongeacht of dit in de vorm van een lineaire, convexe, of concave verandering is. Er is tweezijdig getoetst, dat wil zeggen op een verandering, ongeacht of het een daling of een stijging betreft, waarbij 95% betrouwbaarheid is gehanteerd. Zie hoofdstuk 7 voor een uitgebreidere toelichting op het uitvoeren van trendanalyse met Trendanalist en ook voor de daaruit resulterende trendplots.

Van de 72 meetreeksen bleken er 64 geschikt voor statistische trendanalyse (reeks minstens 5 jaar lang). De resultaten van de statistische trendanalyse zijn vermeld in tabel 3.1

Tabel 3.1. Resultaten van de statistische trendanalyse van de meetreeksen van de combinaties van parameter en meeteenheid. Als er sprake is van een statistisch significante trend is de relatieve trend vermeld (jaarhelling/reeksmediaan).

Volg nr.	Parameter	Eenheid	Start reeks	Eind reeks	#mw	Tijdseenh	#tw	Toets	Jaarhelling	Trend	Keuze start	Keuze eind
1	Debiet	m ³ /u	1-1-2016	31-3-2022	2282	Vier weken	82	LRa	-3,661	Geen	1-1-2018	
2	CZV	mg/l	1-1-2016	31-3-2022	2203	Vier weken	82	LRsa	3,481	Geen		
3	CZV	kg/d	1-1-2016	31-3-2022	2203	Vier weken	82	LRsa	-7,734	Geen		
4	Kjeldahl-N	kg/d	1-1-2016	31-3-2022	2282	Twee maanden	38	MK	1,516	Geen		
5	Chloride	mg/l	1-1-2016	31-3-2022	2282	Vier weken	82	LRsa	-12,891	Geen		
6	Chloride	kg/d	1-1-2016	31-3-2022	2282	Vier weken	82	LRsa	-137,126	Geen		
7	IE	-	1-1-2016	31-5-2021	1978	Maand	65	LRsa	180,972	0,6%		
8	Calcium	mg/l	3-1-2016	29-3-2022	986	Vier weken	82	MKsa	-2,200	-3,5%	1-1-2018	
9	Calcium	kg/d	3-1-2016	29-3-2022	986	Twee maanden	38	MKsa	-26,741	-4,6%	1-1-2018	
10	I/IE	l/-	1-1-2016	31-5-2021	1978	Kwartaal	22	MK	-12,383	Geen		31-12-2018
11	Fluoride	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	75	Maand	75	LR	0,032	Geen		

Wordt vervolgd op volgende pagina

Volg nr.	Parameter	Eenheid	Start reeks	Eind reeks	#mw	Tijdseenh	#tw	Toets	Jaar-helling	Trend	Keuze start	Keuze eind
12	Cyanide	kg/d	7-2-2016	6-1-2022	37	Twee maanden	37	MK	-0,0003	Geen		
13	Fenol	kg/d	3-1-2016	5-12-2021	74	Maand	72	MK	-0,087	-10,8%	1-1-2018	
14	Benzeen	kg/d	1-1-2016	31-3-2022	2282	Vier weken	82	MK	-0,271	-22,8%	1-1-2018	
15	Ethylbenzeen	kg/d	1-1-2016	31-3-2022	2282	Vier weken	82	LRsa	-0,171	-15,7%	1-1-2018	
16	Tolueen	kg/d	1-1-2016	31-3-2022	2282	Vier weken	82	MKs	-0,023	-12,7%	1-1-2018	
17	Styreen	kg/d	1-1-2016	31-3-2022	2282	Kwartaal	25	MK	0,004	Geen	1-6-2019	31-12-2021
18	Xyleen	kg/d	1-1-2016	31-12-2021	2192	Maand	72	MKs	-0,005	-20,7%	1-1-2018	
19	Rest-MAK	kg/d	1-1-2016	31-5-2021	1978	Vier weken	71	LRsa	-0,320	-22,1%	1-1-2018	
20	Naftaleen	kg/d	1-1-2016	31-3-2022	2282	Maand	75	MKs	-0,005	-11,7%	1-1-2018	
21	Cadmium	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	75	Maand	75	MK	-0,001	-10,9%	1-1-2018	
22	Lood	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	72	Maand	72	MK	0,0004	Geen		
23	Koper	µg/l	3-1-2016	6-3-2022	74	Maand	74	MKsa	-0,708	-5,9%	1-1-2018	
24	Koper	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	74	Maand	74	MKs	-0,005	-4,6%	1-1-2018	
25	Zilver	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	70	Maand	70	MKs	0,0001	Geen		
26	Nikkel	µg/l	3-1-2016	6-3-2022	74	Maand	74	MK	-0,393	Geen		
27	Nikkel	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	74	Maand	74	MK	-0,003	Geen		
28	Chroom	µg/l	3-1-2016	6-3-2022	74	Maand	74	MK	-0,842	-7,7%	1-1-2018	
29	Chroom	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	74	Maand	74	MKs	-0,009	-8,9%	1-1-2018	
30	Arseen	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	72	Maand	72	MK	0,0001	Geen		
31	Titanium	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	71	Maand	71	LRs	-0,025	Geen		
32	Vanadium	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	71	Maand	71	MKsa	-0,006	-16,4%	1-1-2018	
33	Zink	µg/l	3-1-2016	6-3-2022	72	Maand	72	MKs	2,000	Geen		
34	Zink	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	72	Maand	72	MK	0,023	Geen		
35	Kwik	g/d	3-1-2016	27-3-2022	324	Kwartaal	25	MK	-0,349	-18,0%	1-10-2019	
38	VOX	kg/d	3-7-2017	7-3-2022	56	Maand	56	LR	0,033	Geen		
39	AOX	µg/l	3-1-2016	6-3-2022	75	Twee maanden	38	MK	-7,941	Geen		
40	AOX	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	75	Kwartaal	25	LR	-0,008	Geen		
41	NO2-N	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	75	Twee maanden	38	MK	-0,091	Geen		
42	NO3-N	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	75	Maand	75	MKs	0,879	Geen		
43	N-totaal	mg/l	3-1-2016	6-3-2022	75	Twee maanden	38	MK	0,211	Geen		
44	N-totaal	kg/d	3-1-2016	6-3-2022	75	Maand	75	MK	4,255	Geen		
45	Fosfor-P	mg/l	3-1-2016	2-5-2021	65	Maand	65	LRs	-0,037	Geen		
46	Fosfor-P	kg/d	3-1-2016	2-5-2021	65	Maand	65	LRs	-0,721	Geen		
47	MinOlie	kg/d	6-1-2016	2-3-2022	75	Maand	75	MK	-0,047	Geen		
48	ACN	kg/d	6-3-2016	30-5-2021	386	Vier weken	69	MK	-0,160	-3,3%	1-9-2019	
49	Fl-Anteen	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Vier weken	71	MKs	0,00001	Geen		
50	B B Fanten	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Kwartaal	22	LR	0,00011	98%	1-7-2019	
51	B K Fanten	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Twee maanden	33	LRa	0,00014	284%	1-7-2019	
52	B A Pyreen	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Maand	65	MKsa	0,00010	175%	1-7-2019	
53	B Ghi Pery	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Maand	65	MKsa	0,00010	185%	1-7-2019	
54	I 123Cd Pe	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Vier weken	71	MK	0,00000	5,8%	1-7-2019	
55	Acenaftyle	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Vier weken	71	MK	0,00008	Geen	1-7-2019	
56	Acenaftene	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Vier weken	71	MK	0,00011	Geen	1-7-2019	
57	Fluorene	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Vier weken	71	MKs	-0,00051	Geen		
58	Phenantren	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Maand	65	MK	-0,00049	-13,1%	1-1-2019	
59	Antracene	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Twee maanden	33	LRa	-0,00005	Geen		
60	Pyrene	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Twee maanden	33	LRa	-0,00003	Geen		
61	B A Anth	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Kwartaal	22	LR	0,00031	190%	1-7-2019	
62	Chrysene	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Vier weken	71	MKsa	0,00028	517%	1-7-2019	
63	Db Ah Anth	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Twee maanden	33	LRa	0,00039	774%	1-7-2019	
64	Rest-Pak	kg/d	3-1-2016	23-5-2021	282	Vier weken	71	LRsa	-0,00023	Geen		
72	Sulfaat	mg/l	6-3-2016	3-1-2021	75	Maand	59	LR	37,683	Geen		
73	Sulfaat	kg/d	6-3-2016	3-1-2021	75	Maand	59	LRs	143,759	Geen		

Toelichting

#mw: aantal meetwaarden van de oorspronkelijke meetreeks in de periode vermeld in de tabel (Start t/m Eind).

Tijdseenh: de tijdseenheid van de reeks na voorbereiding. De minimale tijdseenheid voor de toegepaste trendanalyse is vier weken. Voor elk tijdsinterval wordt uitgegaan van de mediaan van de metingen binnen dat interval.

#tw: het aantal tijdreekswaarden van de reeks na voorbereiding.

Toets: de toegepaste statistische toets, met als hoofdklassen LR, die is gebaseerd op lineaire regressie en MK, de (verdelingsvrije) Mann-Kendall-toets. Van beide zijn ook aanpassingen beschikbaar, die kunnen verdisconteren voor bijzondere kenmerken van de tijdreeks, namelijk seizoentaliteit (aangeduid met s), autocorrelatie (aangeduid met a) en een combinatie van beide (sa).

Jaarhelling: de geschatte verandering per jaar (eenheid/jaar).

Trend: geeft aan of er al of niet een statistisch significante trend is geconstateerd, bij een gehanteerd tweezijdig significantieniveau van 5%. Als er sprake is van statistisch significante trend is de ratio van de trendhelling en de mediaan van de tijdreeks vermeld, op te vatten als de relatieve verandering per jaar (groen bij daling, oranje bij stijging).

Keuze start: Start van de meetreeks die is gebruikt voor het afleiden van lozingseis(en). In de meeste gevallen is deze keuze gebaseerd op het bij deze trendanalyse detecteren van een statistisch significante trend. In enkele gevallen is deze gebaseerd op visuele beoordeling van de meetreeks.

Keuze eind: Eind van de meetreeks die is gebruikt voor het afleiden van een lozingseis. Deze keus is gebaseerd op visuele beoordeling van de meetreeks.

Uit deze trendanalyse blijkt dat er in de periode vanaf 2016 voor 27 van de 64 reeksen sprake is van een statistisch significante trend, waarvan 18 dalende trends en 9 stijgende trends. Voor 37 van de reeksen is er geen statistisch significante trend gedetecteerd.

We concluderen dat er voor de 27 reeksen met statistisch significante trend in de periode vanaf 2016 een verandering van het lozingsproces is opgetreden. De meetgegevens van het begin van de periode zijn dan niet meer representatief te achten voor het huidige lozingsproces. Het is daarom te rechtvaardigen hun lozingseisen af te leiden met meetgegevens van een recentere periode en niet die van de gehele periode vanaf 2016.

4 Toegepaste methoden voor afleiden lozingseisen

In dit hoofdstuk worden de methoden toegelicht waarmee de lozingseisen zijn afgeleid aan de hand van historische meetreeksen van de betreffende parameters. De methoden vermeld in § 4.1 t/m § 4.3 en in § 4.5 zijn conform het landelijk beleid, zoals beschreven in [NBW, 2005]. De in § 4.4 beschreven methode om de lozingseis voor een jaarvracht af te leiden is nieuw en betreft een verbetering ten opzichte van een eerder ontwikkelde vuistregel.

4.1 Statistische tolerantielimiet als lozingseis

In 2003 zijn op verzoek van de toenmalige RIZA/CIW-4 projectgroep Lozingseisen WVO-vergunningen en aanbevelingen opgesteld voor eenduidige, zo mogelijk uniforme, handhaafbare en naleefbare lozingseisen in WVO-vergunningvoorschriften [RIZA/CIW-4, 2003]. Een belangrijke aanbeveling was om de tolerantielimiet als lozingseis te hanteren, aangezien deze daarvoor goed geschikt is. Het is namelijk de grens waarvan we met een bepaalde betrouwbaarheid mogen verwachten dat die hooguit door een bepaald percentage nieuwe meetwaarden (of gemiddelden van nieuwe meetwaarden, of jaarsommen van nieuwe meetwaarden) wordt overschreden, als het lozingsproces niet verandert. Een dergelijke lozingseis, die rekening houdt met de kenmerken van de lozing onder de gebruikelijke, beheerste procesvoering, is naleefbaar door het betreffende bedrijf als het die procesvoering handhaaft of verbetert.

Deze uitgangspunten zijn kort daarna vastgelegd in het document Lozingseisen WVO-vergunningen van het Nationaal Bestuursakkoord Water [NBW, 2005] en maken daarmee deel uit van het landelijk beleid.

Deze aanbeveling is ook toegepast bij de ontwikkeling van ons bij [NBW, 2005] behorende programma Lozingseis-assistent [RIZA/CIW-4, 2019]. Daarmee kan op basis van een meetreeks van een lozingsproces op empirische wijze een lozingseis worden afgeleid als de tolerantielimiet $_{(\gamma;1-\alpha)}$ van het betreffende proces, die wordt gekenmerkt door de volgende twee percentages:

1. het **percentiel**, zijnde het percentage van alle nieuwe waarden dat de limiet *minstens* beoogt te begrenzen. Dit geven we aan als $100\% \cdot \gamma$, waarbij $0 < \gamma < 1$ en wordt ook wel aangeduid als de dekkingsgraad. De limiet zal dan dus door *hoogstens* $100\% \cdot (1-\gamma)$ van alle nieuwe waarden worden overschreden;
2. de **betrouwbaarheid**, oftewel de mate van aannemelijkheid dat de limiet ook daadwerkelijk minstens de beoogde fractie van alle nieuwe waarden zal begrenzen. Dit geven we aan als $100\% \cdot (1-\alpha)$, met $0 < \alpha < 1$. Hierbij is α het door ons geaccepteerde risico dat de tolerantielimiet door meer dan $100\% \cdot (1-\gamma)$ van alle nieuwe waarden wordt overschreden, zónder dat er sprake is van een verandering van het lozingsproces. De onzekerheden ten gevolge van bemonsterings- en analysefouten en de steekproeffout zijn in dit betrouwbaarheidsinterval verdisconteerd.

De tolerantielimiet $_{(\gamma;1-\alpha)}$, kunnen we dus zien als de bovengrens van het $100\% \cdot (1-\alpha)$ -betrouwbaarheidsinterval van het geschatte $100 \cdot \gamma$ -percentiel van een kansverdeling.

In Lozingseis-assistent wordt een lozingseis doorgaans afgeleid als de tolerantielimiet $_{(99,9\% ; 95\%)}$.

De lozingseis kan dan met 95% betrouwbaarheid worden opgevat als de waarde die met een kans van slechts 0,1% zal worden overschreden bij de gebruikelijke, beheerste procesvoering. Dit betekent dat bij dagelijks meten gemiddeld slechts eens in de drie jaar een overschrijding van de lozingseis zal plaatsvinden bij de gebruikelijke, beheerste procesvoering. Deze kans is dermate verwaarloosbaar, dat overschrijdingen van de lozingseis met grote zekerheid gezien kunnen worden als indicaties van een verandering van het lozingsproces. Een overschrijding kan dan met 95% betrouwbaarheid worden opgevat als een signaal dat er geen sprake meer is van de gebruikelijke, beheerste procesvoering.

Met Lozingseis-assistent kan de lozingseis ook worden afgeleid als de tolerantielimiet_(99% ; 95%), die met 95% betrouwbaarheid kan worden opgevat als de waarde die met een kans van slechts 1% zal worden overschreden bij de gebruikelijke, beheerste procesvoering. In deze studie is voor elke laagfrequente meetreeks (met 12 of minder metingen per jaar) tevens deze tolerantielimiet_(99% ; 95%) als lozingseis afgeleid. Er kan worden aangenomen dat bij maandelijks meten gemiddeld slechts eens in de 8,3 jaar een overschrijding van deze lozingseis zal plaatsvinden bij de gebruikelijke, beheerste procesvoering.

Door bij de handhaving na te gaan of nieuwe waarden boven de tolerantielimiet liggen, kan dus worden nagegaan of er een verandering in het lozingsproces is opgetreden. De tolerantielimiet is daarmee een geschikt kengetal om als een naleefbare lozingseis te dienen.

4.2 Lozingseis voor meetwaarden

Voor het afleiden van een lozingseis voor meetwaarden hebben we in deze studie onderscheid gemaakt tussen de volgende twee situaties:

- (1) de meetwaarden volgen – al dan niet na wiskundige transformatie – een normale kansverdeling – zie daarvoor § 4.2.1;
- (2) de meetwaarden volgen geen normale kansverdeling en het lukt niet deze te transformeren naar een normale kansverdeling – zie daarvoor § 4.2.2.

4.2.1 Meetwaarden volgen normale kansverdeling, al dan niet na transformatie

Als de meetwaarden – al dan niet na wiskundige transformatie – een normale kansverdeling volgen, hangt de methode om de lozingseis af te leiden af van het al of niet optreden van autocorrelatie in de meetreeks, zoals hieronder toegelicht.

Afleiden lozingseis meetwaarde bij normale kansverdeling, zonder autocorrelatie

Als we er van uit mogen gaan dat de (eventueel getransformeerde) meetwaarden afkomstig zijn uit een normale kansverdeling en we geen rekening hoeven te houden met autocorrelatie, dan berekenen we de lozingseis met Lozingseis-assistent als de tolerantielimiet_(100%-γ, 95%) van toekomstige (eventueel getransformeerde) meetwaarden. Deze volgt uit [Natrella, 1963]:

$$TL_{(100\%-\gamma, 95\%)} = \bar{x} + \frac{z_{(\gamma)} + \sqrt{\left(z_{(\gamma)}^2 - \left(1 - \frac{z_{(0,95)}^2}{2 \cdot (n-1)}\right) \cdot \left(z_{(\gamma)}^2 - \frac{z_{(0,95)}^2}{n} \right) \right)}}{\left(1 - \frac{z_{(0,95)}^2}{2 \cdot (n-1)}\right)} \cdot s$$

met \bar{x} en s de schattingen van het gemiddelde en de standaardafwijking van de kansverdeling waar de (eventueel getransformeerde) meetwaarden uit afkomstig zijn, n het aantal meetwaarden

waarop die schattingen zijn gebaseerd, $z_{(\gamma)}$ het $100 \cdot \gamma$ -percentiel van de standaardnormale verdeling (standaard is dit het 99,9-percentiel en anders het 99-percentiel) en $z_{(0,95)}$ het 95-percentiel van de standaardnormale verdeling. De op deze wijze berekende tolerantielimiet is een gesloten lozingseis, dus met een verwaarloosbare (of minieme) overschrijdingskans.

Afleiden lozingseis meetwaarde bij normale kansverdeling, mét autocorrelatie

Als we er van uit mogen gaan dat de (eventueel getransformeerde) meetwaarden afkomstig zijn uit een normale kansverdeling en er sprake is van autocorrelatie, dan berekenen we de lozingseis met Lozingseis-assistent nog steeds als de tolerantielimiet_(100%·γ, 95%) van toekomstige (eventueel getransformeerde) meetwaarden zoals boven aangegeven, zij het nu met s vervangen door s^* , de voor de autocorrelatie gecorrigeerde schatting van de standaardafwijking van de kansverdeling, volgens:

$$s^* = \sqrt{\frac{s^2}{1 - \frac{2}{n \cdot n - 1} \cdot \sum_{l=1}^{n-1} ((n-l) \cdot \hat{\rho}_l)}}$$

met $\hat{\rho}_l$ de geschatte autocorrelatiecoëfficiënt voor tijdsinterval l . Als alle autocorrelatiecoëfficiënten nul zijn, reduceert s^* weer tot s . Als de autocorrelatiecoëfficiënten positief zijn is s^* groter dan s . Een positieve autocorrelatie leidt dus tot een hogere tolerantielimiet.

De op deze wijze berekende tolerantielimiet is een gesloten lozingseis, dus met een verwaarloosbare (of minieme) overschrijdingskans.

Als de autocorrelatie relevant blijkt tot voorbij een tijdsinterval van $n/4$ (n is het aantal meetwaarden), door een slechts langzaam uitdempende autocorrelatie, dan zal Lozingseis-assistent aangeven dat de lozingseis niet berekend kan worden. Er kunnen dan namelijk grote fouten ontstaan bij het schatten van de autocorrelatiecoëfficiënten. In feite is de meetreeks dan té kort ten opzichte van de daarin voorkomende grootschalige structuur.

4.2.2 Meetwaarden volgen geen normale kansverdeling, ook niet na transformatie

Als er duidelijk geen sprake is van een normale kansverdeling van de meetwaarden en het ook niet lukt om met transformeren een normale kansverdeling te bewerkstelligen, moet een andere aanpak worden gekozen. De methode om de lozingseis af te leiden hangt dan af van het al of niet optreden van autocorrelatie in de meetreeks, zoals hieronder toegelicht.

Afleiden lozingseis meetwaarde bij niet-normale kansverdeling, zonder autocorrelatie

Als we er niet van uit mogen gaan dat de (eventueel getransformeerde) meetwaarden afkomstig zijn uit een normale kansverdeling, we geen rekening hoeven te houden met autocorrelatie en er voldoende meetwaarden beschikbaar zijn (zie onder), dan berekent Lozingseis-assistent de lozingseis als de tolerantielimiet_(100%·γ, 95%) van toekomstige meetwaarden. De berekening volgt uit [Gilbert, 1987]:

$$TL_{(100\% \cdot \gamma, 95\%)} = x_{[u]} \quad \text{en} \quad u = \gamma \cdot (n + 1) + z_{(0,95)} \cdot \sqrt{n \cdot \gamma \cdot (1 - \gamma)}$$

met $x_{[u]}$ de meetwaarde die zich na rangschikking van klein naar groot op de u^e -positie bevindt (als u geen geheel getal is wordt lineair geïnterpoleerd tussen de naastliggende meetwaarden), n het aantal meetwaarden en $z_{(0,95)}$ het 95-percentiel van de standaardnormale verdeling. De op deze wijze berekende tolerantielimiet is alleen dán een gesloten lozingseis, dus met een verwaarloosbare overschrijdingskans, als er voldoende meetwaarden zijn. Bij de standaardoverschrijdingskans van 0,1% ($\gamma = 0,999$) is er echter pas sprake van voldoende meetwaarden bij $n > 3.000$. Daarom

zullen er meestal onvoldoende meetwaarden beschikbaar zijn, zodat het dan niet mogelijk is de tolerantielimiet_(99,9%, 95%) te schatten. De reden is dat de berekende u dan groter is dan n . In een dergelijk geval wordt de maximale meetwaarde ($x_{[n]}$) gehanteerd als tolerantielimiet en daarmee als lozingseis, volgens:

$$TL_{(100\% \cdot \gamma, 95\%)} = x_{[n]}$$

Dit betreft echter een open lozingseis, met een overschrijdingskans van $100\% \cdot (1-\gamma)$, die niet meer verwaarloosbaar is, aangezien $\gamma < 0,999$. De bij een betrouwbaarheid van 95% horende dekkinggraad (γ) wordt hierbij door Lozingseis-assistent vastgesteld aan de hand van de volgende relatie [Montgomery, 1991]:

$$\ln(\gamma) = \frac{\ln(0,05)}{n}$$

Afleiden lozingseis meetwaarde bij niet-normale kansverdeling, met autocorrelatie

Als we níet uit kunnen gaan van een normale kansverdeling - ook niet na transformatie van de meetwaarden - en er sprake is van autocorrelatie, dan wordt een tolerantielimiet van toekomstige meetwaarden nog steeds met Lozingseis-assistent berekend zoals hierboven beschreven, zij het dat ditmaal niet wordt uitgegaan van het aantal beschikbare meetwaarden (n), maar van het aantal *onafhankelijke* meetwaarden. Het aantal onafhankelijke meetwaarden (n^*) is een functie van het aantal beschikbare meetwaarden (n) en van de autocorrelatiestructuur van de meetreeks, volgens [Bayley and Hammersley, 1946]:

$$n^* = \left(\frac{1}{n} + \frac{2}{n^2} \cdot \sum_{l=1}^{n-1} ((n-l) \cdot \hat{\rho}_l) \right)^{-1}$$

met $\hat{\rho}_l$ de geschatte autocorrelatiecoëfficiënt voor tijdsinterval l . Als alle autocorrelatiecoëfficiënten nul zijn, is n^* gelijk aan n . Maar als de autocorrelatiecoëfficiënten positief zijn is n^* kleiner dan n . Het betreft een open lozingseis, met een overschrijdingskans van $100\% \cdot (1-\gamma)$.

Behalve open lozingseis tevens afleiden van een gesloten lozingseis

Met de hierboven beschreven methoden kan bij niet-normaliteit door Lozingseis-assistent alleen een open lozingseis worden afgeleid, dat wil zeggen een lozingseis met een niet-verwaarloosbare overschrijdingskans ($> 0,1\%$). Maar een open lozingseis vergt bij de handhaving veel meer aandacht, aangezien die met een bepaalde frequentie overschreden mag worden. Daarom zullen we in een dergelijk geval op verzoek van het waterschap naast de open lozingseis ook een maximum-eis (dus een gesloten lozingseis) afleiden. De handhaving kan dan in principe volstaan er op toe te zien dat die maximum-eis niet wordt overschreden. Indien gewenst kan er aanvullend ook nog op worden toegezien dat procentueel gezien niet meer meetwaarden de open lozingseis overschrijden, dan te verantwoorden volgens de daarvoor geldende overschrijdingskans.

De door ons gehanteerde methode om bij een niet-normale kansverdeling toch een gesloten lozingseis af te leiden is gebaseerd op een door SNC aangedragen model van het lozingsproces dat bestaat uit twee deelprocessen [SNC, 2006]:

- i. een doorgaans optredend vrijwel ongestoord proces, dat meetwaarden oplevert die min of meer symmetrisch fluctueren rond een bepaald gemiddelde en
- ii. een af en toe optredend proces van onregelmatige verstoringen, dat leidt tot naar boven uitschietende meetwaarden (de 'extra hoge waarden').

Een dergelijk proces zal een meetreeks leveren met een groot aantal meetwaarden die min of meer symmetrisch fluctueren rond een bepaald gemiddelde en ook een aantal extra hoge waarden, die alle echter nog wel representatief zijn te achten voor de te vergunnen lozingssituatie. De maximum-eis volgt dan bij minstens vijf extra hoge waarden uit [2008]:

$$LE_{\max} = \bar{x}^+ + 3,09 \cdot s^+$$

waarin LE_{\max} de maximum-eis, \bar{x}^+ respectievelijk s^+ het gemiddelde respectievelijk de standaardafwijking van de extra hoge waarden en 3,09 de waarde van de standaardnormale kansverdeling met een eenzijdige onderschrijdingskans van 99,9%. Een extra hoge waarde is een meetwaarde die groter is dan $\bar{x} + 2 \cdot s$, met \bar{x} respectievelijk s het gemiddelde respectievelijk de standaardafwijking van de meetwaarden.

In de volgende probleemgevallen wordt de maximum-eis gesteld op 1,1 maal de open lozingseis:

- als een maximum-eis die is afgeleid met bovenstaande methode lager uitkomt dan de open lozingseis;
- als de meetreeks niet meer dan vijf extra hoge waarden bevat en er blijkbaar sprake is van één of meer singuliere uitschieters.

De handhaving dient er op toe te zien dat:

1. de maximum-eis niet wordt overschreden en
2. er procentueel gezien niet meer meetwaarden de open lozingseis overschrijden, dan te verantwoorden volgens de bij de open lozingseis vermelde overschrijdingskans.

4.3 Lozingseis voor 10-puntsgemiddelde

Voor het formuleren van een lozingseis voor het gemiddelde van tien opeenvolgende meetwaarden - kort aangeduid als het 10-puntsgemiddelde - onderscheiden we in deze studie de volgende twee situaties:

- (1) de meetwaarden volgen een normale kansverdeling;
- (2) de meetwaarden volgen geen normale kansverdeling.

4.3.1 Meetwaarden volgen normale kansverdeling

Afleiden lozingseis 10-puntsgemiddelde bij normale kansverdeling, zonder autocorrelatie

Als de meetwaarden afkomstig zijn uit een normale kansverdeling en bij het opgegeven meetinterval geen autocorrelatie vertonen, dan berekent Lozingseis-assistent de lozingseis voor het 10-puntsgemiddelde als de tolerantielimiet $_{(100\%-\gamma, 95\%)}$ van toekomstige gemiddelden van 10 opeenvolgende meetwaarden, volgens:

$$TL_{(100\%-\gamma, 95\%)} = \bar{x} + \frac{z_{(\gamma)} + \sqrt{\left(z_{(\gamma)}^2 - \left(1 - \frac{z_{(0,95)}^2}{2 \cdot (n-1)}\right) \cdot \left(z_{(\gamma)}^2 - \frac{z_{(0,95)}^2}{n} \right) \right)}{\left(1 - \frac{z_{(0,95)}^2}{2 \cdot (n-1)}\right)} \cdot \frac{s}{\sqrt{10}}$$

met \bar{x} en s de schattingen van het gemiddelde en de standaardafwijking van de kansverdeling waar de meetwaarden uit afkomstig zijn, n het aantal meetwaarden waarop die schattingen zijn gebaseerd, $z_{(\gamma)}$ het $100-\gamma$ -percentiel van de standaardnormale verdeling (standaard is dit het 99,9-

percentiel en anders het 99-percentiel) en $z_{(0,95)}$ het 95-percentiel van de standaardnormale verdeling.

De op deze wijze berekende tolerantielimiet is een gesloten lozingseis, dus met een verwaarloosbare (of minieme) overschrijdingskans.

Let op dat deze lozingseis alleen geldt voor 10-puntsgemiddelden bij het opgegeven, of een groter meetinterval!

Afleiden lozingseis 10-puntsgemiddelde bij normale kansverdeling, mét autocorrelatie

Als de meetwaarden bij het opgegeven meetinterval wél autocorrelatie vertonen, dan berekent Lozingseis-assistent de lozingseis voor het 10-puntsgemiddelde als de tolerantielimiet $_{(100\%-\gamma, 95\%)}$ van toekomstige gemiddelden van 10 opeenvolgende meetwaarden, volgens:

$$TL_{(100\%-\gamma, 95\%)} = \bar{x} + \frac{z_{(\gamma)} + \sqrt{\left(z_{(\gamma)}^2 - \left(1 - \frac{z_{(0,95)}^2}{2 \cdot (n-1)}\right) \cdot \left(z_{(\gamma)}^2 - \frac{z_{(0,95)}^2}{n}\right)\right)}{\left(1 - \frac{z_{(0,95)}^2}{2 \cdot (n-1)}\right)} \cdot \sqrt{\frac{s^2}{10 \cdot \left(1 - \frac{2}{n \cdot n-1} \cdot \sum_{l=1}^{n-1} ((n-l) \cdot \hat{\rho}_l)\right)}} \cdot \left(1 + \frac{2}{10} \cdot \sum_{l=1}^9 ((10-l) \cdot \hat{\rho}_l)\right)$$

met \bar{x} en s de schattingen van het gemiddelde en de standaardafwijking van de kansverdeling waar de (al dan niet getransformeerde) meetwaarden uit afkomstig zijn, n het aantal meetwaarden waarop die schattingen zijn gebaseerd en $\hat{\rho}_l$ de geschatte autocorrelatiecoëfficiënt voor tijdsinterval l . Als alle autocorrelatiecoëfficiënten nul zijn, reduceert deze formule tot de voorgaande formule.

De op deze wijze berekende tolerantielimiet is een gesloten lozingseis, dus met een verwaarloosbare (of minieme) overschrijdingskans.

Let op dat deze lozingseis alleen geldt voor 10-puntsgemiddelden bij het opgegeven meetinterval. Als de lozingseis wordt gecheckt met een reeks met een groter meetinterval, zal de autocorrelatie minder zijn dan die van de reeks waarmee de lozingseis is afgeleid, of zelfs geheel verdwenen zijn. Het risico op onterecht detecteren van een overschrijding zal in zo'n geval kleiner zijn dan waar de lozingseis op afgestemd is (0,1% of 1%) en daarmee zal het risico op onterecht niet-detecteren van een overschrijding toenemen, zodat er in feite onderscheidend vermogen verloren gaat.

Geen resultaat als autocorrelatielengte groter is dan $n/4$

Als de autocorrelatie relevant blijkt tot voorbij een tijdsinterval van $n/4$ (n is het aantal meetwaarden), door een slechts langzaam uitdempende autocorrelatie, dan zal Lozingseis-assistent aangeven dat de lozingseis niet berekend kan worden. Er kunnen dan namelijk grote fouten ontstaan bij het schatten van de autocorrelatiecoëfficiënten. In feite is de meetreeks dan té kort ten opzichte van de daarin voorkomende grootschalige structuur.

4.3.2 Meetwaarden volgen geen normale kansverdeling

Als de meetwaarden geen normale kansverdeling volgen kan Lozingseis-assistent desgewenst een transformatie van de meetwaarden naar normaliteit toepassen. Als vervolgens door de gebruiker wordt aangegeven dat de getransformeerde meetwaarden afkomstig zijn uit een normale kansverdeling, kan de lozingseis voor het 10-puntsgemiddelde worden berekend met de getransformeerde meetwaarden. De bij de uitvoer gepresenteerde lozingseis is door het programma echter weer teruggetransformeerd naar de meetschaal. In een dergelijk geval dient dus bij de handhaving:

1. eerst een 10-puntsgemiddelde te worden berekend uit de getransformeerde meetwaarden en
2. vervolgens dient dat gemiddelde te worden teruggetransformeerd naar de oorspronkelijke meetschaal, zodat deze kan worden vergeleken met de lozingseis.

Dergelijke lozingseisen voor 10-puntsgemiddelden, die zijn afgeleid via transformatie van meetwaarden en terugtransformatie vergen, zouden de handhaving complex en daarmee foutgevoelig maken. Daarom hebben wij in dit soort gevallen de lozingseis op een alternatieve wijze afgeleid, zoals hieronder beschreven.

Het aantal beschikbare 10-puntsgemiddelden is doorgaans te gering, namelijk hooguit 10% van het aantal meetwaarden in de meetreeks, om empirisch te kunnen vaststellen of ze al dan niet afkomstig zijn uit een normale kansverdeling. Lozingseis-assistent moet daarom afgaan op wat de gebruiker meldt over het al dan niet normaal verdeeld zijn van de meetwaarden. Maar het is zeer wel mogelijk dat gemiddelden, die zijn berekend uit 10 opeenvolgende meetwaarden uit een niet-normale kansverdeling, zelf wél afkomstig zijn uit een normale kansverdeling. Volgens de statistische theorie – in dit geval de Centrale Limietstelling - zal een kansverdeling van gemiddelden namelijk meer naderen tot de normale kansverdeling, naarmate er meer meetwaarden worden gemiddeld, ongeacht de kansverdeling van de meetwaarden. In de gevallen dat wij veronderstelden dat hier sprake van kon zijn, is met de volgende stappen toch nog een lozingseis voor 10-puntsgemiddelden afgeleid, zonder transformatie:

1. herhaal de sessie voor het afleiden van de lozingseis (via 'Herstel status');
2. kies bij 'Normaal verdeeld?' voor een normale kansverdeling van de meetwaarden (ook al is daar dus geen sprake van);
3. geef bij 'Autocorrelatie?' aan of daar al of niet sprake van is;
4. klik op 'Lozingseis' om de lozingseis af te leiden;
5. in de onderste tijdreeksplot is nu wél een lozingseis weergegeven voor gemiddelden van 10 meetwaarden. Check visueel of deze lozingseis past bij de karakteristieken van de weergegeven tijdreeks van gemiddelden;
6. als deze check geen twijfel oproept, neem dan de bij 'Uitvoer' of 'Info' vermelde lozingseis voor gemiddelden van 10 opeenvolgende meetwaarden over. Sla hierbij echter geen acht op de daar vermelde lozingseis voor meetwaarden, aangezien die uitgaat van een normale kansverdeling van de meetwaarden (dat gaat hier immers niet op).

De praktijk heeft geleerd dat deze aanpak vaak toch nog een bruikbare lozingseis op kan leveren voor 10-puntsgemiddelden. Zeker als de meetwaarden niet afkomstig zijn uit een al te scheve kansverdeling, zal dit een vrij robuuste benadering blijken.

In de gevallen dat deze alternatieve aanpak niet werkte, is de lozingseis voor het 10-puntsgemiddelde afgeleid op basis van visuele beoordeling van de reeks van 10-puntsgemiddelden.

4.4 Lozingseis voor jaarvracht

Zoals hierboven beschreven, kunnen met het programma Lozingseis-assistent lozingseisen worden afgeleid voor een enkelvoudige meetwaarde en voor een 10-puntsgemiddelde. Het voorziet echter (nog) niet in het afleiden van een lozingseis voor een jaarvracht, zodat we daarvoor de volgende formulering hebben ontwikkeld.

Afleiden lozingseis jaarvracht bij geen autocorrelatie

Als de vrachtreeks geen autocorrelatie vertoont, dan wordt de lozingseis bepaald als de tolerantielimiet $_{(100\%-\gamma;95\%)}$ van een toekomstige jaarvracht die is geraamd uit k opeenvolgende vrachtwwaarden uit:

$$TL_{(100\%-\gamma;95\%)} = 365 \cdot \left(\bar{x} + \frac{z_{(\gamma)} + \sqrt{\left(z_{(\gamma)}^2 - \left(1 - \frac{z_{(95\%)}^2}{2(n-1)} \right) \left(z_{(\gamma)}^2 - \frac{z_{(95\%)}^2}{n} \right) \right)}{\left(1 - \frac{z_{(95\%)}^2}{2(n-1)} \right)} \cdot \frac{s}{\sqrt{k}} \right)$$

met \bar{x} en s de schattingen van respectievelijk het gemiddelde en de standaardafwijking van de kansverdeling waar de vrachtwwaarden uit afkomstig zijn, n het aantal vrachtwwaarden waarop die schattingen zijn gebaseerd, $z_{(\gamma)}$ het $100-\gamma$ -percentiel van de standaardnormale verdeling (standaard is dit het 99,9-percentiel en anders het 99-percentiel) en $z_{(95\%)}$ het 95-percentiel van de standaardnormale verdeling. Deze formulering borduurt voort op een benaderende uitwerking van [Natrella, 1963].

De op deze wijze berekende tolerantielimiet is een gesloten lozingseis, dus met een vrijwel verwaarloosbare overschrijdingskans, van 0,1%, of 1% (afhankelijk van de ingestelde γ). Let op dat deze lozingseis alleen geldt als alle volgende voorwaarden opgaan:

1. het meetinterval van de historische vrachtreeks waaruit \bar{x} en s zijn geschat is zodanig dat er k vrachtwwaarden per jaar zijn;
2. de aan de lozingseis te toetsen jaarvracht is bepaald met een voortzetting van de historische vrachtreeks waaruit \bar{x} en s zijn geschat en bevat nog steeds k vrachtwwaarden per jaar;
3. de aan de lozingseis te toetsen jaarvracht is bepaald op basis van de k opeenvolgende vrachtwwaarden in een jaar;
4. het gemiddelde van k vrachtwwaarden volgt een normale kansverdeling. In het algemeen kan daar al redelijk van worden uitgegaan voor $k > 30$ à 50.

Afleiden lozingseis jaarvracht bij autocorrelatie

Als de vrachtreeks wél autocorrelatie vertoont, dan moet de standaardfout van het gemiddelde van k vrachtwwaarden – dat is de term s/\sqrt{k} in bovenstaande formule – daarvoor als volgt worden gecorrigeerd:

$$\text{gecorrigeerde } \frac{s}{\sqrt{k}} = \frac{s}{\sqrt{k}} \cdot \sqrt{\frac{1 + \frac{2}{k} \sum_{l=1}^{k-1} ((k-l)\hat{\rho}_l)}{1 - \frac{2}{n(n-1)} \sum_{l=1}^{n-1} ((n-l)\hat{\rho}_l)}}$$

met $\hat{\rho}_l$ de geschatte autocorrelatiecoëfficiënt voor tijdsinterval l en n het aantal vrachtwagenwaarden waarop de schattingen van \bar{x} en s zijn gebaseerd. De teller en noemer achter het grote wortelteken in het rechterlid corrigeren voor twee vertekeningen die ontstaan door de autocorrelatie van de reeks:

- de teller zorgt ervoor dat bij het bepalen van de standaardfout s/\sqrt{k} , k wordt vervangen door het effectief aantal waarden, dat door de autocorrelatie kleiner is dan k [Bayley and Hammersley, 1946; Gilbert 1987] en
- de noemer corrigeert voor het onzuiver schatten van de standaardafwijking [Gilbert, 1987].

Als er autocorrelatie optreedt in een vrachtreeks is deze vrijwel altijd positief en dan leiden beide correcties tot een grotere standaardfout van het gemiddelde. Positieve autocorrelatie leidt daarmee tot een hogere lozingseis.

Als er geen sprake is van autocorrelatie ($\hat{\rho}_l = 0$ voor $l = 1, \dots, n$) is de correctiefactor in bovenstaande formule 1, waardoor de correctie in feite vervalt.

De op deze wijze berekende tolerantielimiet is een gesloten lozingseis, dus met een verwaarloosbare (of minieme) overschrijdingskans.

4.5 Lozingseis voor debietgewogen jaargemiddelde concentratie

De debietgewogen jaargemiddelde concentratie (\bar{c}_{dg}) is als volgt gedefinieerd:

$$\bar{c}_{dg} = \frac{\sum_{i=1}^n q_i c_i}{\sum_{i=1}^n q_i}$$

waarin q_i het gemiddelde debiet op dag i , c_i de gemiddelde concentratie op dag i , i de dagindex en n het aantal in een jaar beschikbare dagen met parallelle metingen van debiet en concentratie (dus gemeten op dezelfde dag).

In deze studie moet een lozingseis van de debietgewogen jaargemiddelde concentratie worden afgeleid voor acht parameters, namelijk CZV, koper, nikkel, chroom, zink, AOX, N-totaal en Fosfor-P.

De lozingseis voor de debietgewogen jaargemiddelde concentratie is in deze studie met Lozingseis-assistent afgeleid aan de hand van de door ons samengestelde tijdreeks van het voortschrijdend jaargemiddelde van de debietgewogen concentratie. Die tijdreeks is op te vatten als de reeks meetwaarden van de debietgewogen jaargemiddelde concentratie. De lozingseis wordt dan met behulp van Lozingseis-assistent berekend als de tolerantielimiet_(100%· γ ; 95%) van dat voortschrijdend jaargemiddelde, waarbij rekening wordt gehouden met de (grote) autocorrelatie van de reeks vanwege het voortschrijdend middelen.

De op deze wijze berekende tolerantielimiet is een gesloten lozingseis, dus met een vrijwel verwaarloosbare overschrijdingskans, van 0,1%, of 1% (afhankelijk van de ingestelde γ).

5 Presentatie afgeleide lozingseisen

Met de in hoofdstuk 4 beschreven formules zijn lozingseisen afgeleid voor concentraties, dagvrachten, jaarvrachten en debietgewogen gemiddelde concentraties van 61 parameters van de lozing, op basis van statistische analyses van 72 meetreeksen van vrachten en/of concentraties van deze parameters.

5.1 Tabel afgeleide lozingseisen

De lozingseisen zijn vermeld in tabel 5.1, evenals informatie over de meetreeks en de bij het afleiden gehanteerde instellingen.

Voor de laagfrequent gemeten reeksen (hoogstens 12 meetwaarden per jaar) is op verzoek van het waterschap zowel een lozingseis afgeleid met een overschrijdingskans van 0,1%, als met een overschrijdingskans van 1%. Deze laatste geeft het waterschap meer mogelijkheden om tijdig een verslechtering van een proces te kunnen detecteren, gezien het grote meetinterval.

Voor acht parameters konden één of meer lozingseisen alleen visueel worden geraamd, doordat de meetreeks slechts beperkte informatie bevatte. Dit betrof de lozingseis voor het 10-puntsgemiddelde van benzeen, ethylbenzeen, toluen, styreen, naftaleen, acetaldehyde en formaldehyde en de lozingseis voor het maximum van een meetwaarde van naftaleen en cumeen.

Voor vier parameters konden één of meer lozingseisen niet worden geraamd, doordat de meetreeks daarvoor té weinig informatie bevatte. Dit betrof de lozingseis voor het maximum van een meetwaarde van acetaldehyde en formaldehyde, de lozingseis voor het 10-puntsgemiddelde van sulfide en cumeen en de lozingseis voor de jaarvracht van sulfide, acetaldehyde en formaldehyde.

Tabel 5.1: De in deze studie afgeleide lozingseisen, evenals informatie over de meetreeks en de instellingen bij het afleiden.

Volg- nr	Parameter en meeteenheid	Kenmerken meetreeks							Lozingseisen								
		Trend?	Periode (mnd/jaar)	Aantal verwij- derd	Meetinterval		Freq. (-/jr)	Auto- correlat. (lags)	LE voor meetwaarde			LE voor 10-puntsgemidd.		LE voor jaarvrucht		LE voor Debgew. jaarg. conc.	
					Praktijk (dag)	Keuze (dag)			0,1%	1%	Max	0,1%	1%	0,1%	1%	0,1%	1%
1	Debiet (m3/u)	Geen	1/18		1	1	365	46	622			509					
2	CZV (mg/l)	Geen	1/16		1	1	365	320								590	
3	CZV (kg/d)	Geen	1/16		1	1	365	130	8.128			6647 [N]		1.965.681			
4	Kjeldahl-N (kg/d)	Geen	1/16	1	1	1	365	108	300			238 [N]		69.025			
5	Chloride (mg/l)	Geen	1/16		1	1	365	109				906 [N]					
6	Chloride (kg/d)	Geen	1/16		1	1	365	158				8.776		2.544.283			
7	IE (-)	1%	1/16		1	1	365	144				52.628					
8	Calcium (mg/l)	-4%	1/18		2-2-3	2	156	43				92 [N]					
9	Calcium (kg/d)	-5%	1/18		2-2-3	2	156	31						255.991			
10	I/IE (I/-)	Geen	1/16-1/19	2	1	1	365	104				449 [N]					
11	Fluoride (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	0				3,6	3,38	1.286	1.213		
12	Cyanide (kg/d)	Geen	1/16	1	56-63	56	6	1				0,038	0,036	16,4	14,8		
13	Fenol (kg/d)	-11%	1/18		28-28-35	28	12	0	2,55	2,14		1,38	1,25	486	443		
14	Benzeen (kg/d)	-23%	1/18	5	1	1	365	20			14,6	5,0 [V]		772			
15	Ethylbenzeen (kg/d)	-16%	1/18	3	1	1	365	107	9,3			4,5 [V]		842			
16	Tolueen (kg/d)	-13%	1/18	1	1	1	365	60	2,34			1,1 [V]		117			
17	Styreen (kg/d)	Geen	6/19-1/22	8	1	1	365	154			0,68	0,62 [V]		87			
18	Xyleen (kg/d)	-21%	1/18		1	1	365	24			0,32	0,13 [N]		21			
19	Rest-MAK (kg/d)	-22%	1/18	1	1	1	365	108	10,2			4,4 [N]		991			
20	Naftaleen (kg/d)	-12%	1/18	1	1	1	365	25			0,52 [V]	0,15 [V]		25,1			
21	Cadmium (kg/d)	-11%	1/18		28-28-35	28	12	0	0,052	0,043		0,025	0,022	8,60	7,58		
22	Lood (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	0	0,057	0,048		0,031	0,028	11,0	10,1		
23	Koper (µg/l)	-6%	1/18		28-28-35	28	12	8								20,3	18,4
24	Koper (kg/d)	-5%	1/18		28-28-35	28	12	0	0,283	0,242		0,167	0,154	59,3	55,0		
25	Zilver (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	0			0,013			2,42	2,29		
26	Nikkel (µg/l)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	10								26	23,3
27	Nikkel (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	8	0,326	0,278		0,233	0,207	83,0	74,1		

Wordt vervolgd op volgende pagina

Volg- nr	Parameter en meeteenheid	Kenmerken meetreeks							Lozingseisen								
		Trend?	Periode (mnd/jaar)	Aantal verwij- derd	Meetinterval		Freq. (-/jr)	Auto- correlat. (lags)	LE voor meetwaarde			LE voor 10-puntsgemidd.		LE voor jaarvrucht		LE voor Debgew. jaarg. conc.	
					Praktijk (dag)	Keuze (dag)			0,1%	1%	Max	0,1%	1%	0,1%	1%	0,1%	1%
28	Chroom (µg/l)	-8%	1/18		28-28-35	28	12	8								20,8	18,4
29	Chroom (kg/d)	-9%	1/18		28-28-35	28	12	0	0,330	0,275		0,175	0,158	61,6	55,8		
30	Arseen (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	1	0,036	0,030		0,021	0,019	7,45	6,73		
31	Titanium (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	0	1,58	1,33		0,882	0,804	312	286		
32	Vanadium (kg/d)	-16%	1/18	1	28-28-35	28	12	0	0,067	0,057		0,039	0,036	13,8	12,8		
33	Zink (µg/l)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	13								102	91,8
34	Zink (kg/d)	Geen	1/16	1	28-28-35	28	12	0	2,38	1,94		1,12	0,98	392	345		
35	Kwik (g/d)	-18%	10/19		7	7	52	2	4,33			2,46		630			
36	EOX (kg/d)		1/16		28-28-35	28	12	0	0,50	0,427		0,30	0,274	105	97,6		
38	VOX (kg/d)	Geen	1/17		28-28-35	28	12	0						236	219		
39	AOX (µg/l)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	10								236	202
40	AOX (kg/d)	Geen	1/16	1	28-28-35	28	12	2	2,99	2,48		1,89	1,64	633	556		
41	NO2-N (kg/d)	Geen	1/16	2	28-28-35	28	12	1				6,1	5,33	2.170	1.916		
42	NO3-N (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	2				23,2	20,2	8.375	7.308		
43	N-totaal (mg/l)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	9								23,6	22,2
44	N-totaal (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	0				222	208	79.212	74.611		
45	Fosfor-P (mg/l)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	10								3,5	3,31
46	Fosfor-P (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	0				36,8	34,0	13.061	12.150		
47	MinOlie (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	0				17,3	15,3	6.043	5.362		
48	ACN (kg/d)	-3%	9/19	2	7	7	52	2	12,7			8,8		2.456			
49	Fl-Anteen (kg/d)	Geen	1/16	1	7	7	52	0						0,524			
50	B B Fanten (kg/d)	98%	7/19	3	7	7	52	0						0,267			
51	B K Fanten (kg/d)	284%	7/19	3	7	7	52	0						0,268			
52	B A Pyreen (kg/d)	175%	7/19	3	7	7	52	0						0,273			
53	B Ghi Pery (kg/d)	185%	7/19	3	7	7	52	0						0,268			
54	I 123Cd Pe (kg/d)	6%	7/19	3	7	7	52	3						0,293			

Wordt vervolgd op volgende pagina

Volg- nr	Parameter en meeteenheid	Kenmerken meetreeks							Lozingseisen								
		Trend?	Periode (mnd/jaar)	Aantal verwij- derd	Meetinterval		Freq. (-/jr)	Auto- correlat. (lags)	LE voor meetwaarde			LE voor 10-puntsgemidd.		LE voor jaarvrucht		LE voor Debgew. jaarg. conc.	
					Praktijk (dag)	Keuze (dag)			0,1%	1%	Max	0,1%	1%	0,1%	1%	0,1%	1%
55	Acenaftyle (kg/d)	Geen	7/19	2	7	7	52	0							0,653		
56	Acenaftene (kg/d)	Geen	7/19		7	7	52	1							1,756		
57	Fluorene (kg/d)	Geen	1/16		7	7	52	8							37		
58	Phenantren (kg/d)	-13%	1/19		7	7	52	3							2,2		
59	Antracene (kg/d)	Geen	1/16	4	7	7	52	17							0,432		
60	Pyrene (kg/d)	Geen	1/16	4	7	7	52	32							0,564		
61	B A Anth (kg/d)	190%	7/19	3	7	7	52	0							0,671		
62	Chrysene (kg/d)	517%	7/19	5	7	7	52	0							1,0		
63	Db Ah Anth (kg/d)	774%	7/19	3	7	7	52	0							0,72		
64	Rest-Pak (kg/d)	Geen	1/16	1	7	7	52	10	0,34			0,18 [N]		49,9			
66	Sulfide (kg/d)		8/20		varieert	geen						[TWI]		[TWI]			
67	Acetaldehyde (kg/d)		7/20		varieert	geen			[TWI]			90 [V]		[TWI]			
68	Formaldehyde (kg/d)		7/20		varieert	geen			[TWI]			13,5 [V]		[TWI]			
69	124 TME-benz (kg/d)		11/19	1	1	1	365	24			0,083	0,04 [N]		8,5			
70	135 TME-benz (kg/d)		1/20-8/21	2	1	1	365	52			0,018	0,012 [N]		3,7			
71	Propylbenzeen (kg/d)		11/19		1	1	365	15	0,014			0,012		3,5			
72	Sulfaat (mg/l)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	1				1.183	1.078				
73	Sulfaat (kg/d)	Geen	1/16		28-28-35	28	12	1				9.988	9.219	3.644.239	3.363.779		
74	Cumeen (kg/d)		1/20	4	1-1-1-2-2	1	260	120			0,99 [V]	[TWI]		94			

Toelichting

0,13 [N]	Afgeleid uitgaande van normaliteit 10-puntsgemiddelde
0,62 [V]	Visueel geraamd, vanwege problematische meetreeks
[TWI]	Meetreeks bevat hiervoor te weinig informatie

6 Aanbeveling voor handhaving

Bij het controleren op naleving van de afgeleide lozingseisen zal de afdeling Handhaving van het waterschap doorgaans gebruik maken van eigen metingen van de geloosde parameters. Mede gezien de kosten van bemonstering- en analysekosten zal dit vaak metingen betreffen met een groter meetinterval dan het meetinterval van de meetreeks van SNC waaruit de lozingseis is afgeleid. Dit kan leiden tot suboptimaal benutten van de controlecapaciteiten die de lozingseisen het waterschap bieden. Het is daarom aan te bevelen om gezamenlijk na te gaan of en hoe dat verlies van efficiëntie kan worden verminderd.

7 Statistische trendanalyse meetreeksen

7.1 Aanpak

Onder het begrip trend verstaan we hier een permanente of semipermanente verandering van het niveau van een tijdreeks over een tijdshorizon van tenminste enkele jaren. Seizoensmatige veranderingen en kortstondige calamiteiten vallen daar dus niet onder.

Om objectief te kunnen vaststellen of een meetreeks een trend vertoont is in deze studie statistische trendanalyse uitgevoerd, met het programma *Trendanalist* [1, 2019]. Statistische trendanalyse omvat per geanalyseerde reeks twee onderdelen, namelijk:

- i. trenddetectie, leidend tot een (objectieve) uitspraak over het al of niet optreden van een statistisch significante trend;
- ii. trendkwantificering, leidend tot een schatting van de grootte van de trend (uitgedrukt als verandering per jaar).

Trendanalist toetst op een monotone trend, dat wil zeggen op een overwegende daling of een overwegende stijging vanaf het startpunt van de reeks, ongeacht of dit in de vorm van een rechte, of kromme verandering is. Er wordt tweezijdig getoetst, dat wil zeggen op een verandering, ongeacht of het een daling of een stijging betreft, waarbij 95% betrouwbaarheid wordt gehanteerd.

Trendanalist is speciaal ontwikkeld voor milieuonderzoek en kan dus ook rekening houden met de specifieke eigenschappen van variabelen van de waterkwaliteit, zoals een niet-normale kansverdeling (al of niet door uitschieters), autocorrelatie, seizoeneffecten, gecensureerde meetwaarden en ontbrekende meetwaarden. Afhankelijk van de eigenschappen van de betreffende tijdreeks handelt het programma de trenddetectietoets en bijbehorende trendschatter die het best aansluiten op die eigenschappen. Daarbij kan het interne expertsysteem kiezen uit zes trenddetectietoetsen en vier trendschatters. Het betreft drie toetsen die gebaseerd zijn op de lineaire regressietoets en drie toetsen die gebaseerd zijn op de Mann-Kendalltoets, het verdelingsvrije equivalent van de lineaire regressietoets. De toetsen kunnen ook rekening houden met seizoeneffecten en/of autocorrelatie.

Bij niet-normaliteit komen verdelingsvrije methoden in aanmerking, aangezien die zelfs bij geringe afwijkingen van normaliteit al superieur zijn aan parametrische methoden en bovendien niet of nauwelijks nadelig worden beïnvloed door uitschieters. De selectieprocedure en de daarop aansluitende trendanalyse zijn zodanig geobjectiveerd, dat ze geheel geautomatiseerd kunnen worden uitgevoerd. Deze flexibiliteit stelt in staat maatwerk uit te voeren en per tijdreeks de best daarop aansluitende trendtoets en trendschatter toe te passen. Dit levert meer onderscheidend vermogen bij het toetsen op trend en een grotere nauwkeurigheid bij het schatten van de trend. Dit zorgt er voor dat de in de meetreeksen aanwezige informatie - die vaak een grote inspanning aan bemonsterings- en analyse heeft gekost - zo goed mogelijk wordt benut.

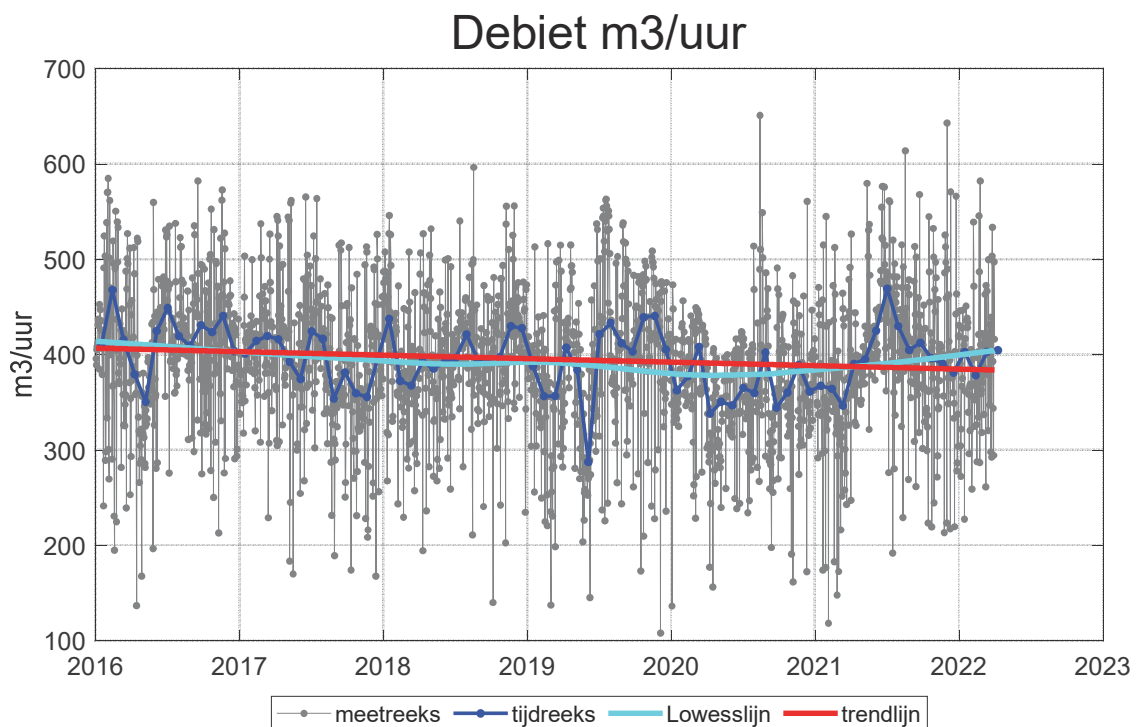
Als een tijdreeks op trend is getoetst met de lineaire regressietoets, dan wordt de trend geschat als de lineaire regressiehelling en als is getoetst met de Mann-Kendalltoets, dan wordt de trend geschat als de Theilhelling [Theil, 1950; Sen, 1968]. Deze laatste is de mediaan van alle individuele

hellingen tussen de afzonderlijke waarden in de tijdreeks en daarmee op te vatten als een verde-
lingsvrije trendschat-ter, die resistent is tegen de invloed van extremen.

In onderstaande figuren zijn voor de beschouwde parameters de trendplots weergegeven. Een
trendplot toont de tijdreeks (donkerblauw), met een constant meetinterval, de LOWESS-lijn (licht-
blauw) en de trendlijn (rood). Meer op de achtergrond (in grijs) zijn tevens de oorspronkelijke
meetreekswaarden weergegeven. Onderaan de plot is het resultaat van de trendtoets vermeld. Als
het geen statistisch significante trend betreft, is bij het oordeel 'Geen trend' vermeld, anders is
daar een oordeel over zijn relatieve grootte vermeld. Die relatieve grootte is bepaald als de ratio
van de geschatte trend per jaar (in eenheden per jaar) en de mediaan van de tijdreeks.

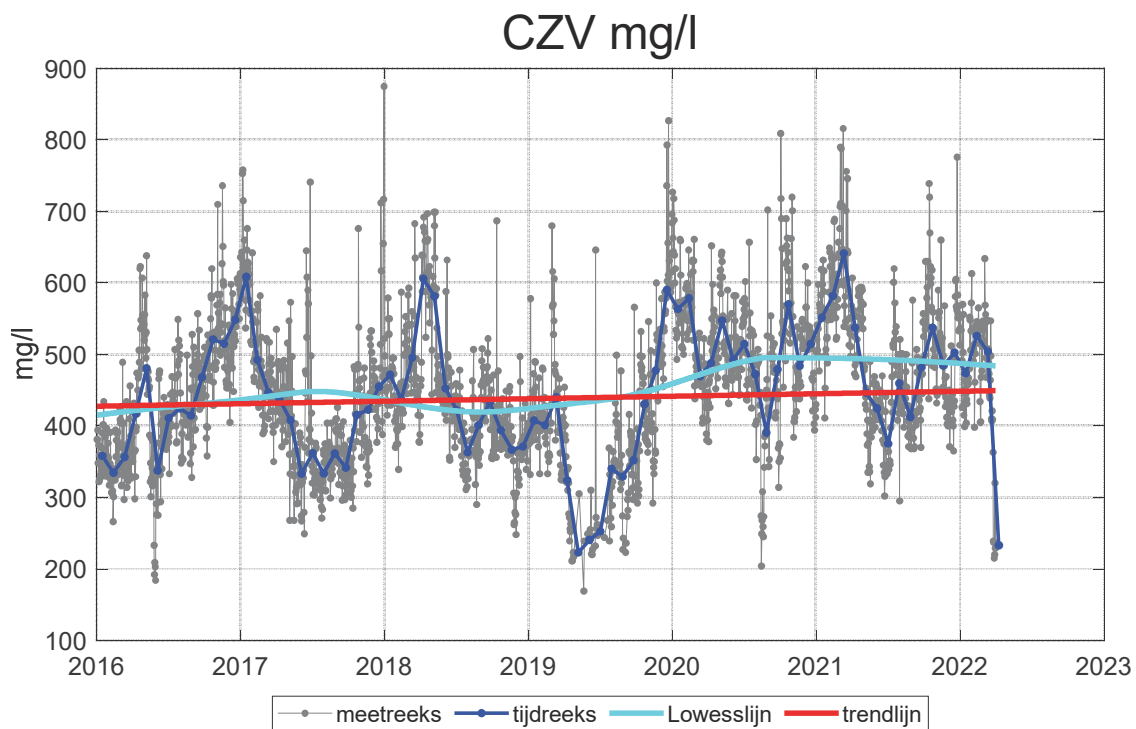
De LOWESS-lijn beschrijft een lokaal gemiddelde van de meetwaarden, op basis van lokale gewo-
gen regressie. Middels een gladheidsfactor is het venster ingesteld dat aan weerskanten van elk
tijdstip bij de modellering wordt betrokken en zo mede de gladheid van de resulterende lijn be-
paalt. Deze factor is standaard op 0,5 gezet, aangezien dat in de praktijk doorgaans de bruikbaarste
LOWESS-lijnen oplevert [Helsel and Hirsch, 1991].

7.1.1 Trendplot Debiet m3/uur



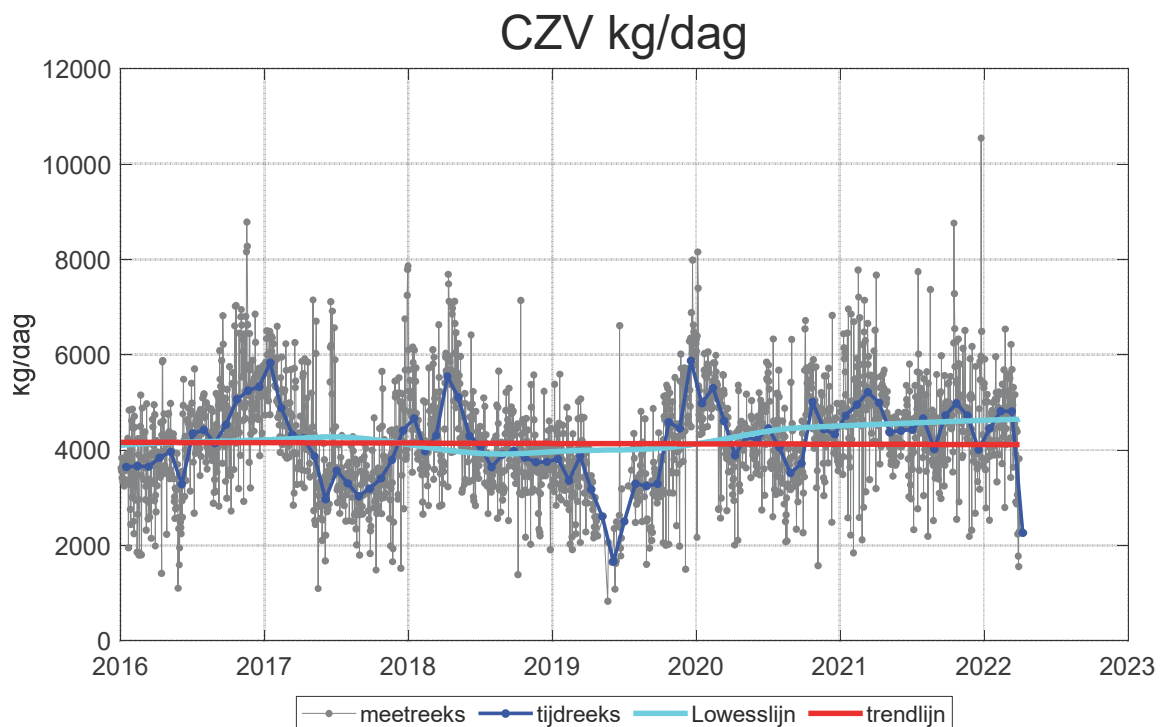
LRA-toets: geen trend. Geschatte trend is -3,66 eenheden per jaar.

7.1.2 Trendplot CZV mg/l



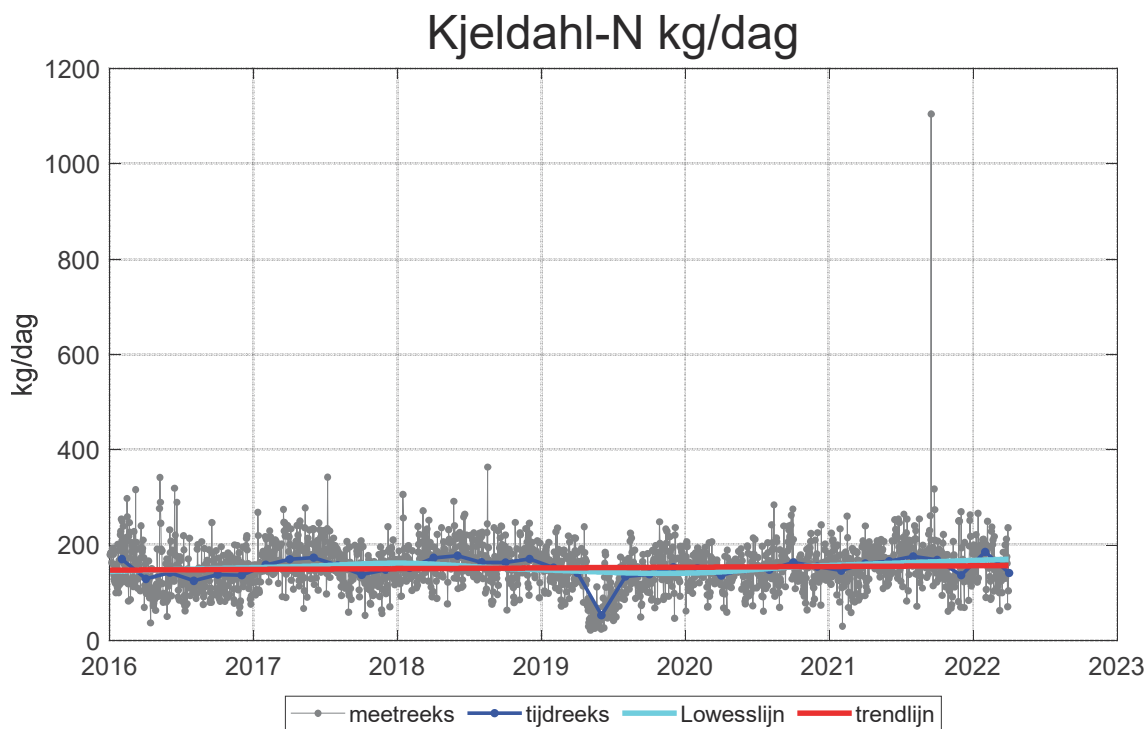
LRsa-toets: geen trend. Geschatte trend is 3,48 eenheden per jaar.

7.1.3 Trendplot CZV kg/dag



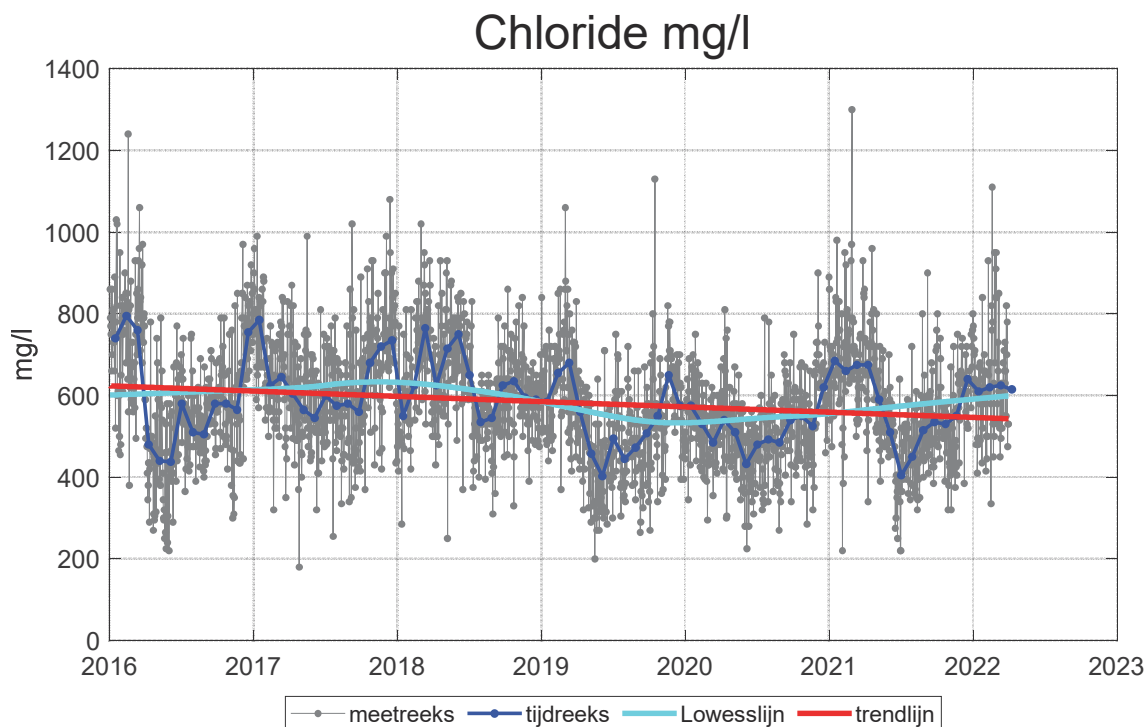
LRsa-toets: geen trend. Geschatte trend is -7,73 eenheden per jaar.

7.1.4 Trendplot Kjeldahl-N kg/dag



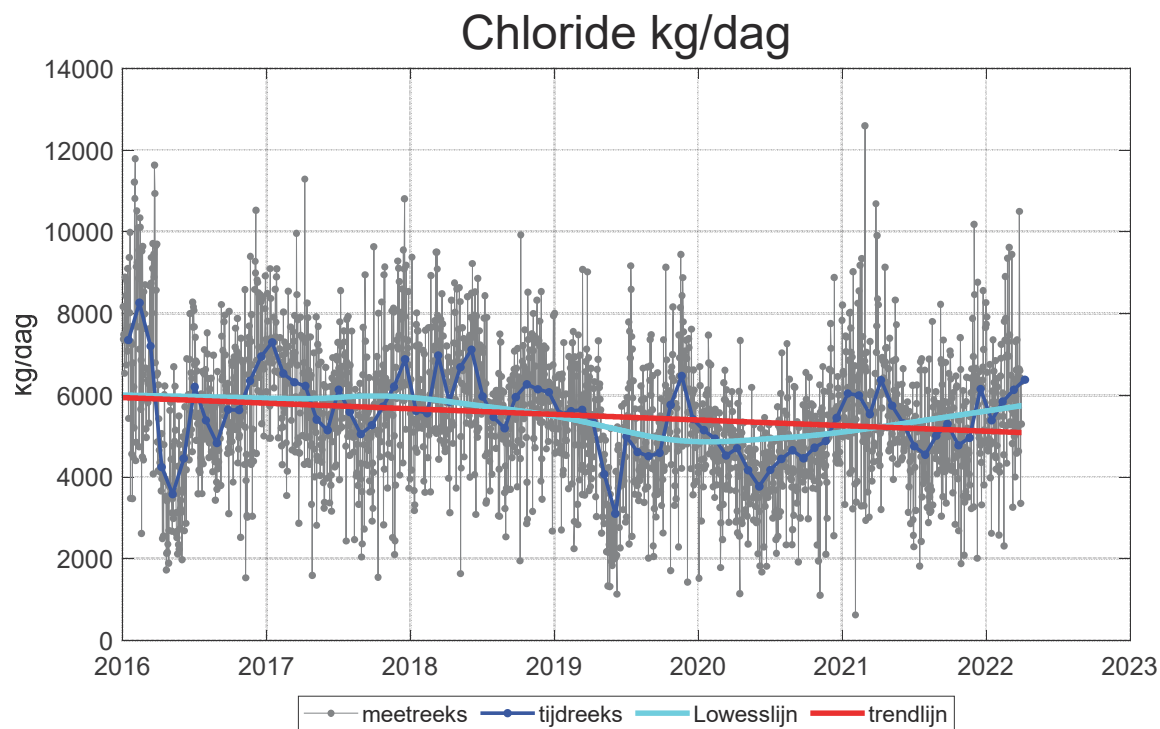
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is 1,52 eenheden per jaar.

7.1.5 Trendplot Chloride mg/l



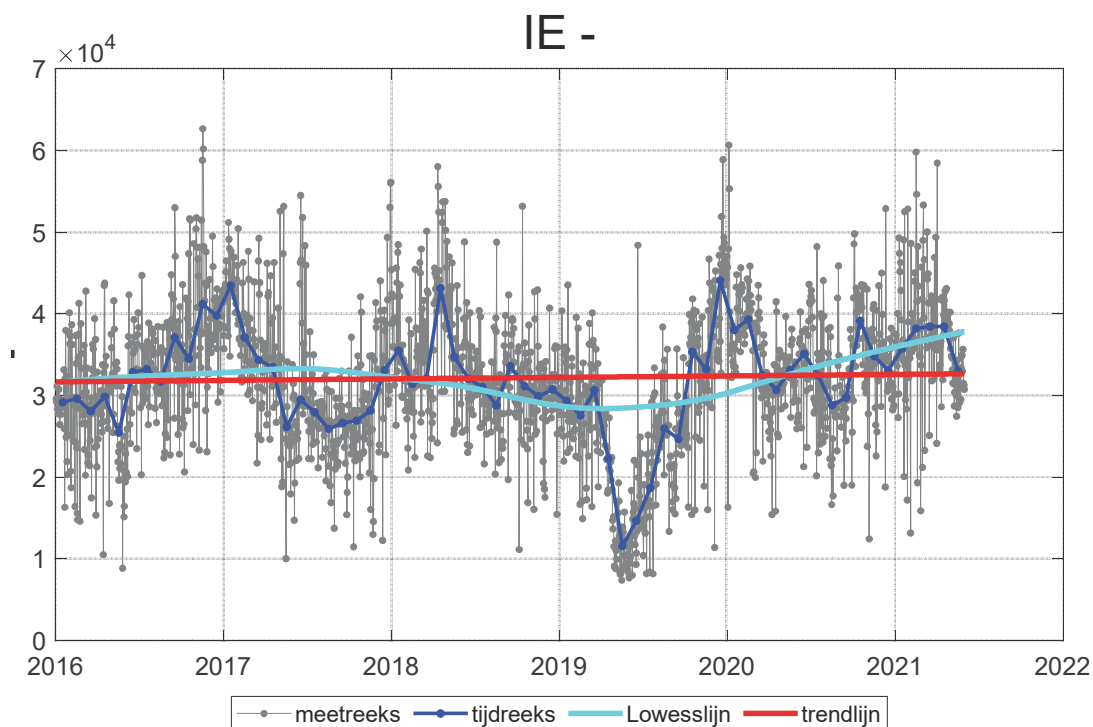
LRsa-toets: geen trend. Geschatte trend is -12,9 eenheden per jaar.

7.1.6 Trendplot Chloride kg/dag



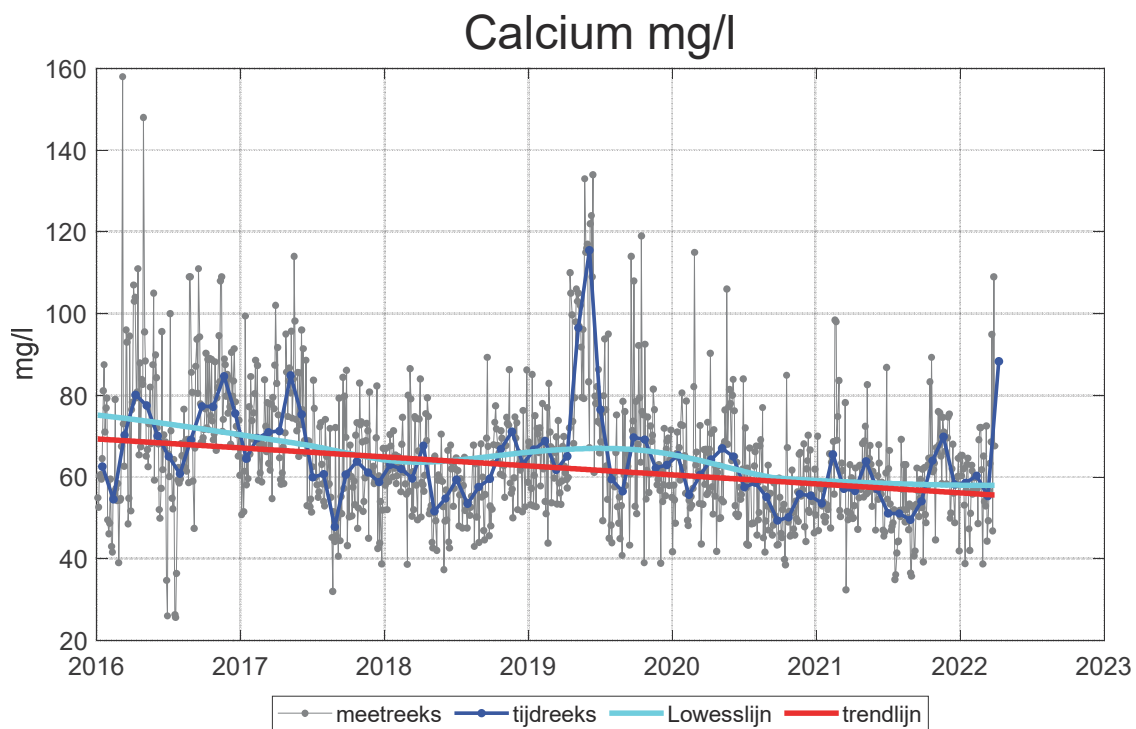
LRsa-toets: geen trend. Geschatte trend is -137 eenheden per jaar.

7.1.7 Trendplot IE -



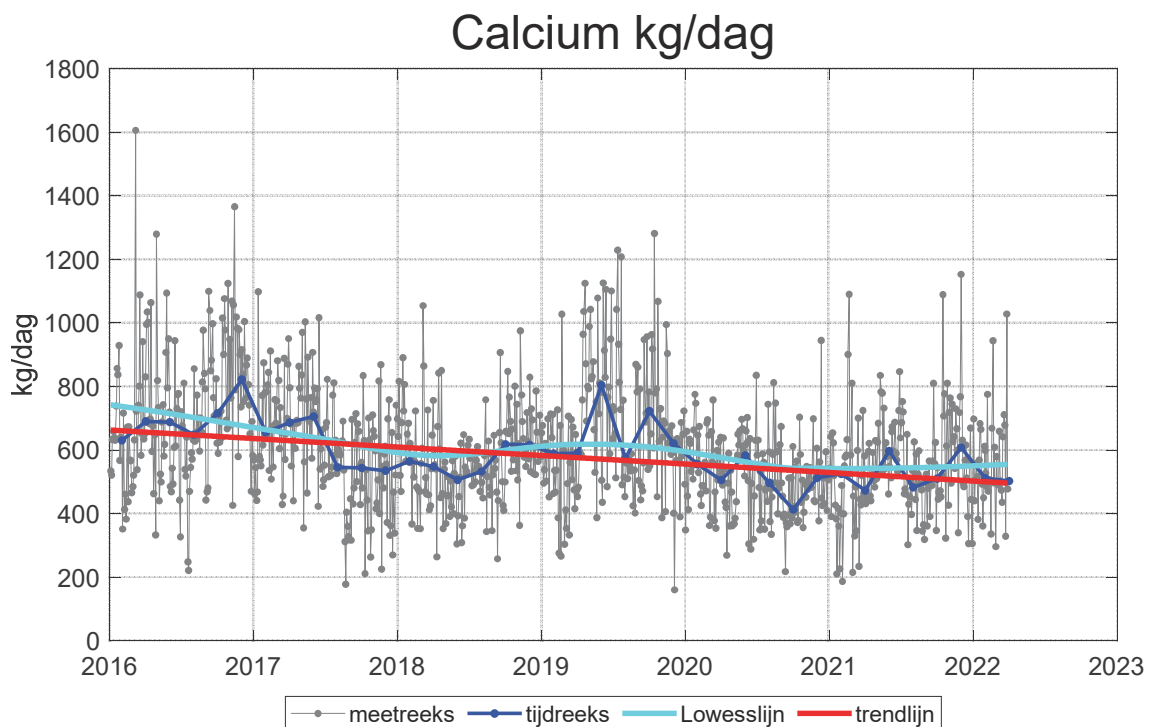
LRsa-toets: zeer kleine trend. Geschatte trend is 181 eenheden per jaar.

7.1.8 Trendplot Calcium mg/l



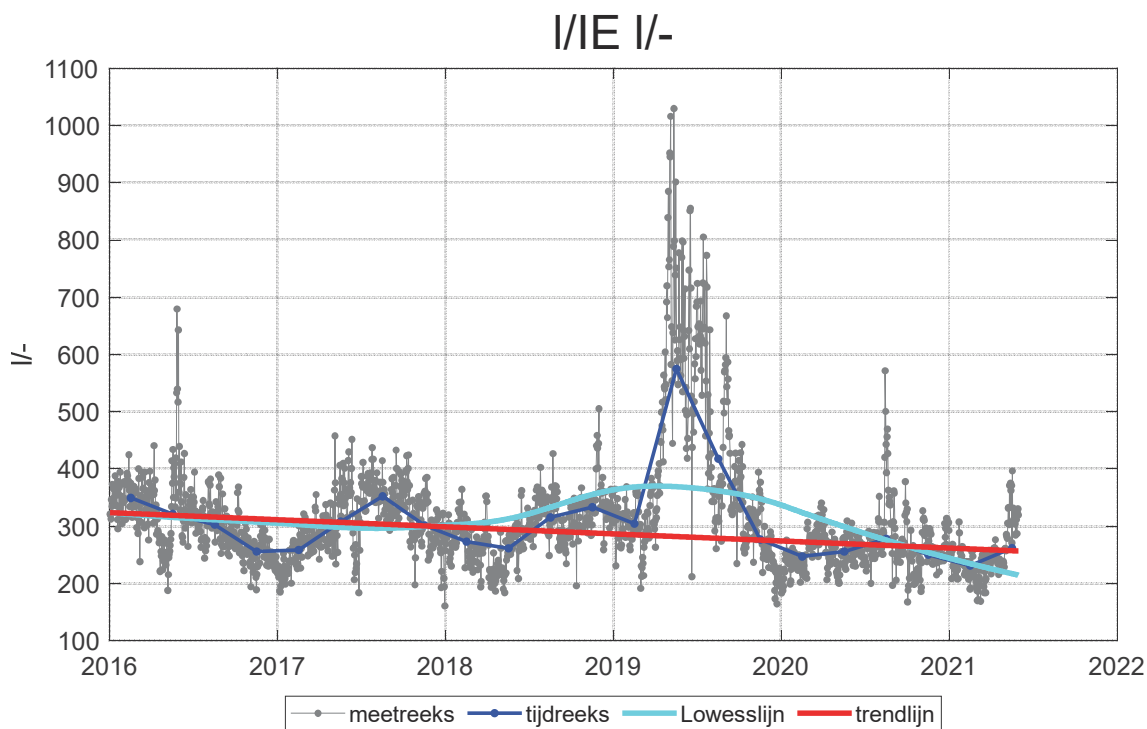
MKsa-toets: kleine trend. Geschatte trend is -2,2 eenheden per jaar.

7.1.9 Trendplot Calcium kg/dag



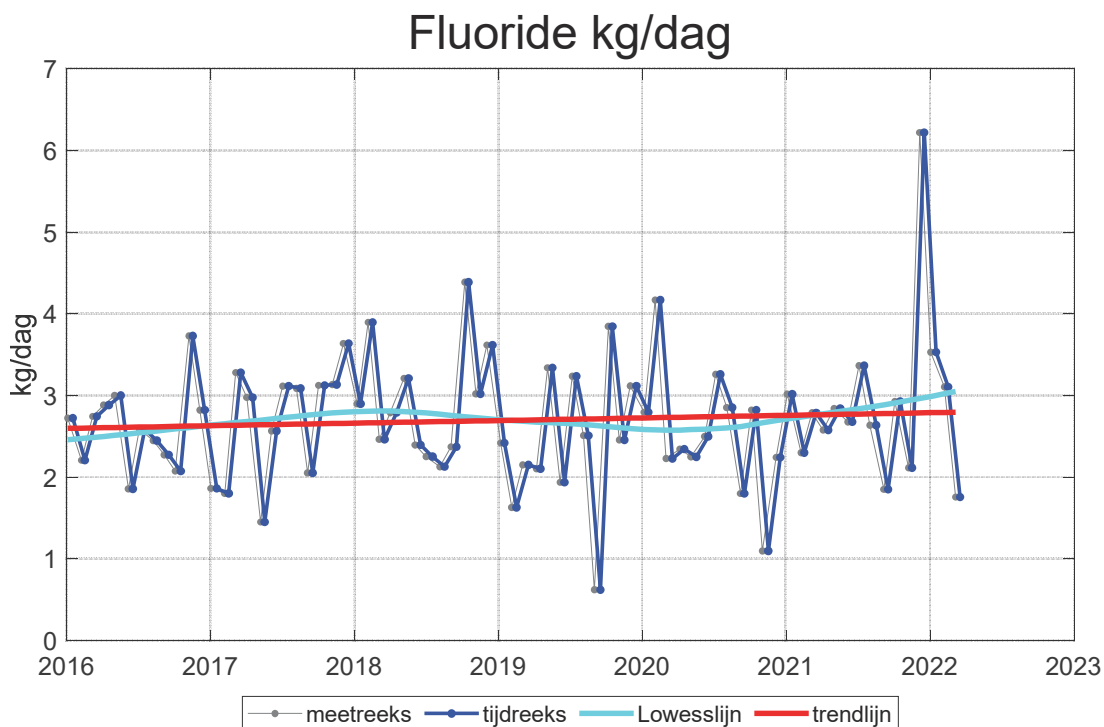
MKsa-toets: kleine trend. Geschatte trend is -26,7 eenheden per jaar.

7.1.10 Trendplot I/IE I/-



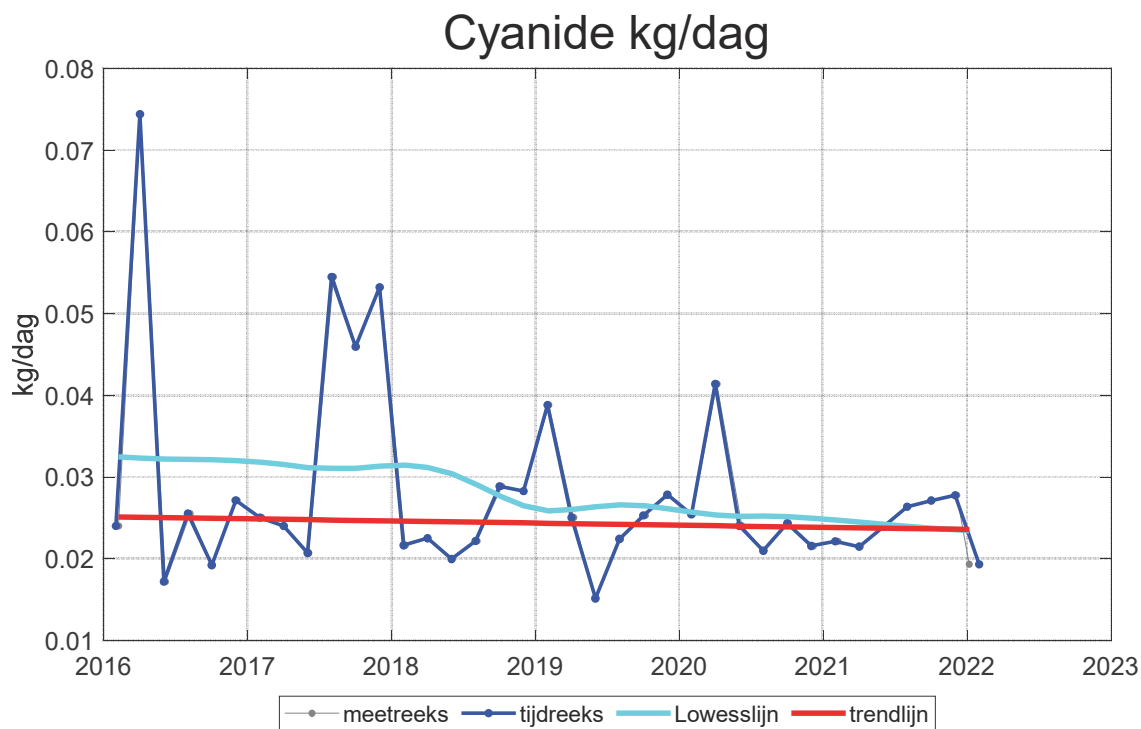
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is -12,4 eenheden per jaar.

7.1.11 Trendplot Fluoride kg/dag



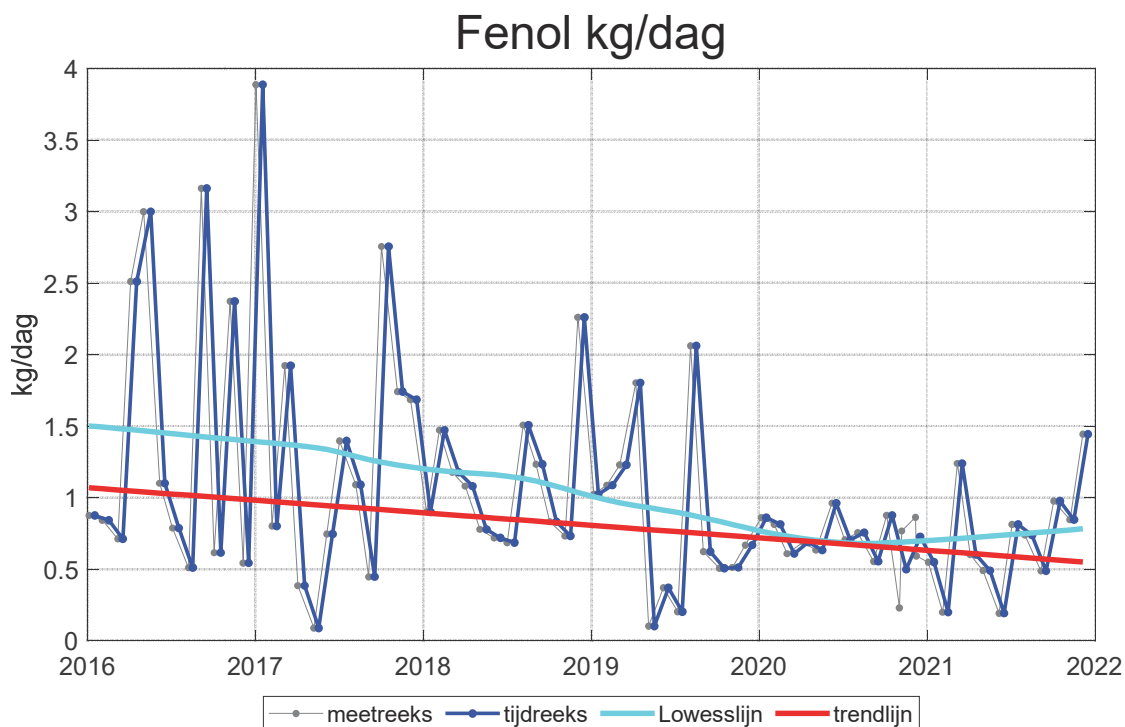
LR-toets: geen trend. Geschatte trend is 0,0319 eenheden per jaar.

7.1.12 Trendplot Cyanide kg/dag



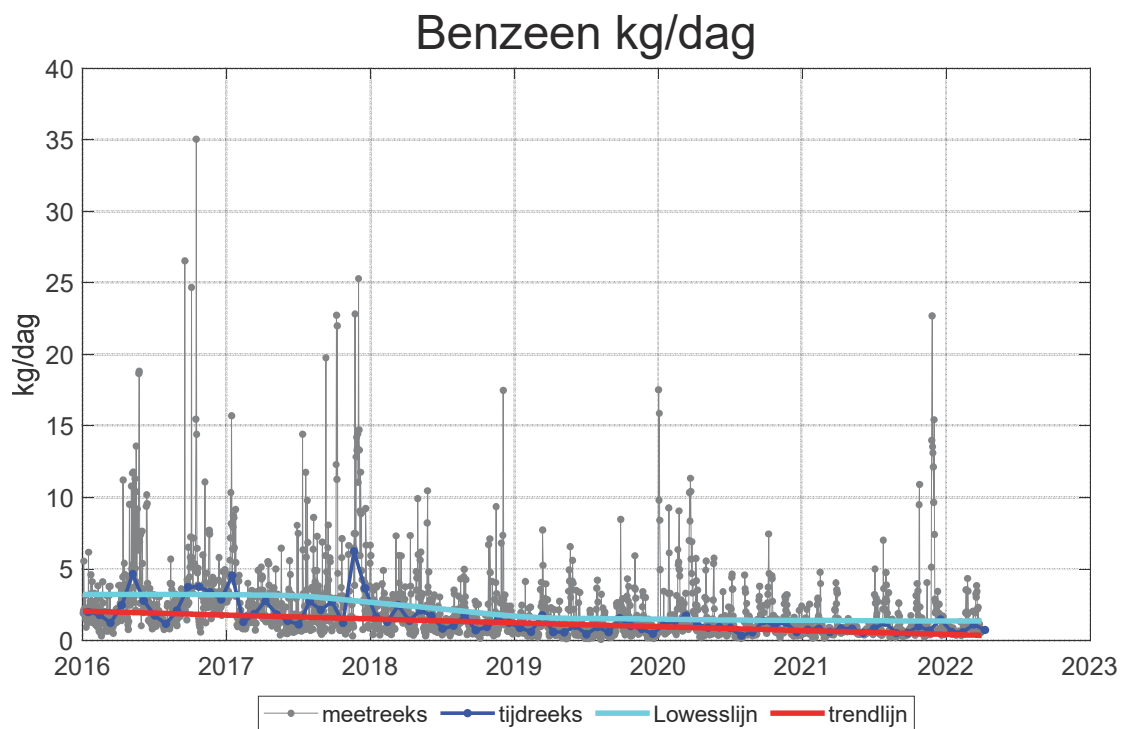
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is -0,000261 eenheden per jaar.

7.1.13 Trendplot Fenol kg/dag



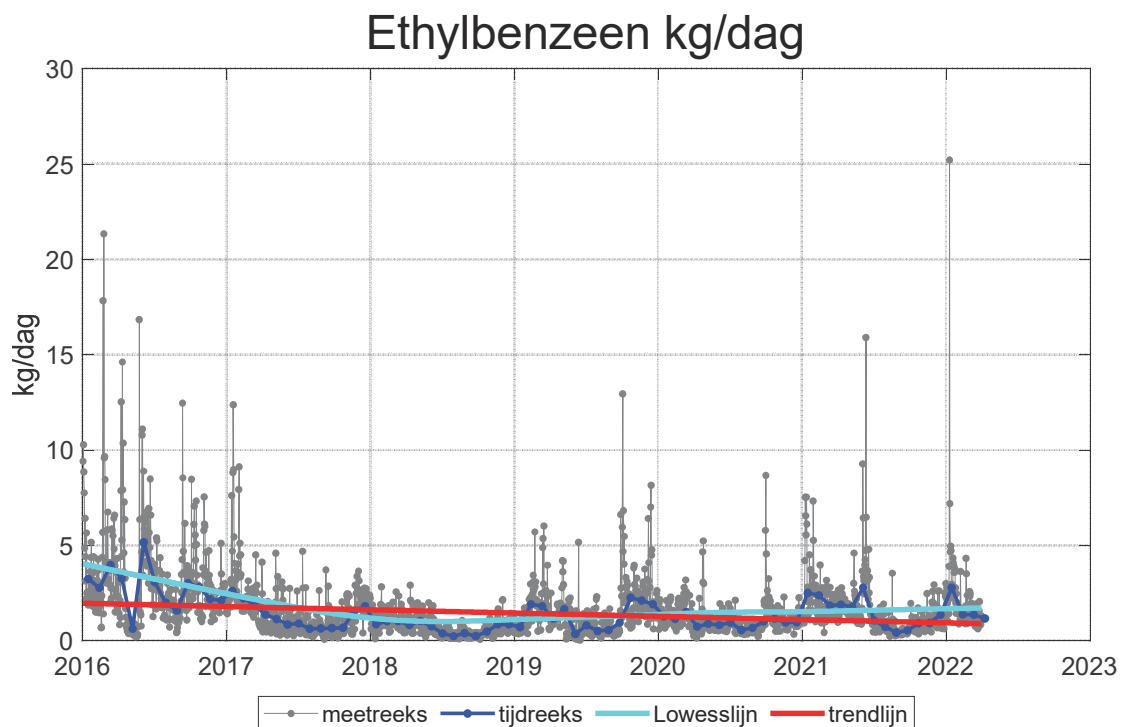
MK-toets: grote trend. Geschatte trend is -0,0874 eenheden per jaar.

7.1.14 Trendplot Benzeen kg/dag



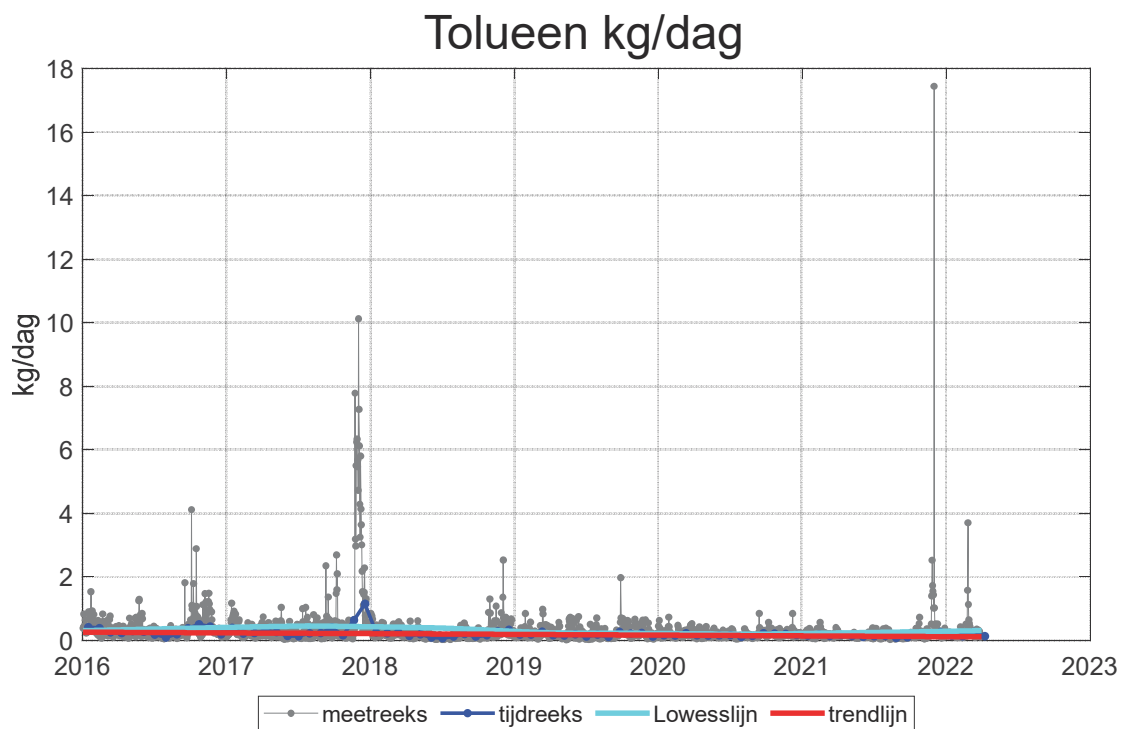
MK-toets: grote trend. Geschatte trend is -0,271 eenheden per jaar.

7.1.15 Trendplot Ethylbenzeen kg/dag



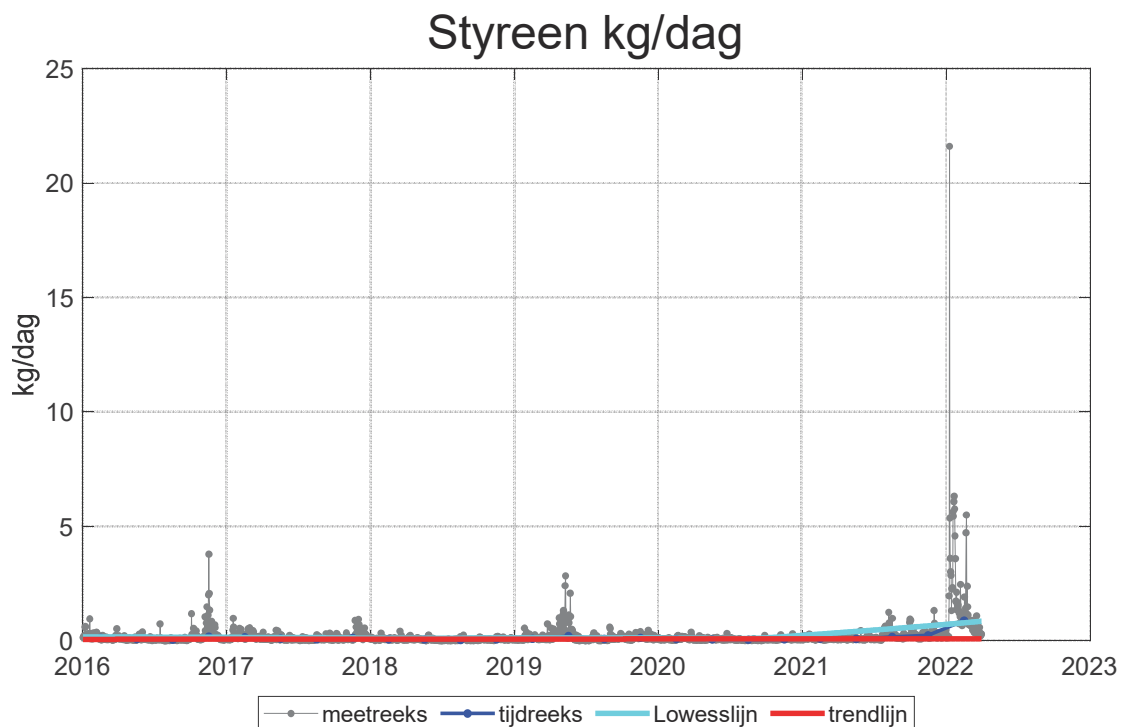
LRsa-toets: grote trend. Geschatte trend is -0,171 eenheden per jaar.

7.1.16 Trendplot Tolueen kg/dag



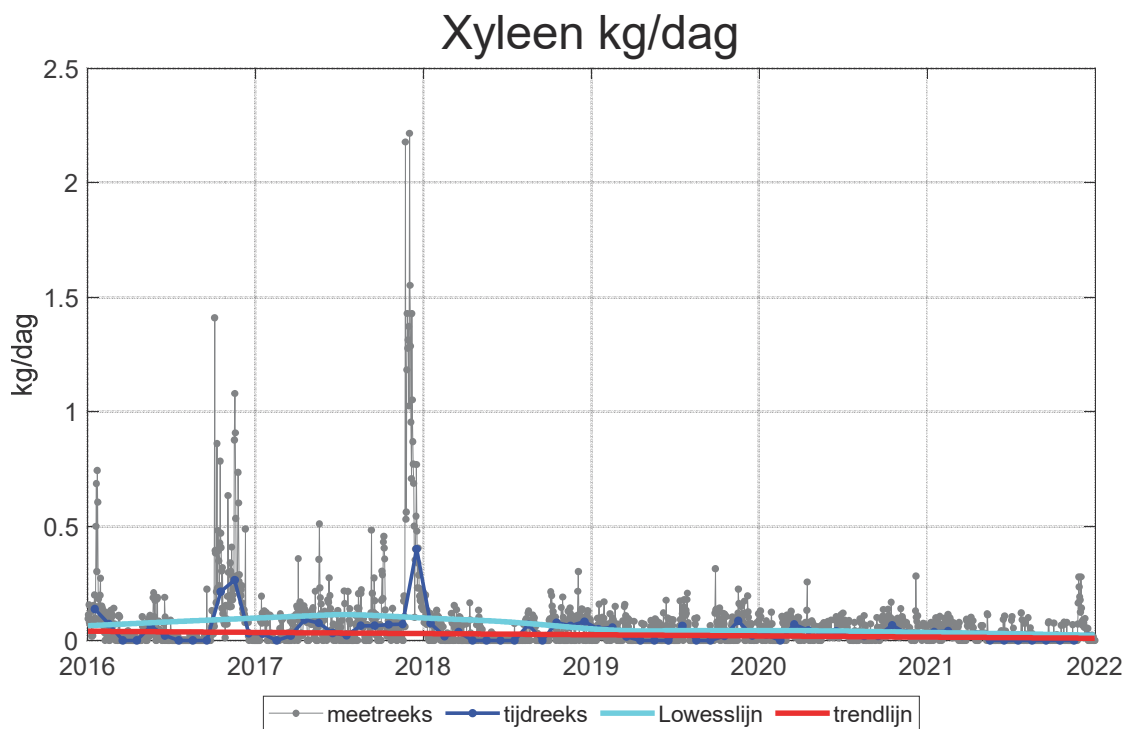
MK-toets: grote trend. Geschatte trend is -0,0235 eenheden per jaar.

7.1.17 Trendplot Styreen kg/dag



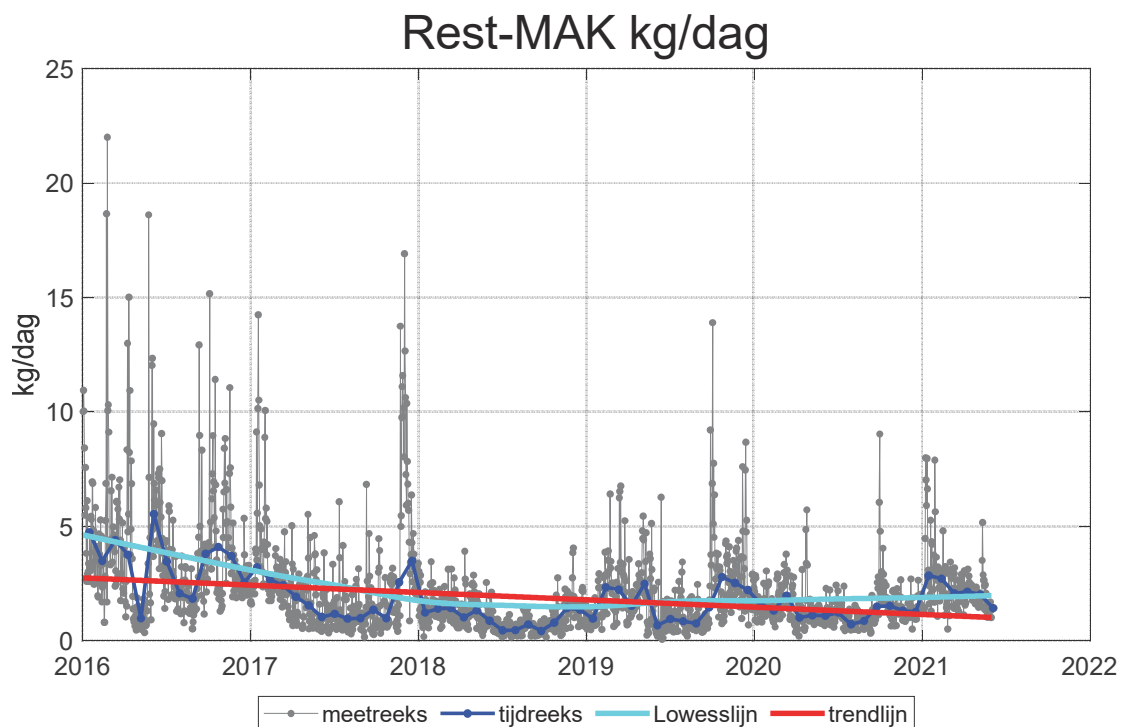
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is 0,00396 eenheden per jaar.

7.1.18 Trendplot Xyleen kg/dag



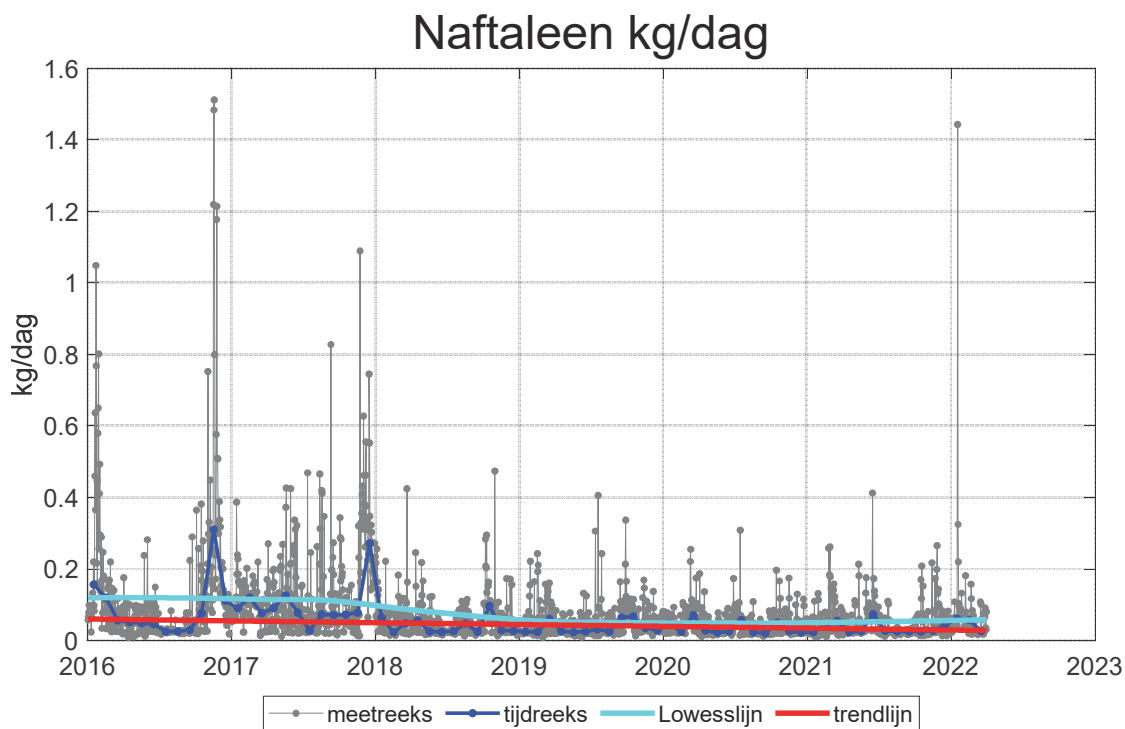
MKs-toets: grote trend. Geschatte trend is -0,0051 eenheden per jaar.

7.1.19 Trendplot Rest-MAK kg/dag



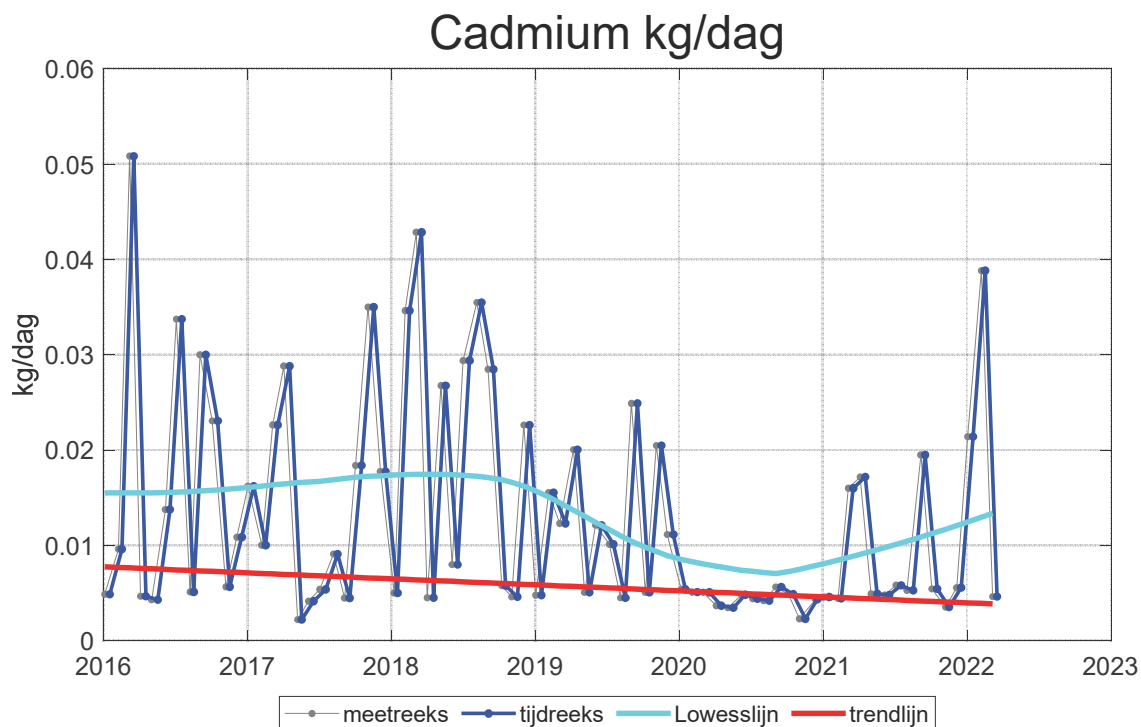
LRsa-toets: grote trend. Geschatte trend is -0,32 eenheden per jaar.

7.1.20 Trendplot Naftaleen kg/dag



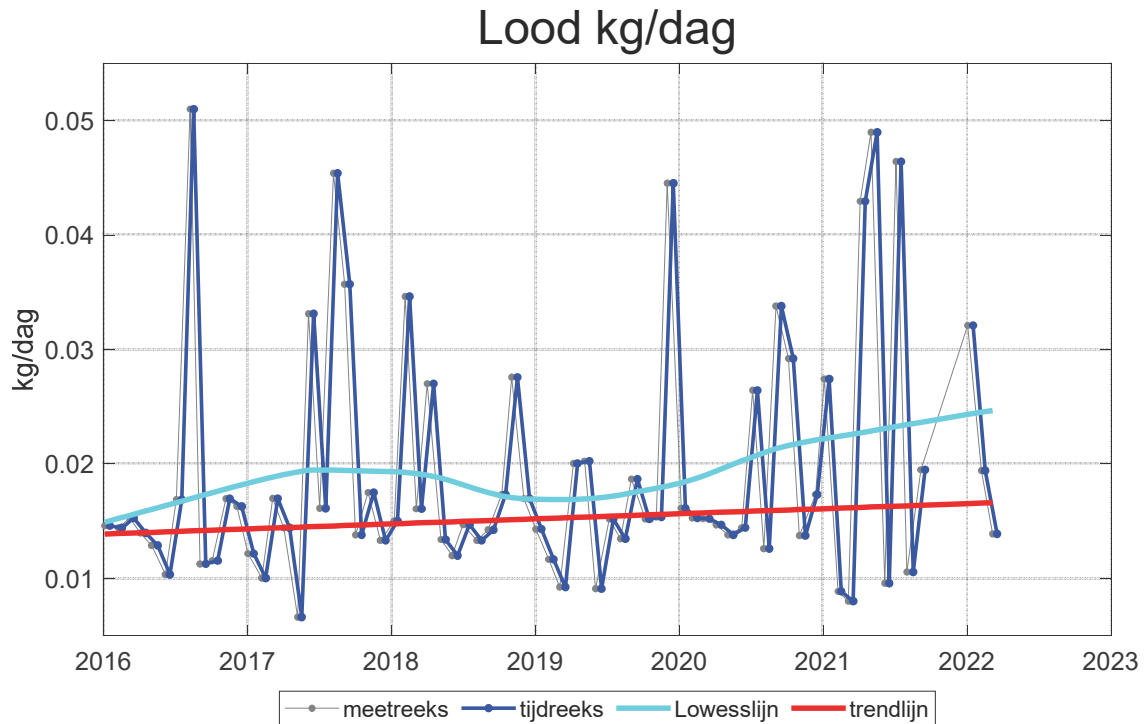
MKs-toets: grote trend. Geschatte trend is -0,00511 eenheden per jaar.

7.1.21 Trendplot Cadmium kg/dag



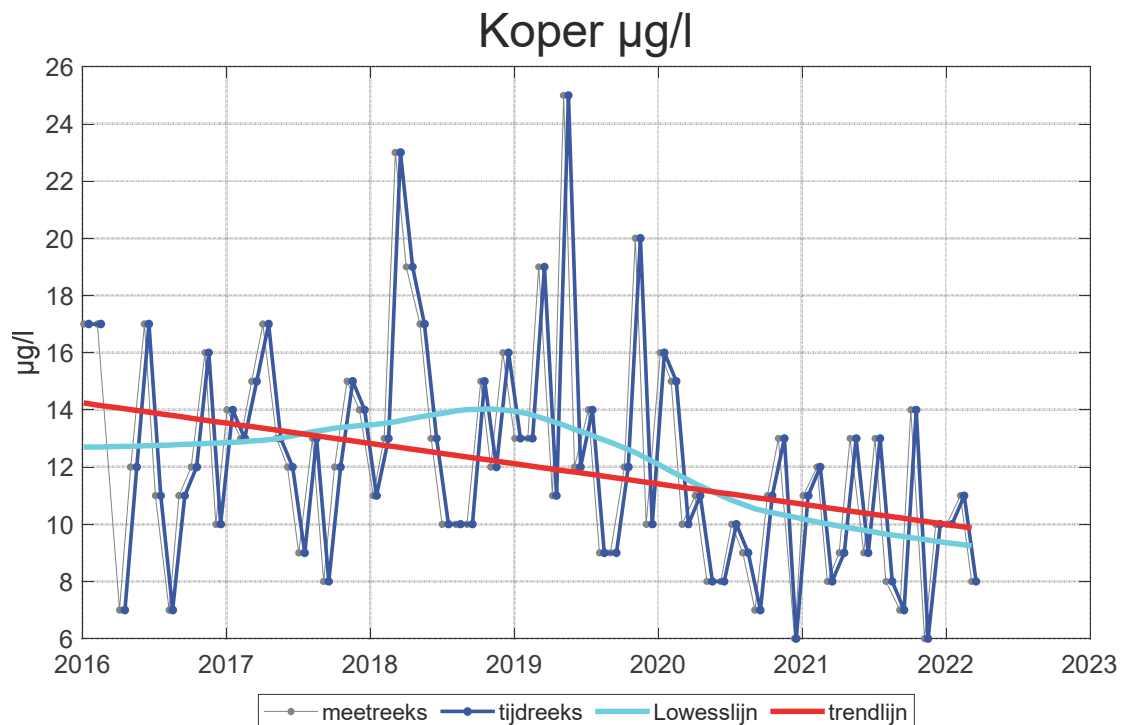
MK-toets: grote trend. Geschatte trend is -0,000629 eenheden per jaar.

7.1.22 Trendplot Lood kg/dag



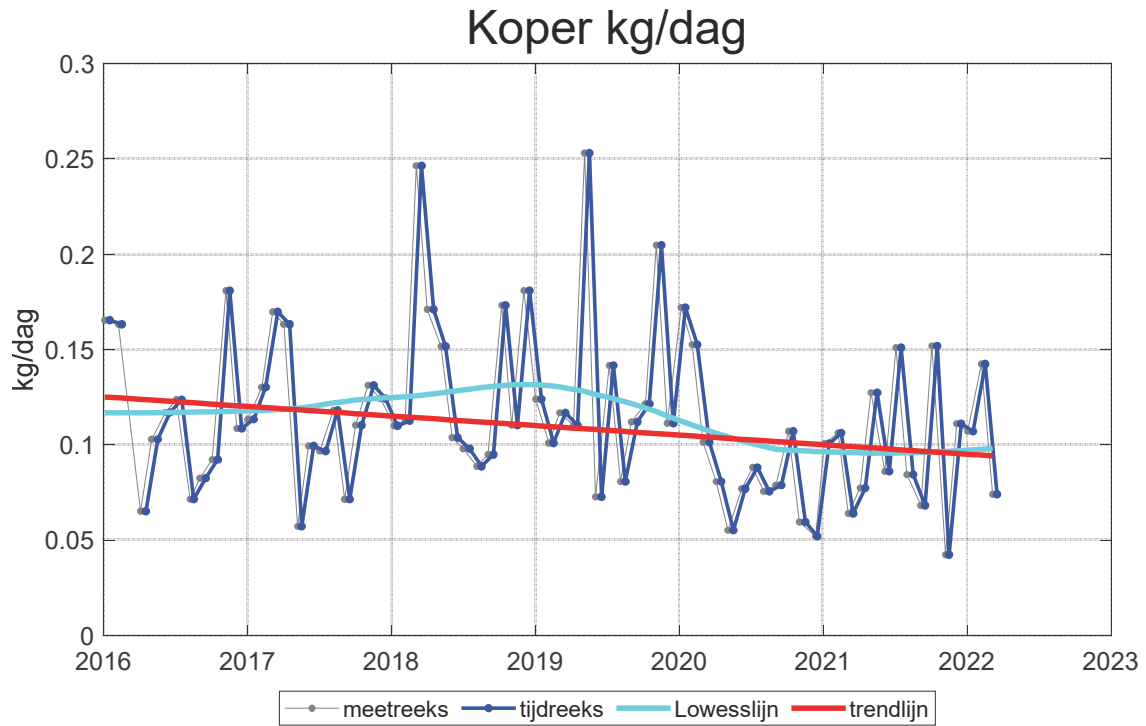
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is 0,000443 eenheden per jaar.

7.1.23 Trendplot Koper µg/l



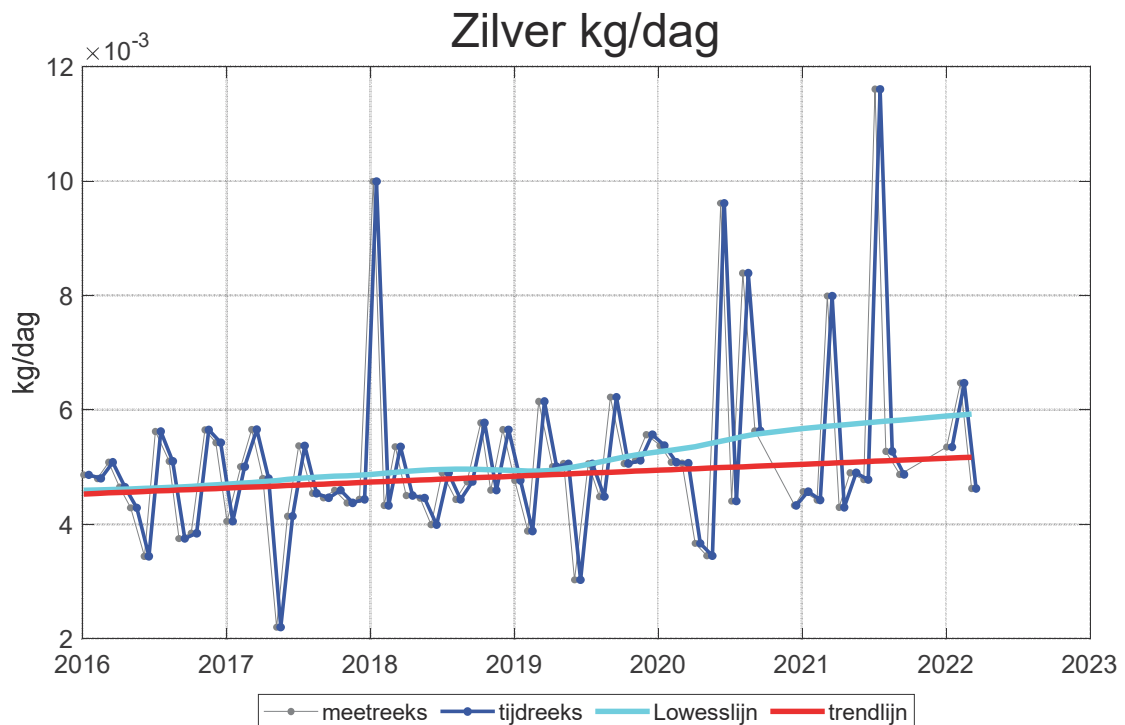
MKsa-toets: matige trend. Geschatte trend is -0,708 eenheden per jaar.

7.1.24 Trendplot Koper kg/dag



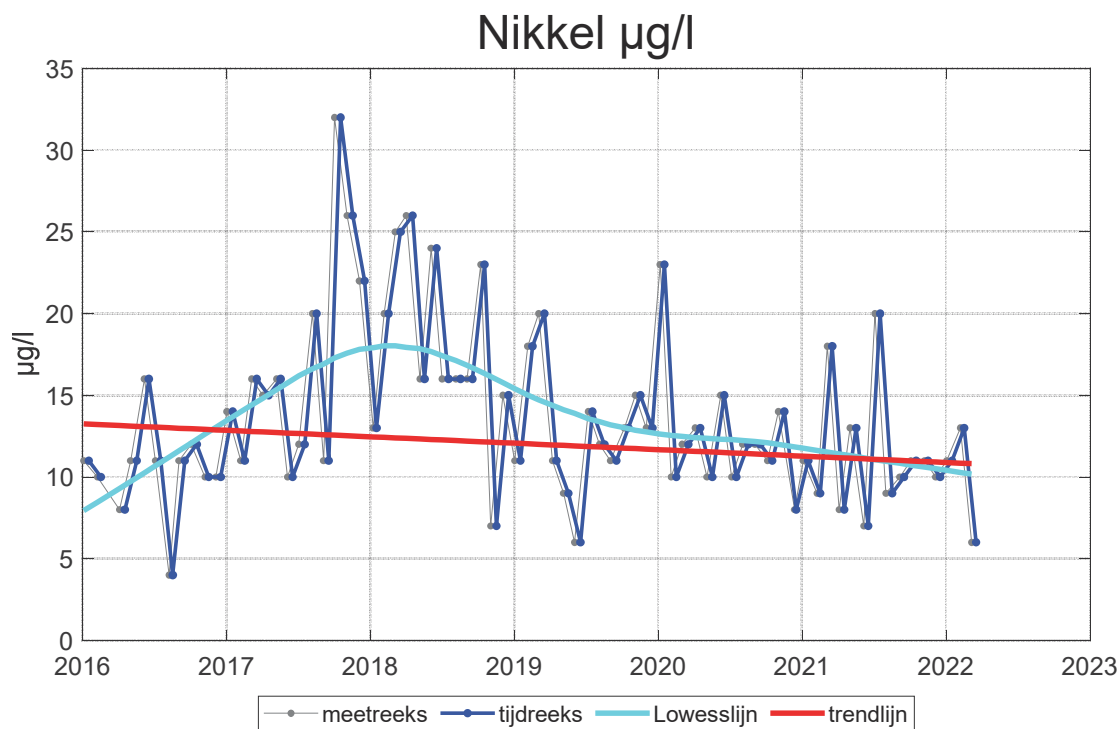
MKs-toets: kleine trend. Geschatte trend is -0,00501 eenheden per jaar.

7.1.25 Trendplot Zilver kg/dag



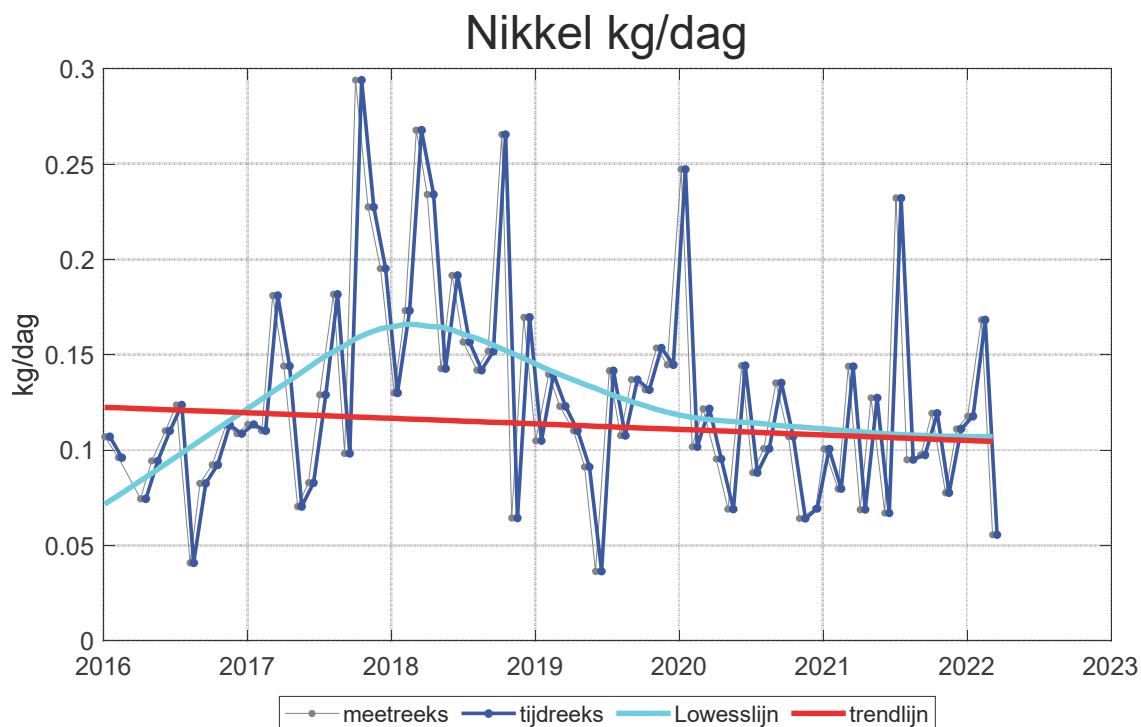
MKs-toets: geen trend. Geschatte trend is 0,000104 eenheden per jaar.

7.1.26 Trendplot Nikkel $\mu\text{g/l}$



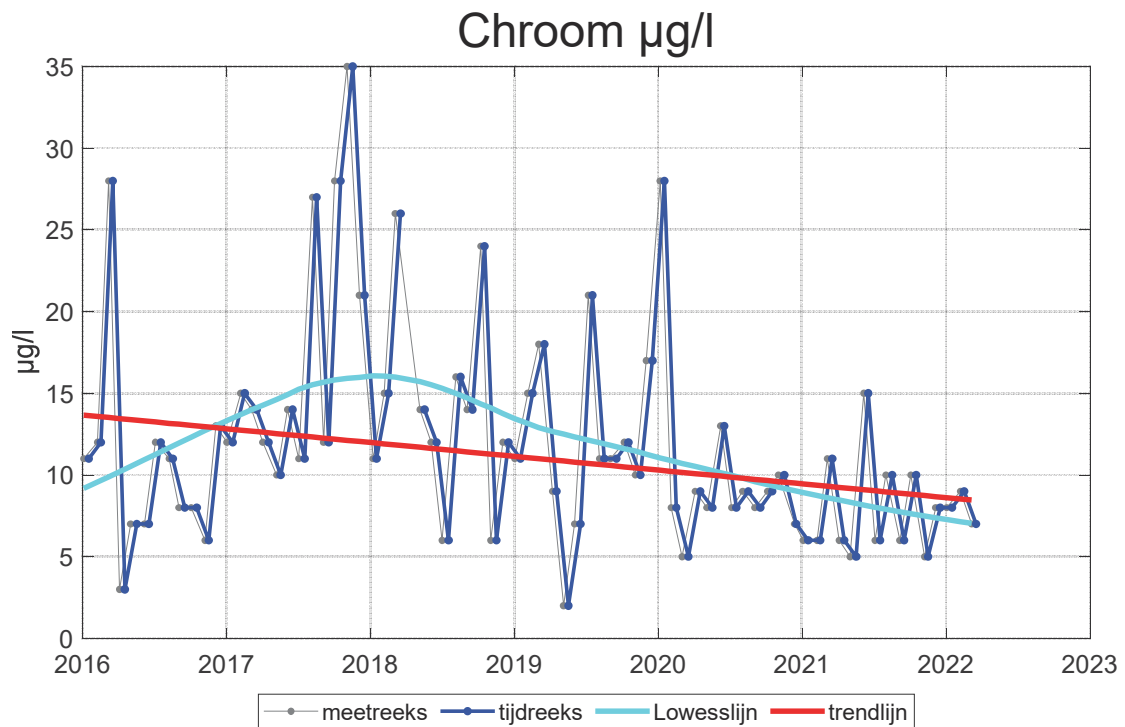
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is $-0,393$ eenheden per jaar.

7.1.27 Trendplot Nikkel kg/dag



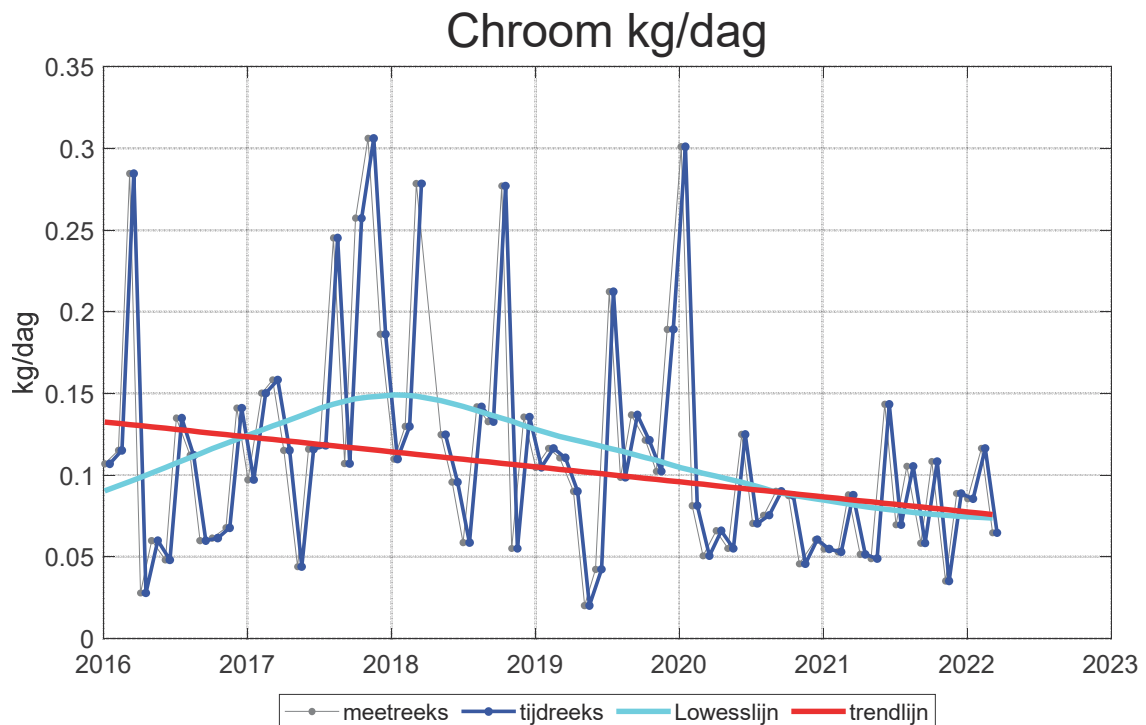
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is $-0,0029$ eenheden per jaar.

7.1.28 Trendplot Chroom $\mu\text{g/l}$



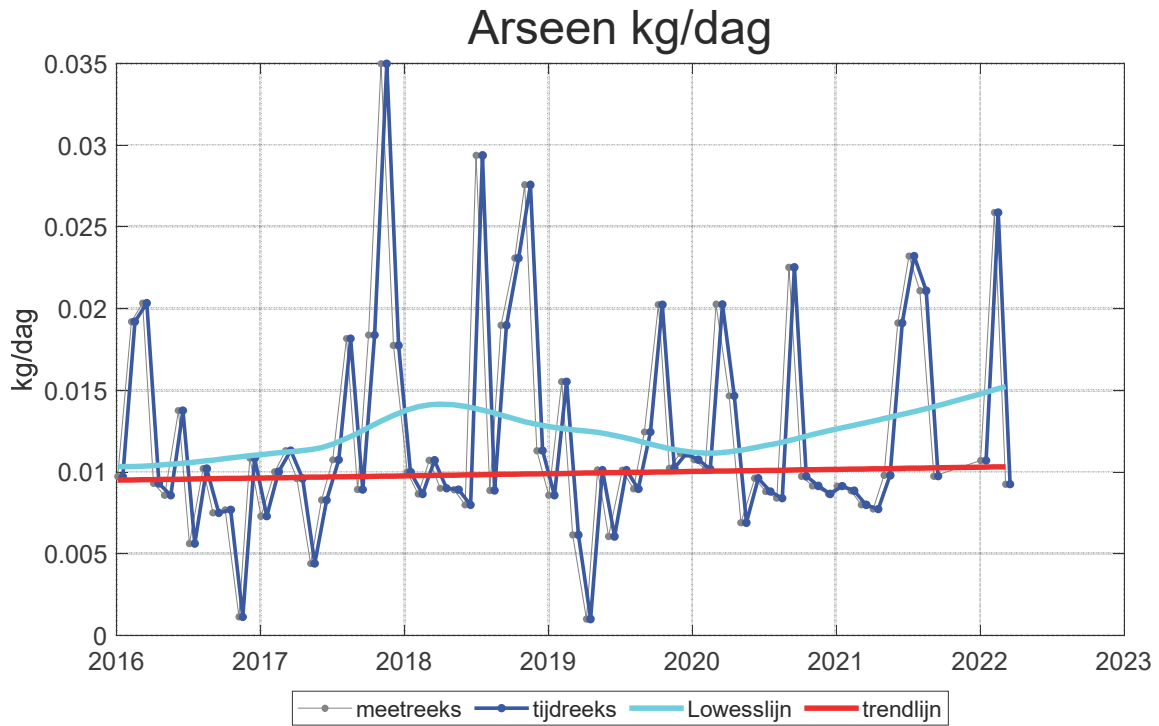
MK-toets: matige trend. Geschatte trend is -0,842 eenheden per jaar.

7.1.29 Trendplot Chroom kg/dag



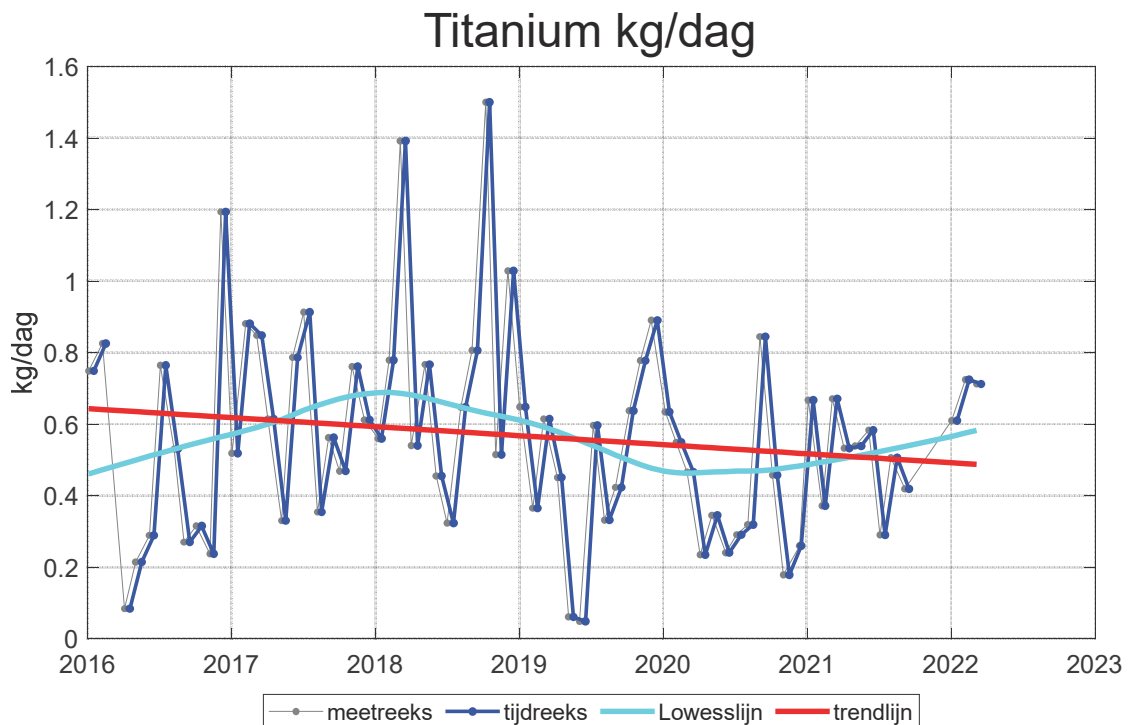
MKs-toets: matige trend. Geschatte trend is -0,00918 eenheden per jaar.

7.1.30 Trendplot Arseen kg/dag



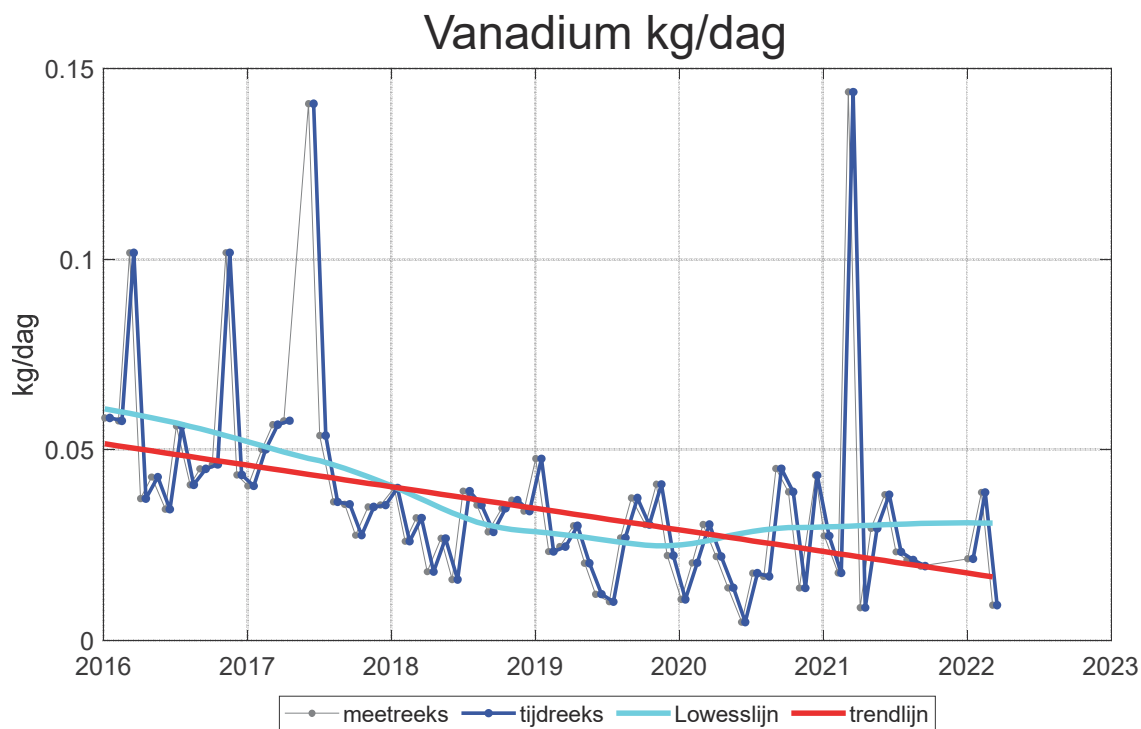
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is 0,000132 eenheden per jaar.

7.1.31 Trendplot Titanium kg/dag



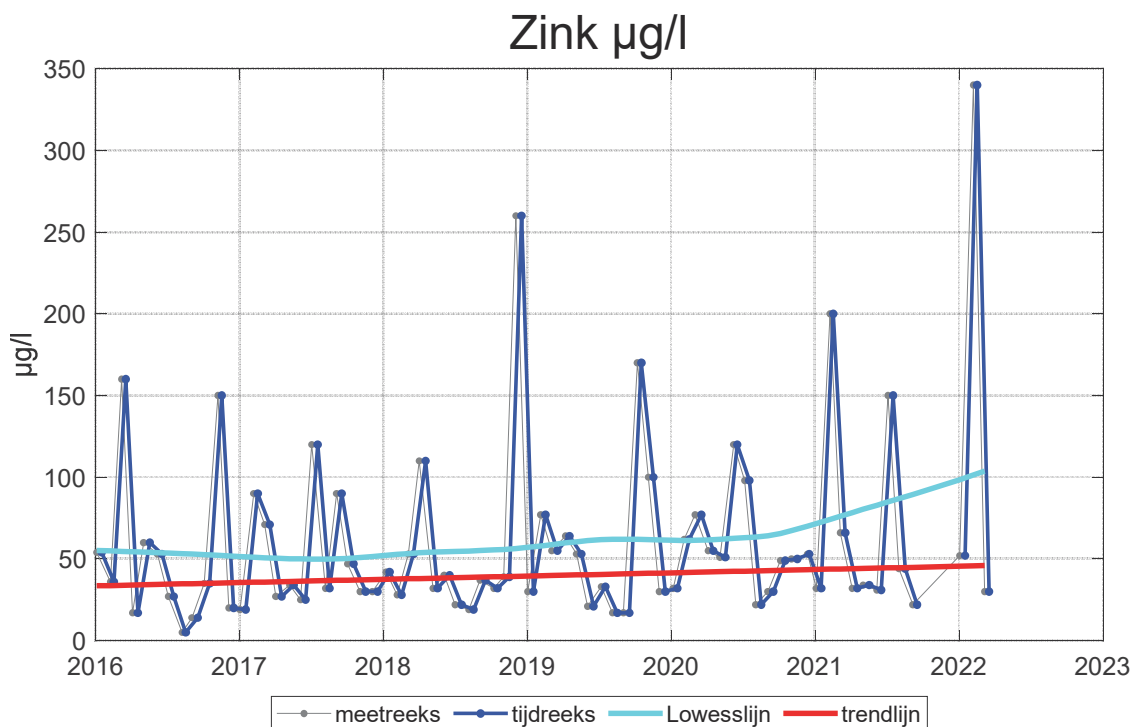
LRs-toets: geen trend. Geschatte trend is -0,0253 eenheden per jaar.

7.1.32 Trendplot Vanadium kg/dag



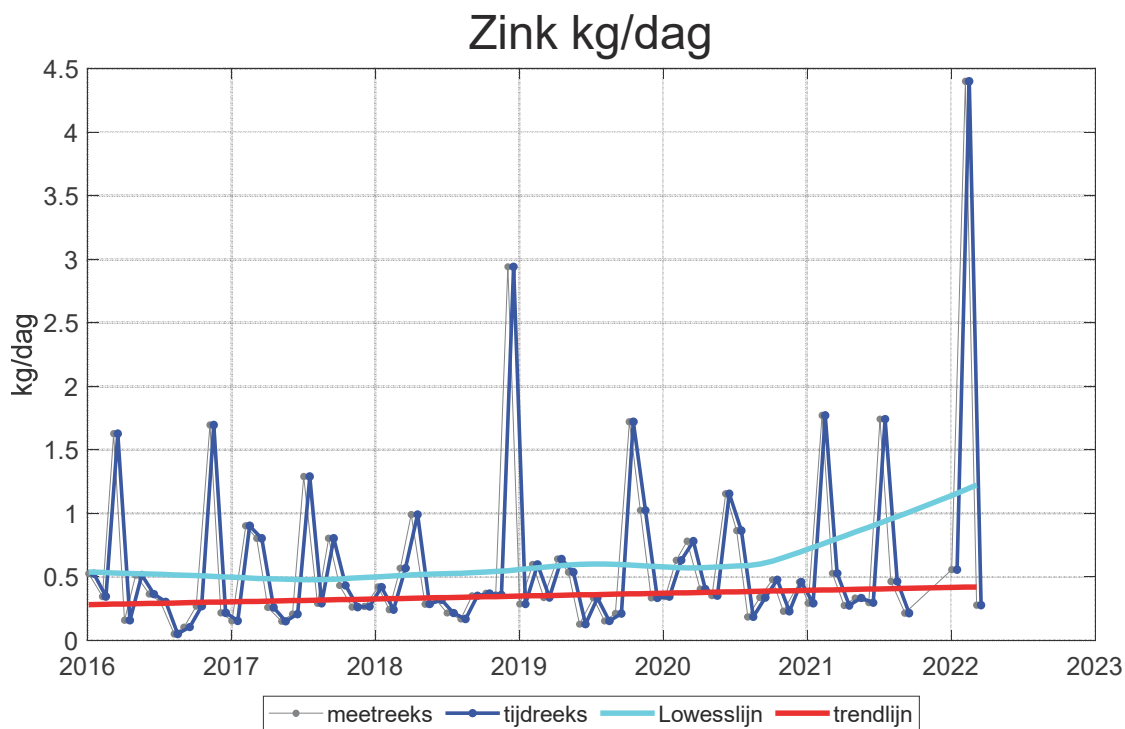
MKsa-toets: grote trend. Geschatte trend is -0,00565 eenheden per jaar.

7.1.33 Trendplot Zink µg/l



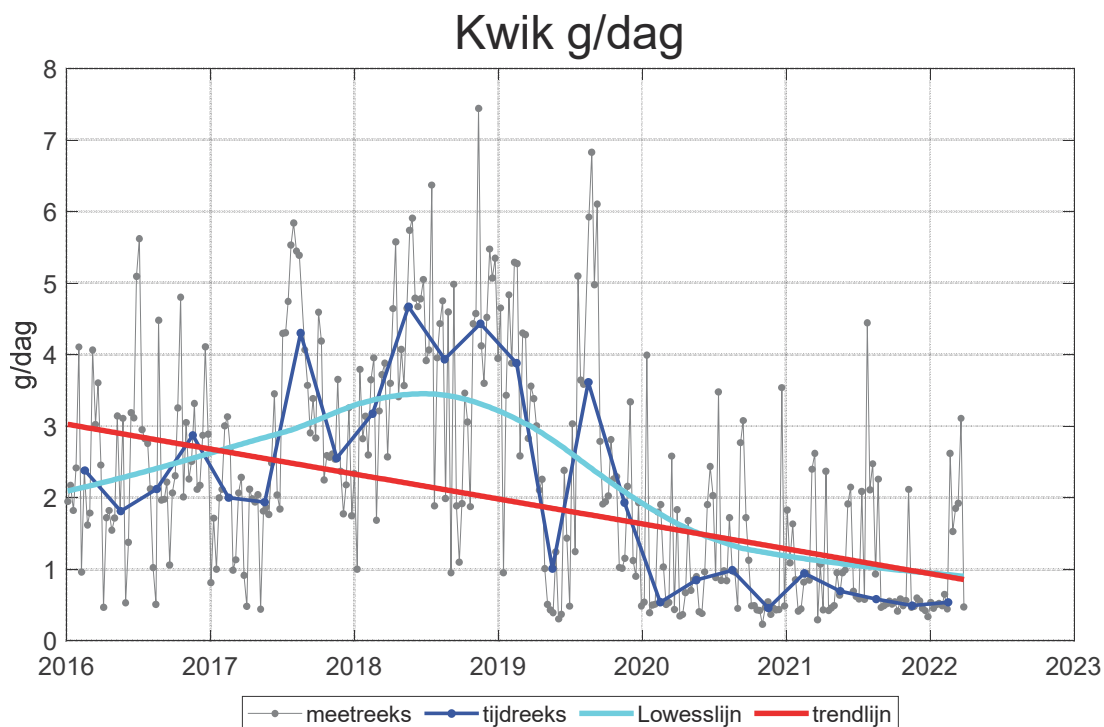
MKs-toets: geen trend. Geschatte trend is 2 eenheden per jaar.

7.1.34 Trendplot Zink kg/dag



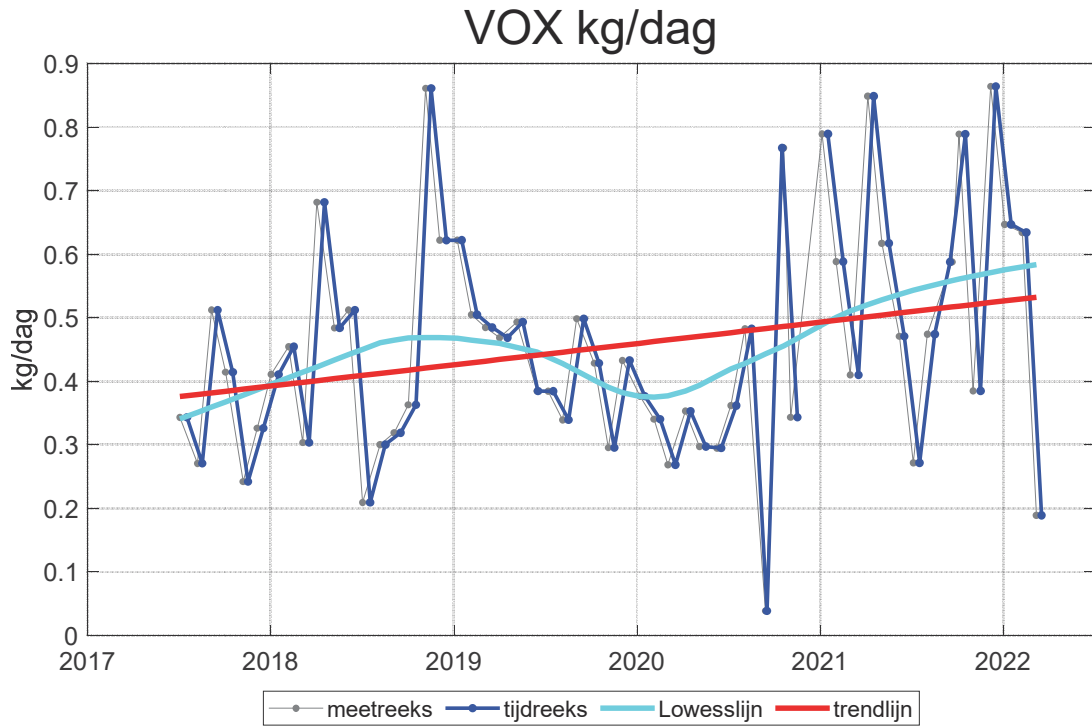
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is 0,0225 eenheden per jaar.

7.1.35 Trendplot Kwik g/dag



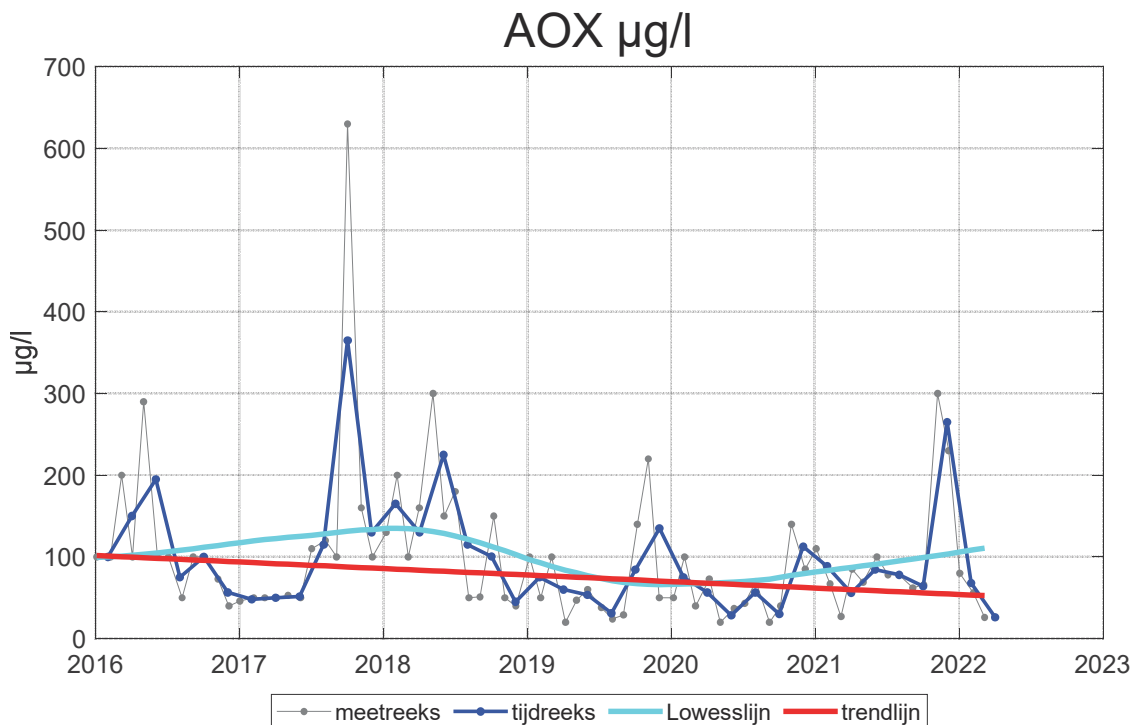
MK-toets: grote trend. Geschatte trend is -0,349 eenheden per jaar.

7.1.36 Trendplot VOX kg/dag



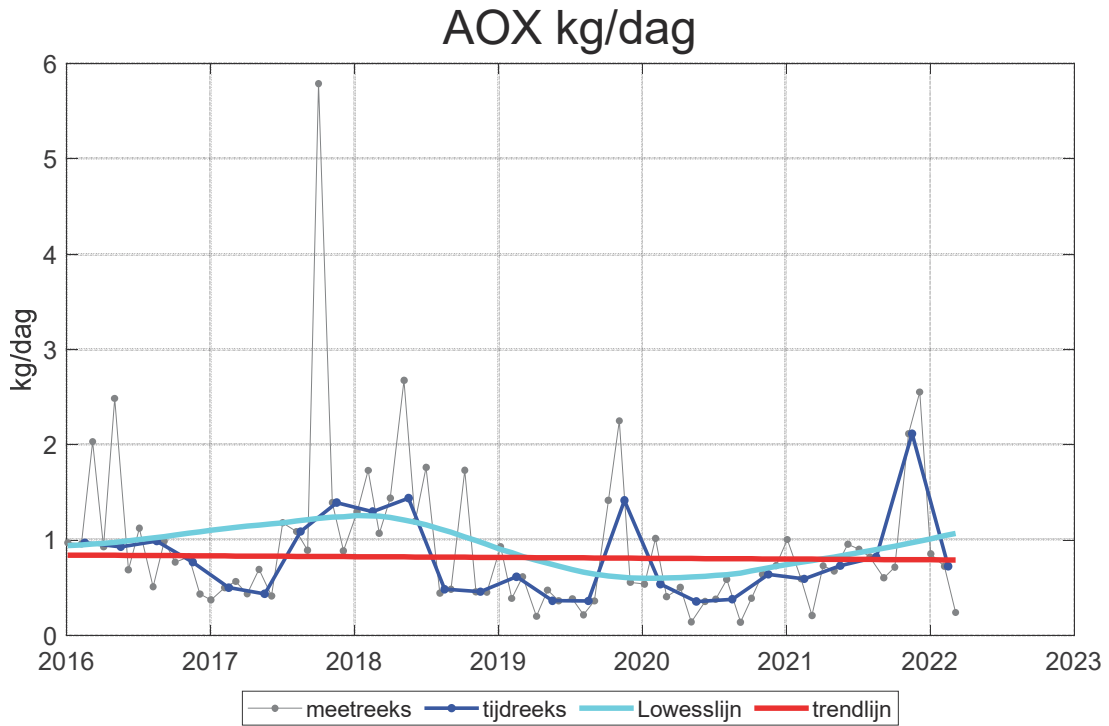
LR-toets: geen trend. Geschatte trend is 0,0334 eenheden per jaar.

7.1.37 Trendplot AOX µg/l

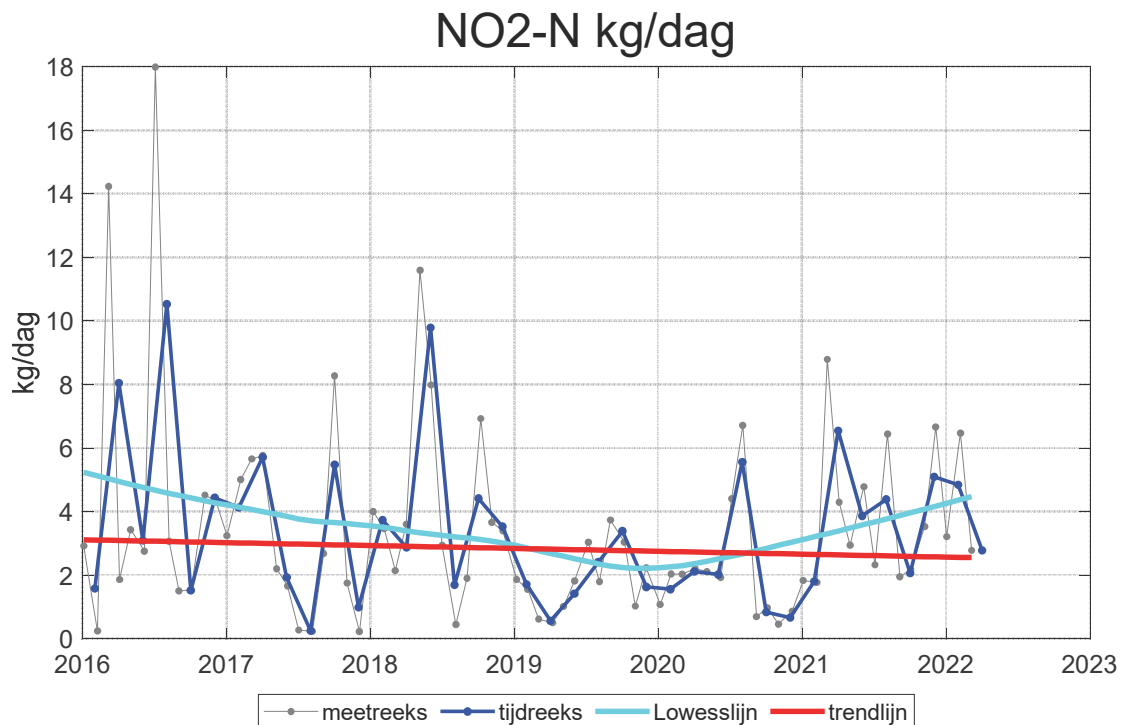


MK-toets: geen trend. Geschatte trend is -7,94 eenheden per jaar.

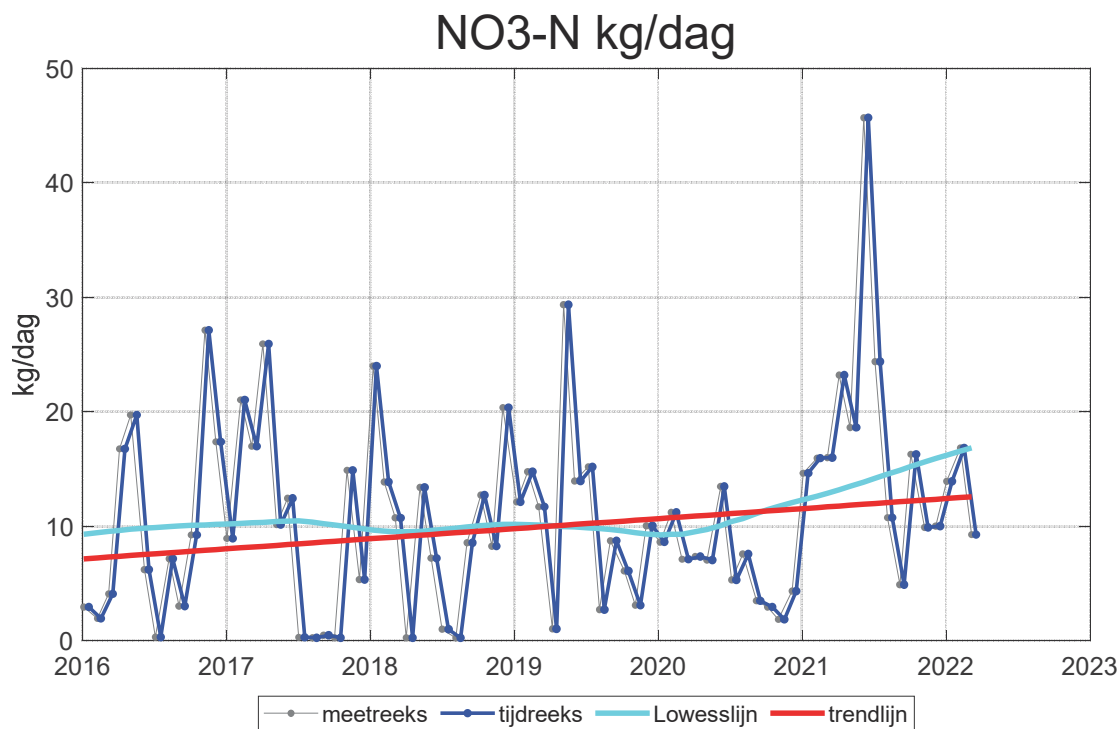
7.1.38 Trendplot AOX kg/dag



7.1.39 Trendplot NO2-N kg/dag

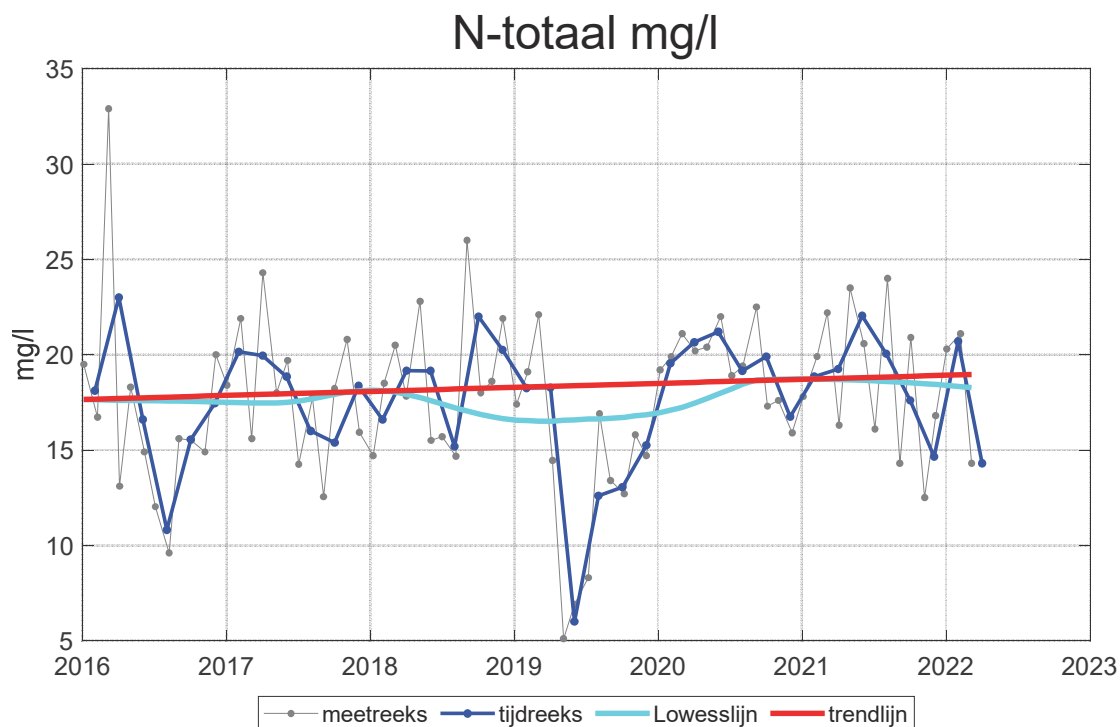


7.1.40 Trendplot NO₃-N kg/dag



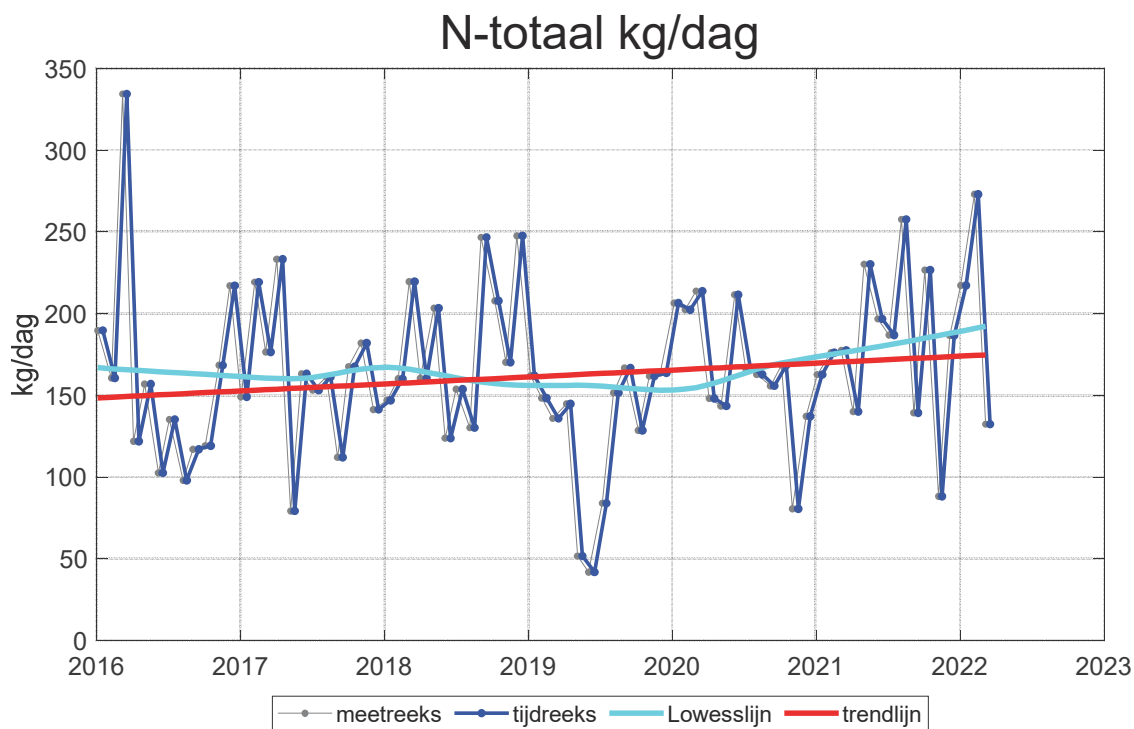
MKs-toets: geen trend. Geschatte trend is 0,879 eenheden per jaar.

7.1.41 Trendplot N-totaal mg/l



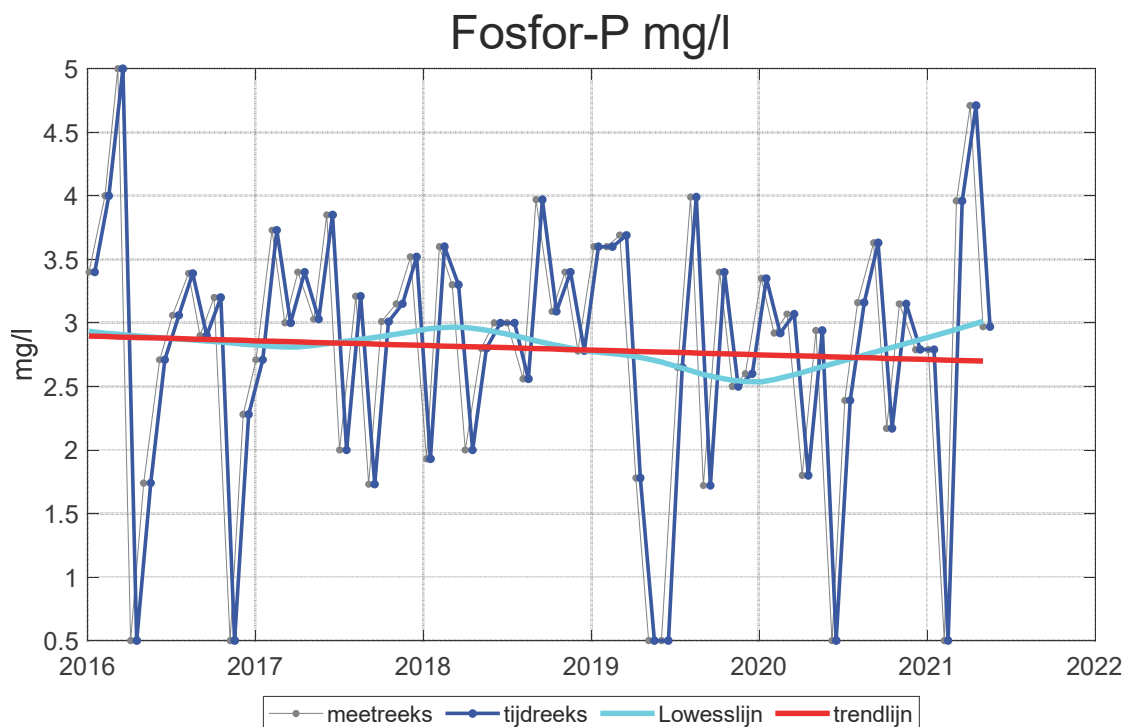
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is 0,211 eenheden per jaar.

7.1.42 Trendplot N-totaal kg/dag



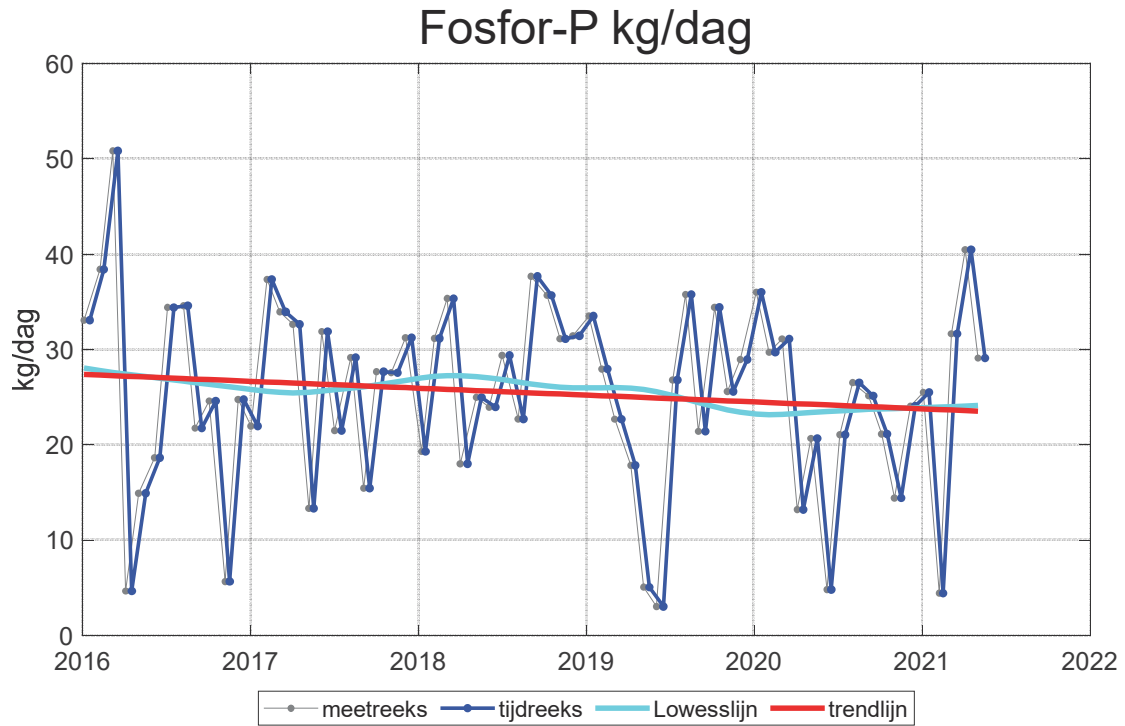
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is 4,25 eenheden per jaar.

7.1.43 Trendplot Fosfor-P mg/l



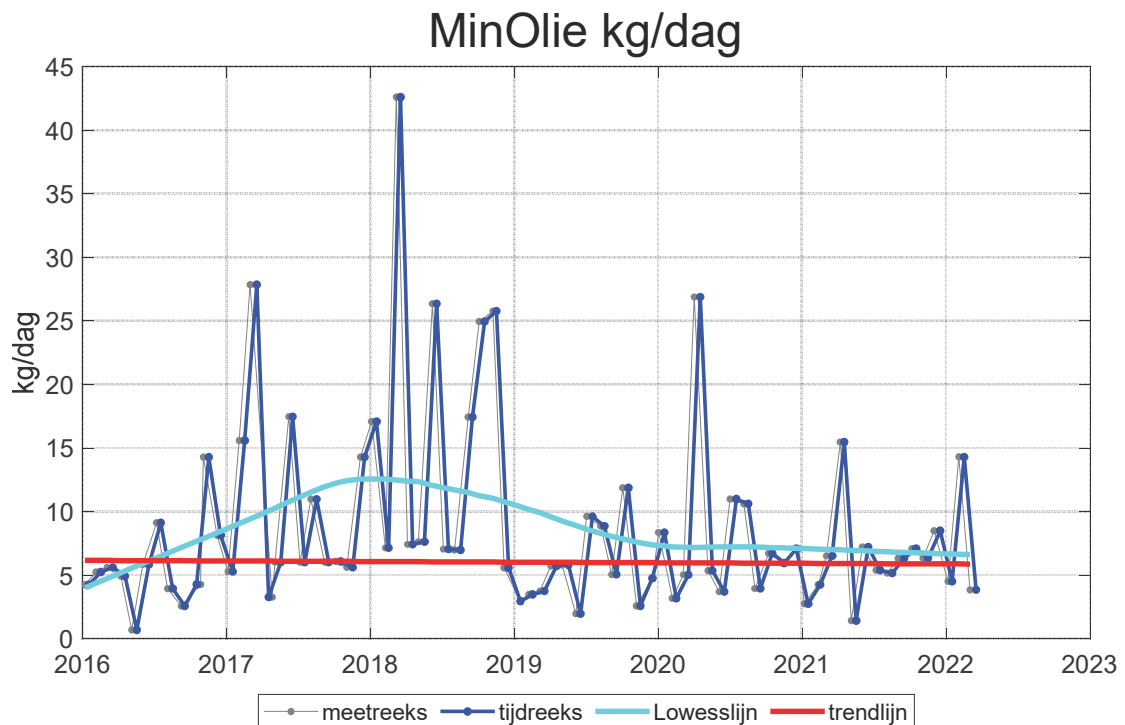
LRs-toets: geen trend. Geschatte trend is -0,0368 eenheden per jaar.

7.1.44 Trendplot Fosfor-P kg/dag



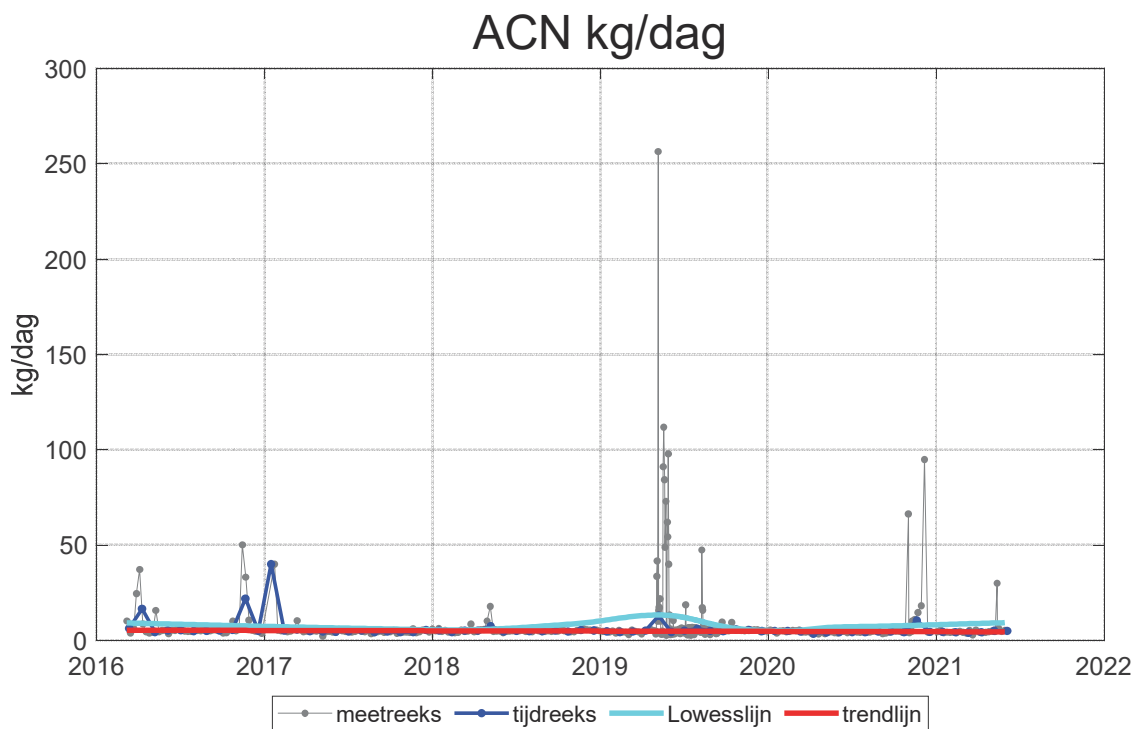
LRs-toets: geen trend. Geschatte trend is -0,721 eenheden per jaar.

7.1.45 Trendplot MinOlie kg/dag



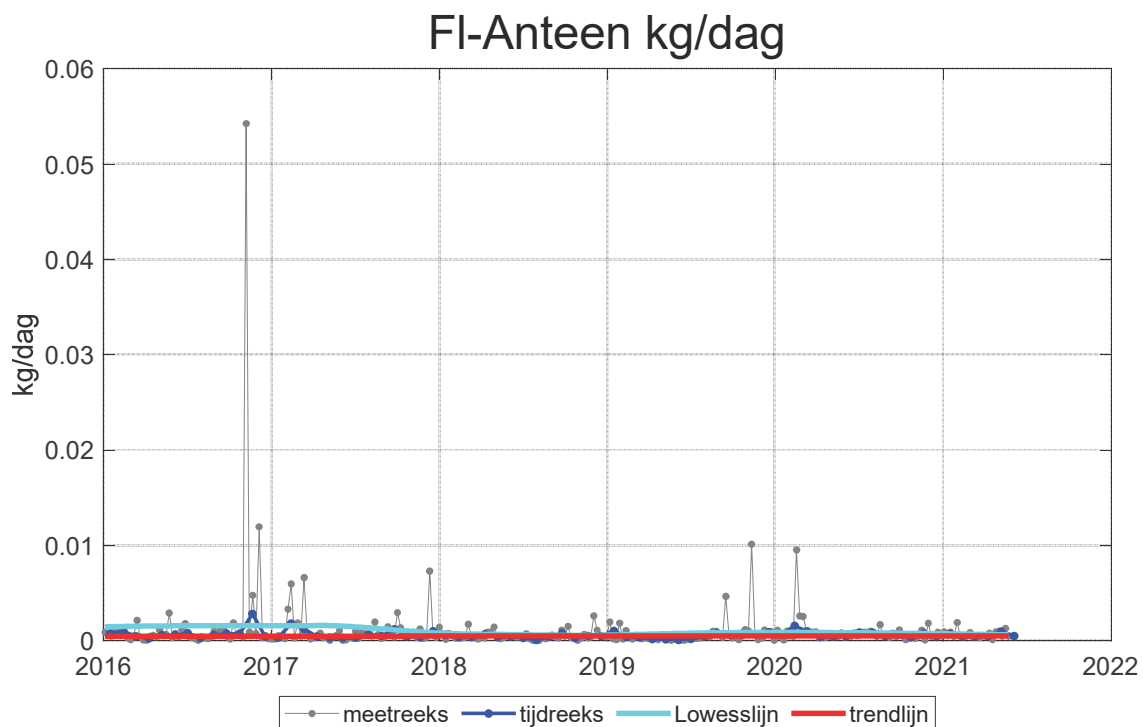
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is -0,0474 eenheden per jaar.

7.1.46 Trendplot ACN kg/dag



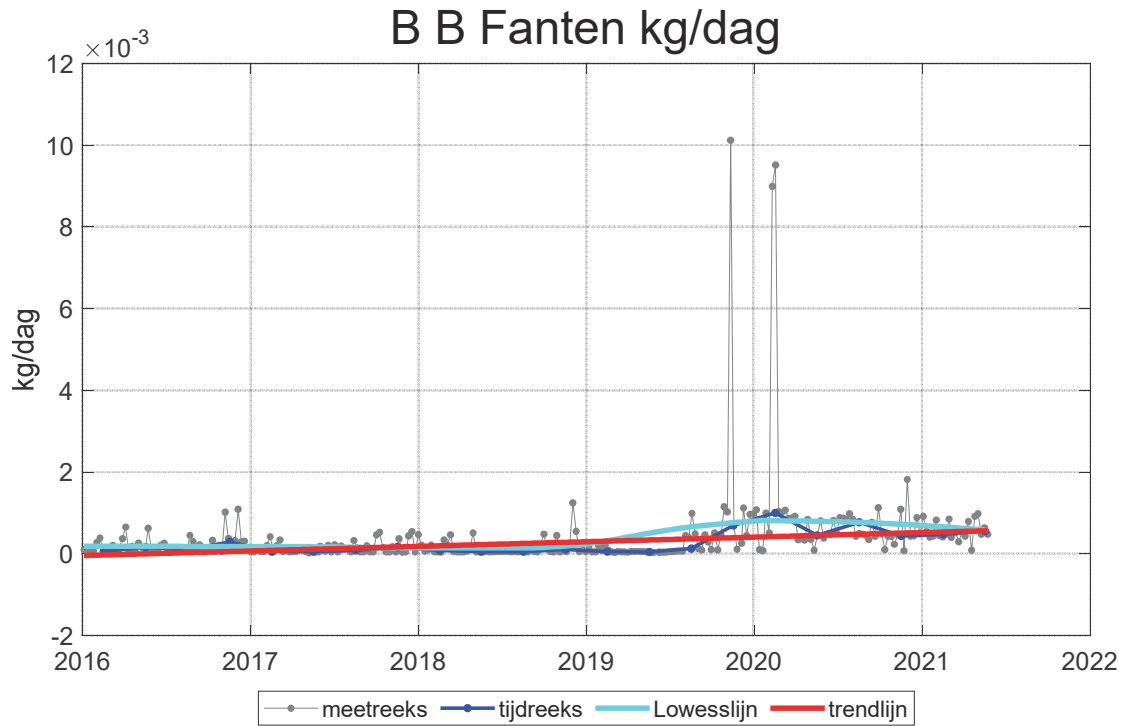
MK-toets: kleine trend. Geschatte trend is -0,16 eenheden per jaar.

7.1.47 Trendplot FI-Anteen kg/dag



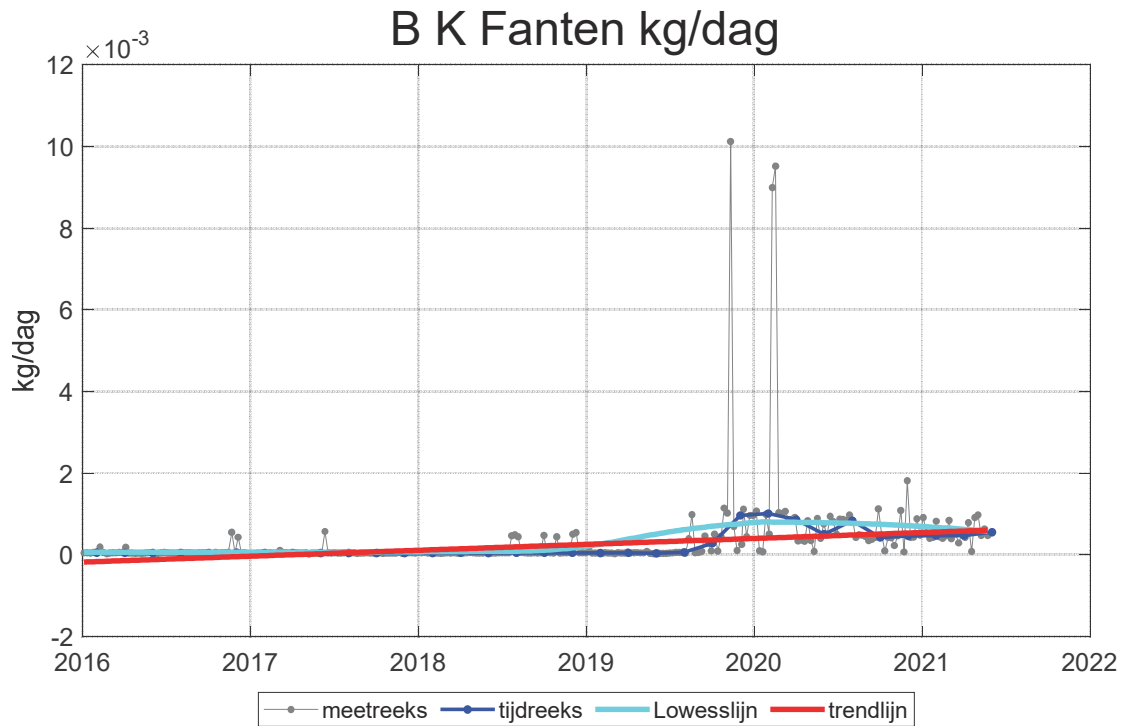
MKs-toets: geen trend. Geschatte trend is $7,94e-06$ eenheden per jaar.

7.1.48 Trendplot B B Fanten kg/dag



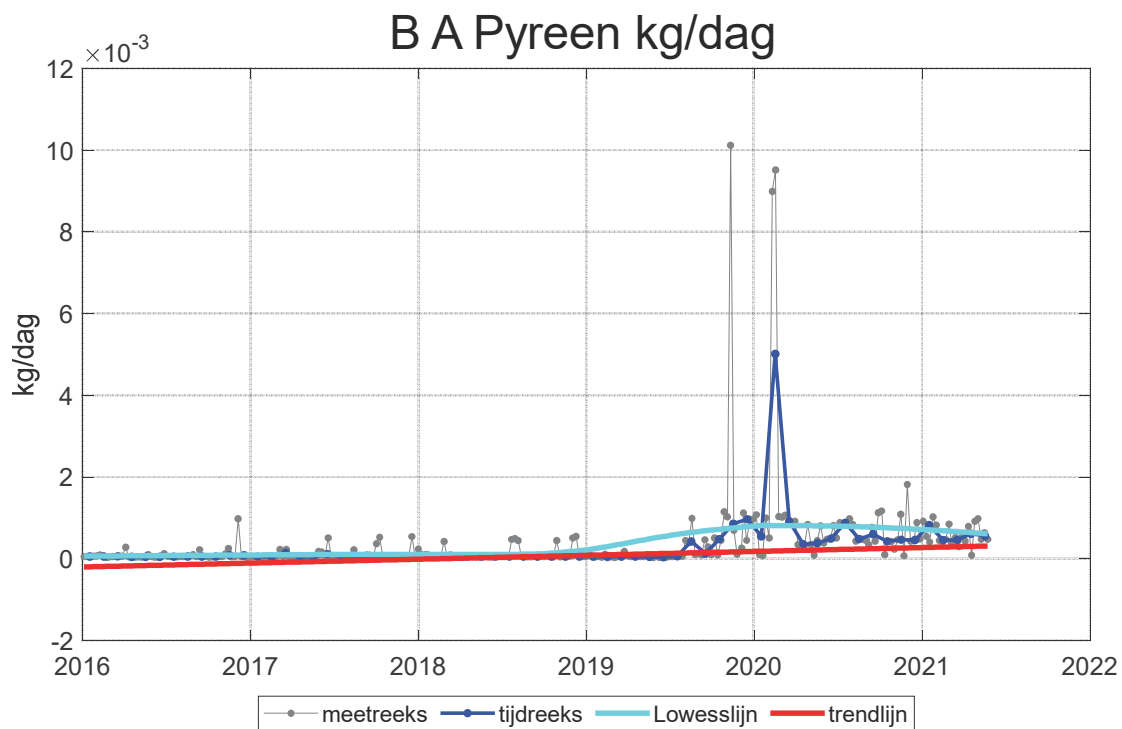
LR-toets: zeer grote trend. Geschatte trend is 0,000113 eenheden per jaar.

7.1.49 Trendplot B K Fanten kg/dag



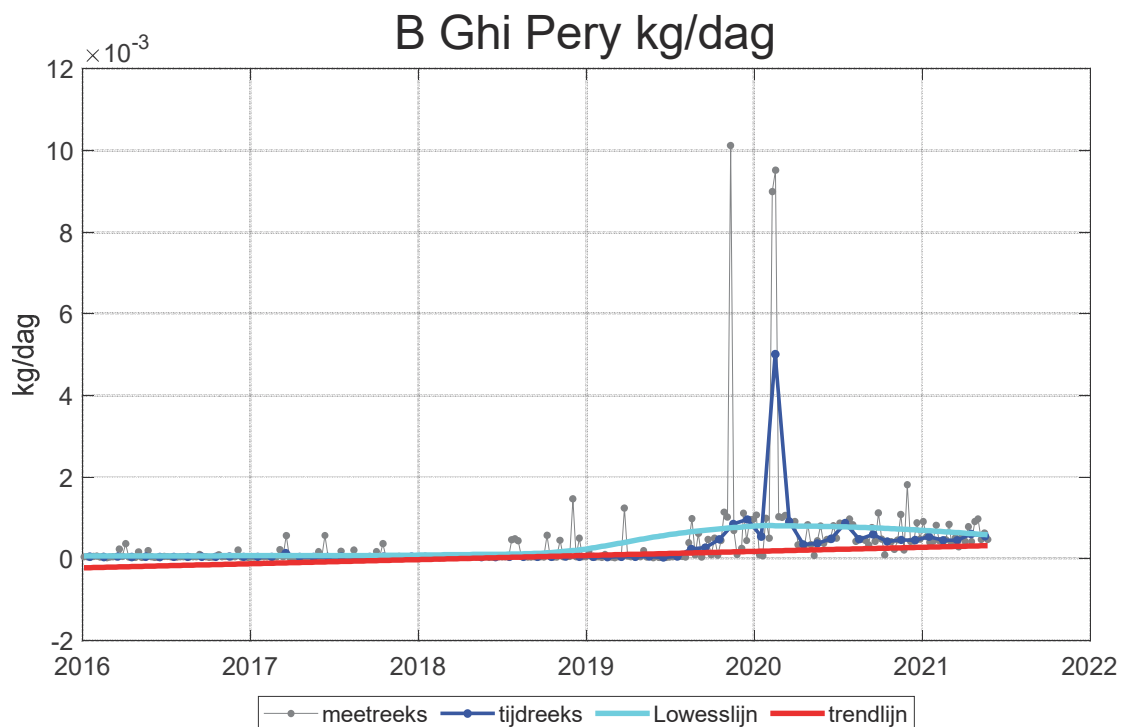
LRa-toets: zeer grote trend. Geschatte trend is 0,000145 eenheden per

7.1.50 Trendplot B A Pyreen kg/dag



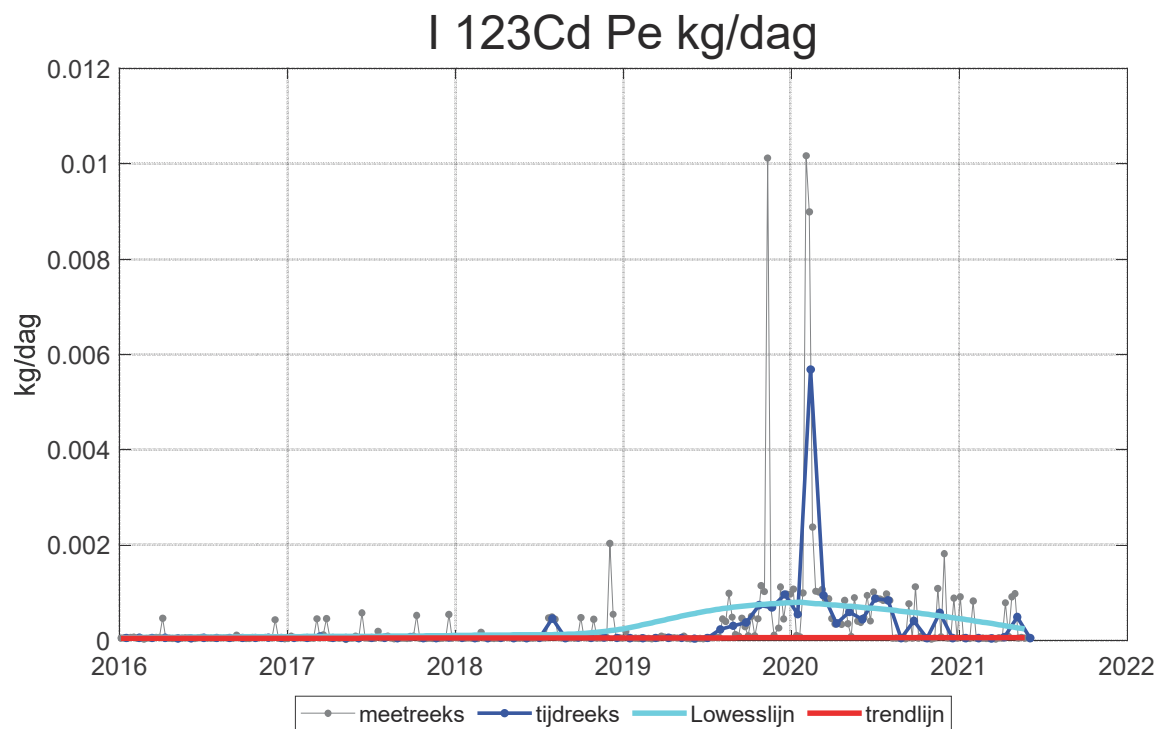
MKsa-toets: zeer grote trend. Geschatte trend is $9,51e-05$ eenheden per

7.1.51 Trendplot B Ghi Pery kg/dag



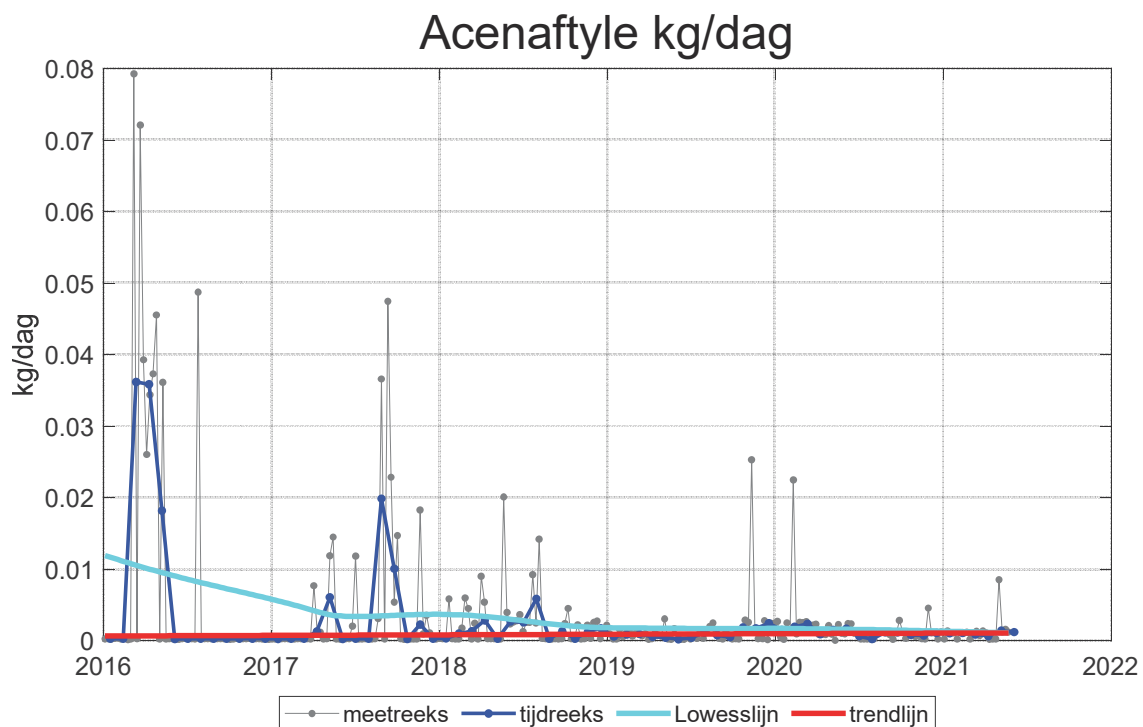
MKsa-toets: zeer grote trend. Geschatte trend is $0,000101$ eenheden per

7.1.52 Trendplot I 123Cd Pe kg/dag



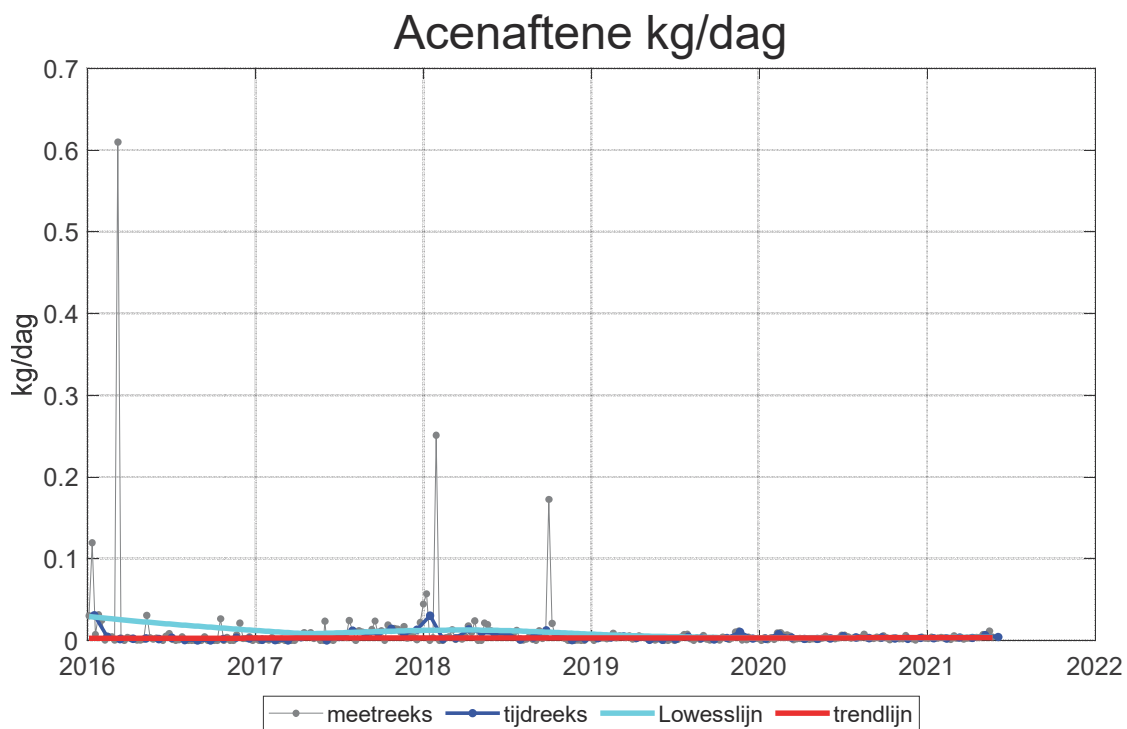
MK-toets: matige trend. Geschatte trend is $2,99e-06$ eenheden per jaar.

7.1.53 Trendplot Acenaftyle kg/dag



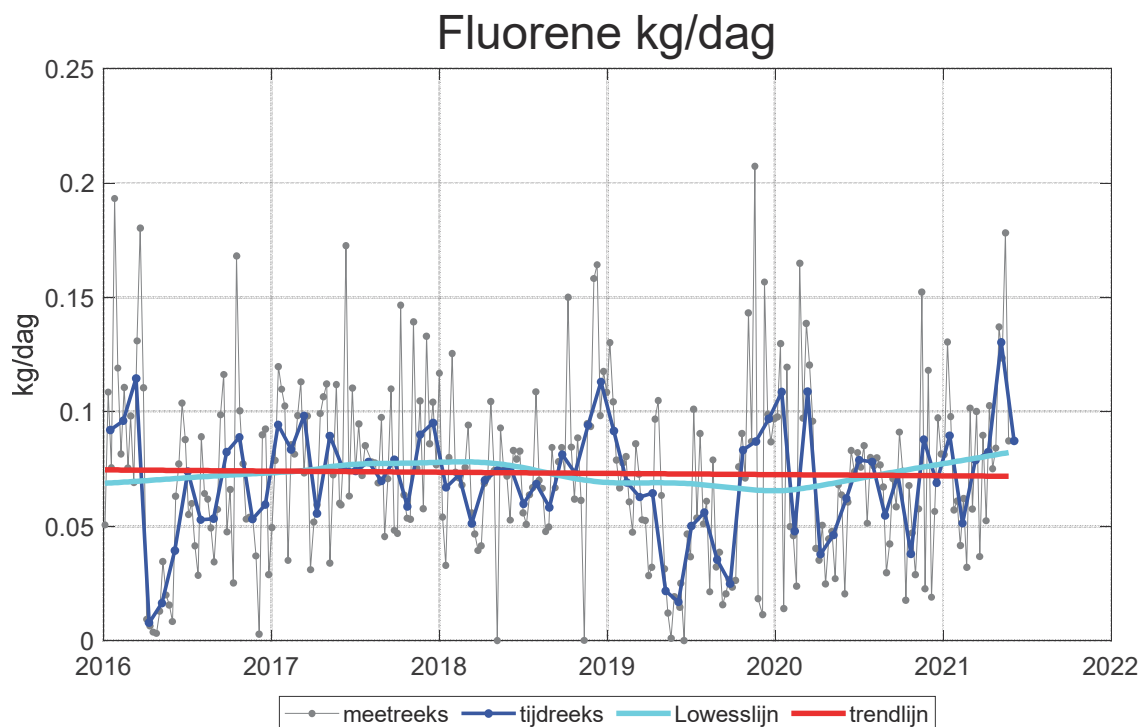
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is $7,93e-05$ eenheden per jaar.

7.1.54 Trendplot Acenaftene kg/dag



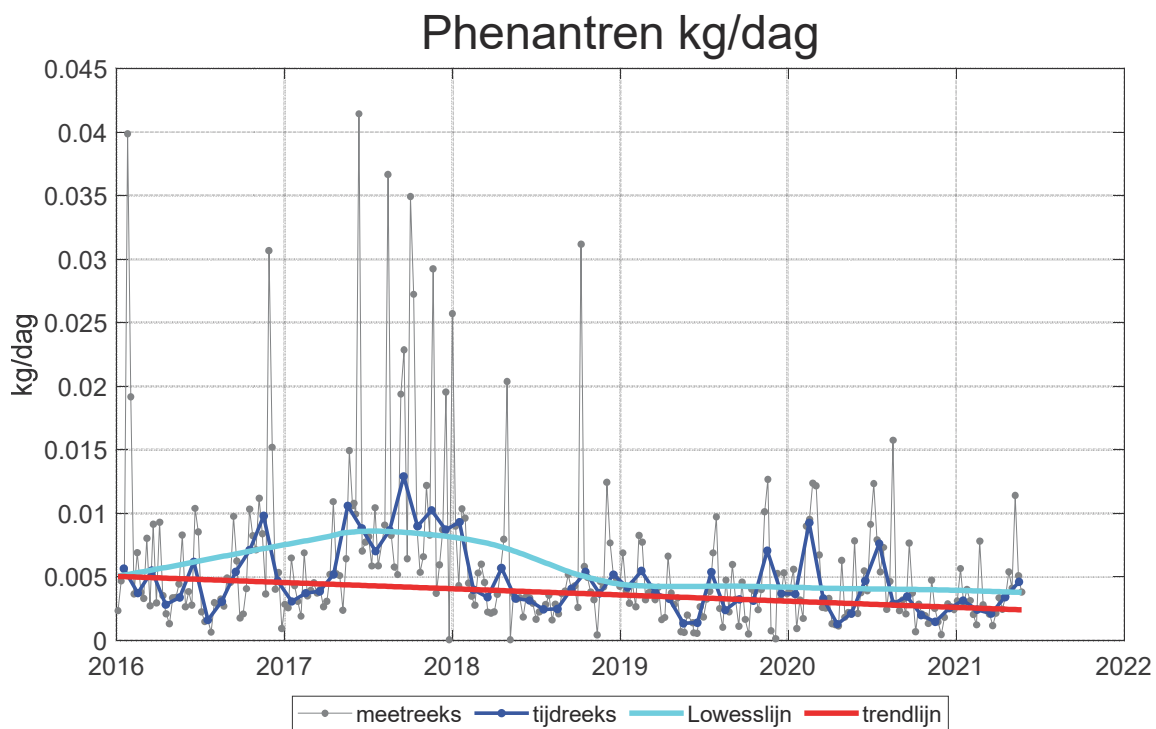
MK-toets: geen trend. Geschatte trend is 0,000107 eenheden per jaar.

7.1.55 Trendplot Fluorene kg/dag



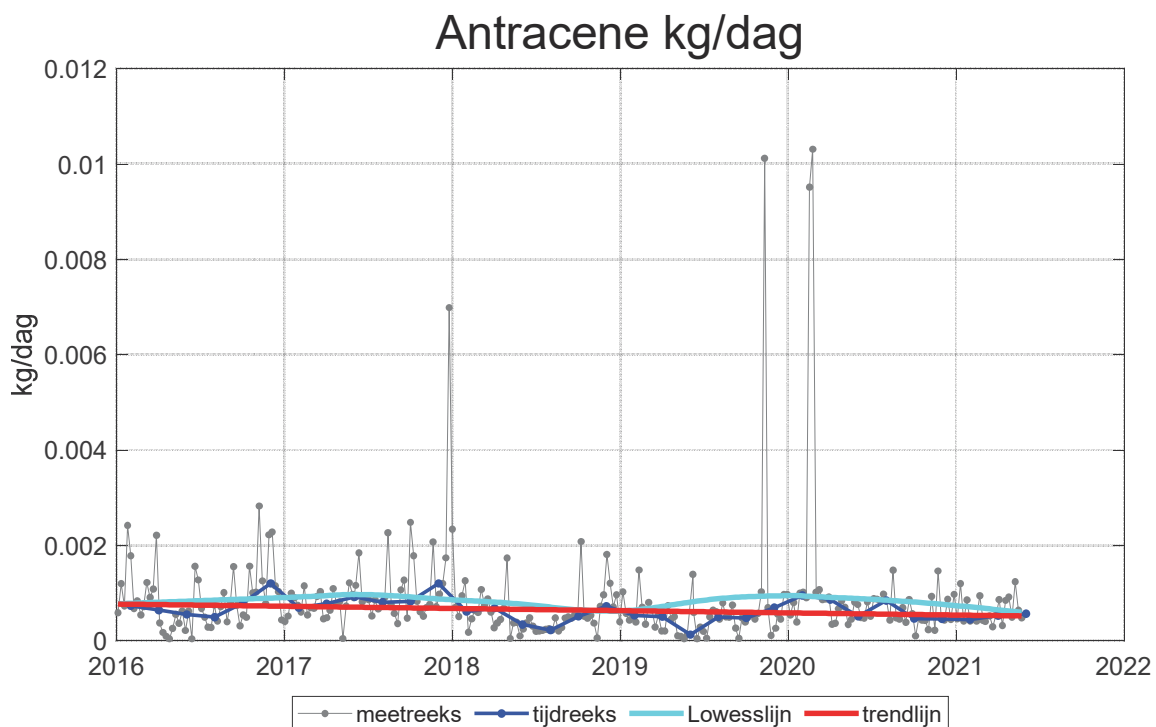
MKs-toets: geen trend. Geschatte trend is -0,000515 eenheden per jaar.

7.1.56 Trendplot Phenantren kg/dag



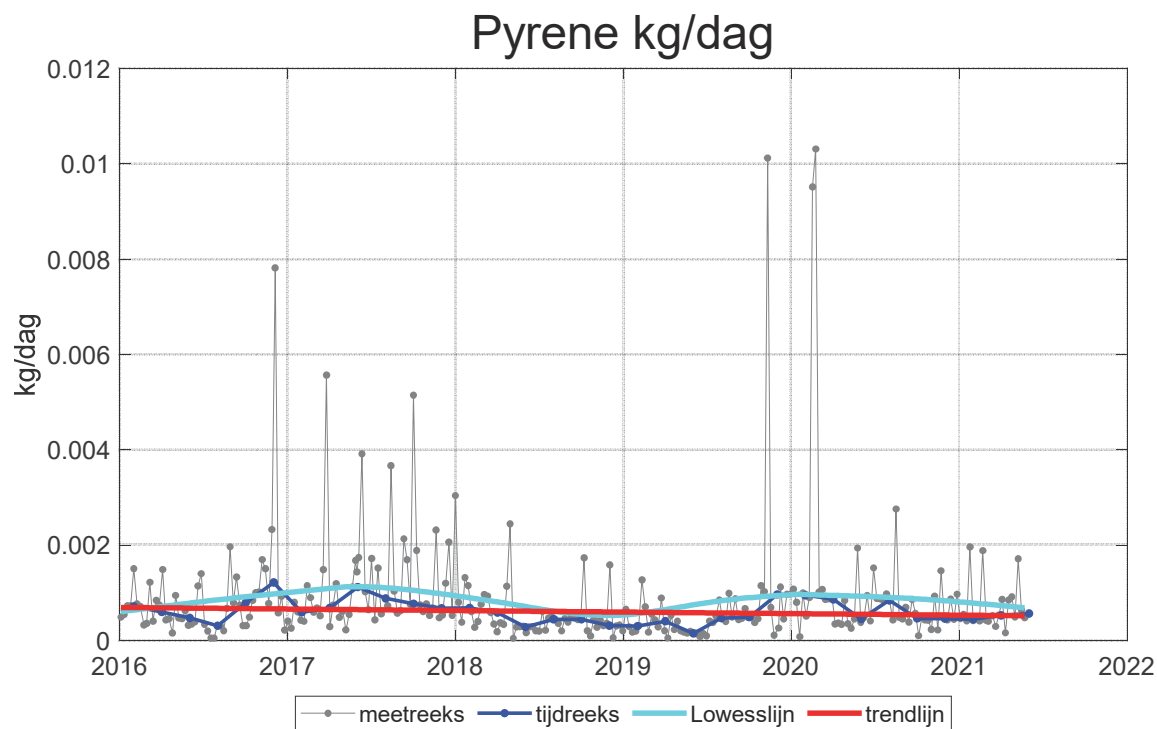
MK-toets: grote trend. Geschatte trend is $-0,000489$ eenheden per jaar.

7.1.57 Trendplot Antracene kg/dag



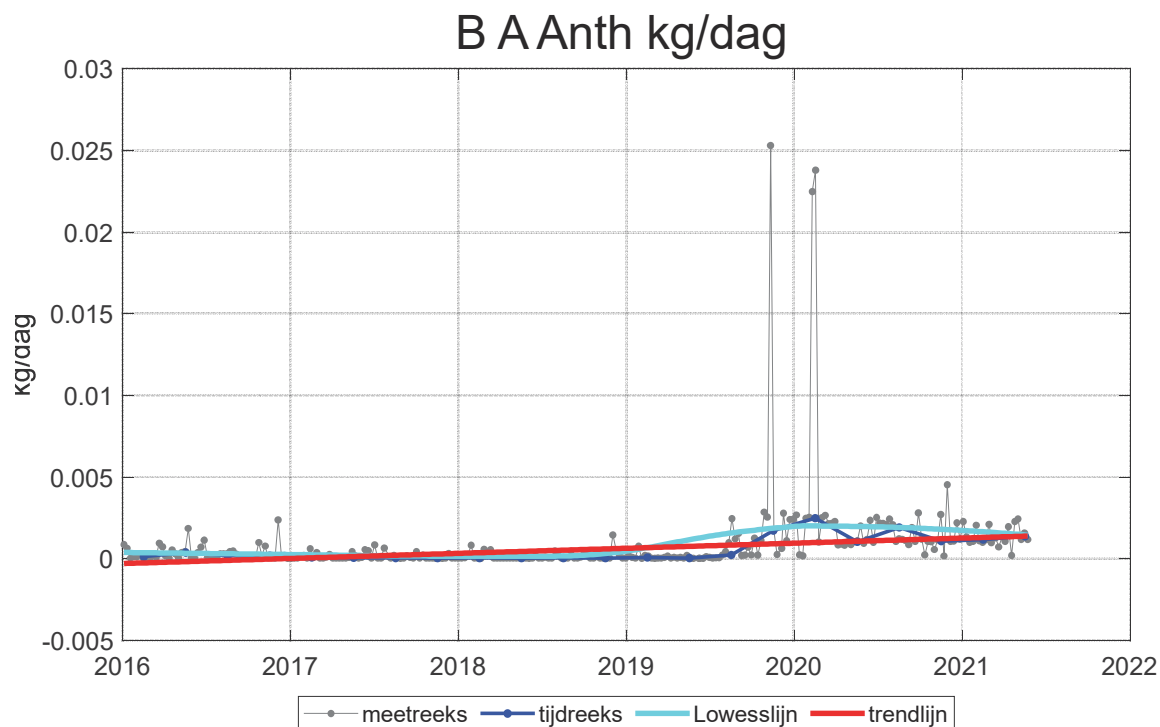
LRA-toets: geen trend. Geschatte trend is $-4,63e-05$ eenheden per jaar.

7.1.58 Trendplot Pyrene kg/dag



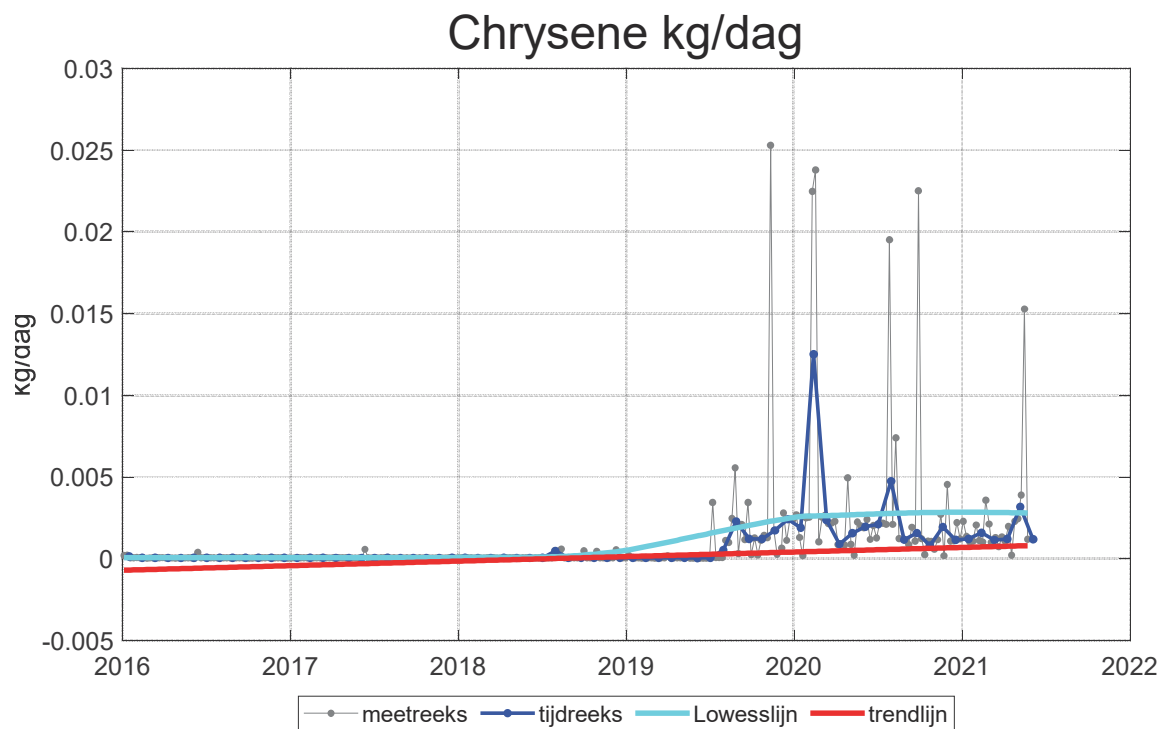
LR-toets: geen trend. Geschatte trend is $-3,23e-05$ eenheden per jaar.

7.1.59 Trendplot B A Anth kg/dag



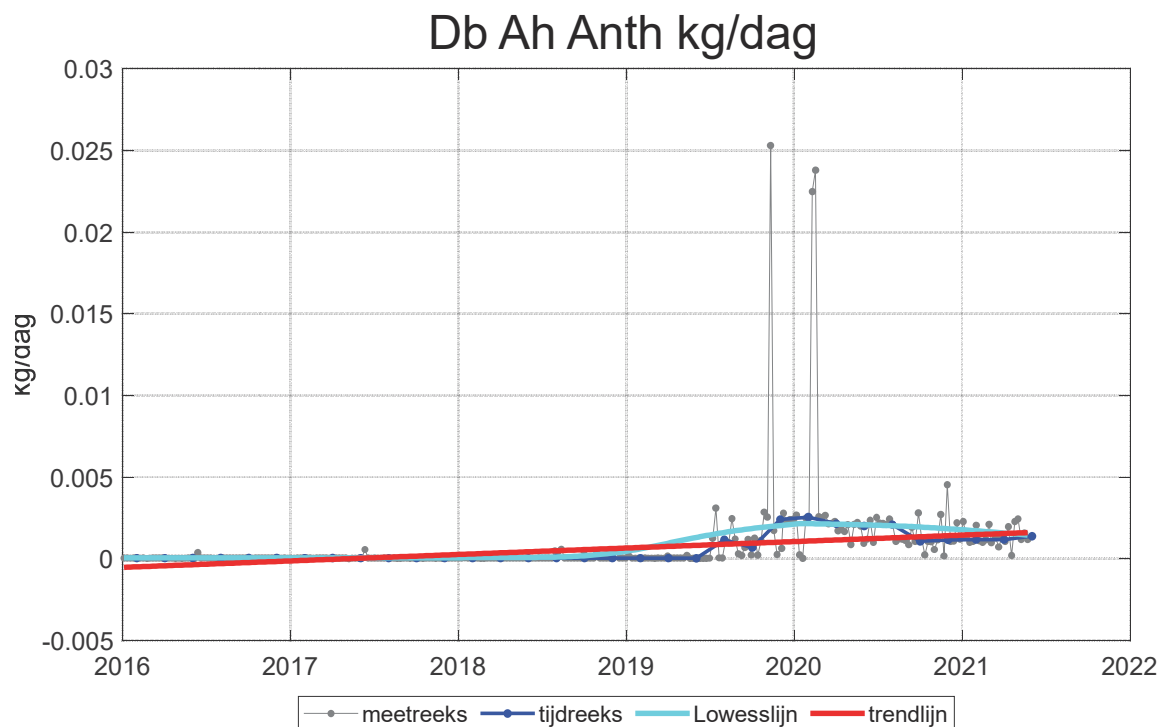
LR-toets: zeer grote trend. Geschatte trend is $0,000312$ eenheden per jaar.

7.1.60 Trendplot Chrysene kg/dag



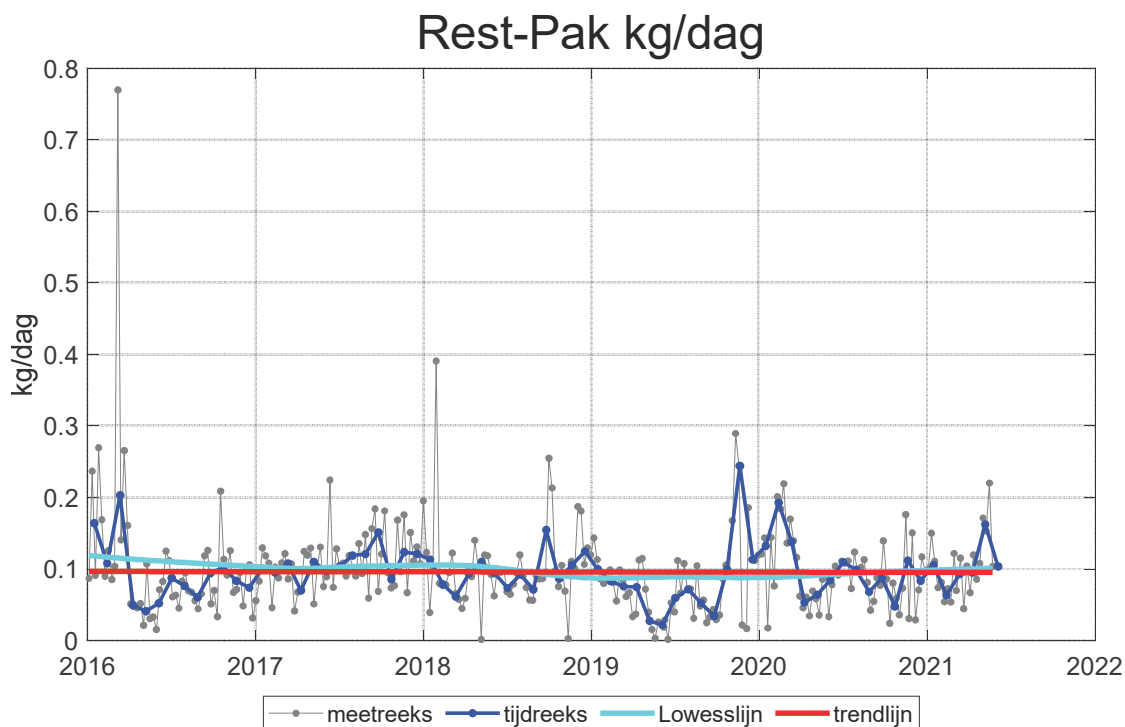
MKsa-toets: zeer grote trend. Geschatte trend is 0,000279 eenheden per

7.1.61 Trendplot Db Ah Anth kg/dag



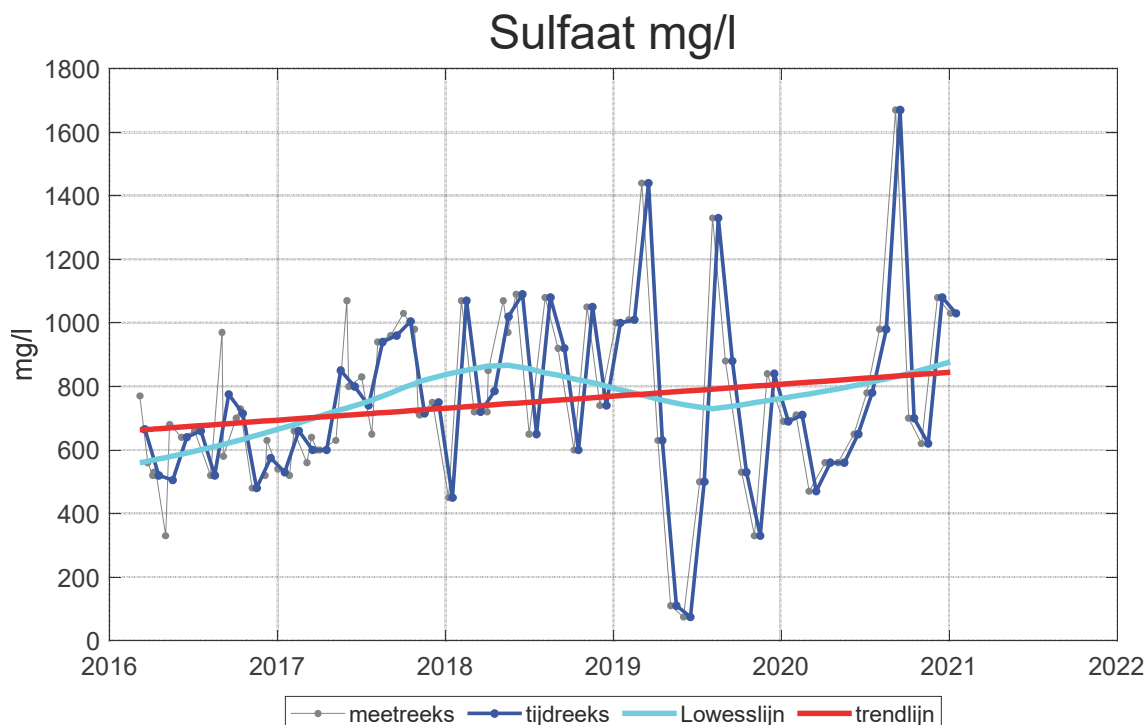
LRa-toets: zeer grote trend. Geschatte trend is 0,000395 eenheden per

7.1.62 Trendplot Rest-Pak kg/dag



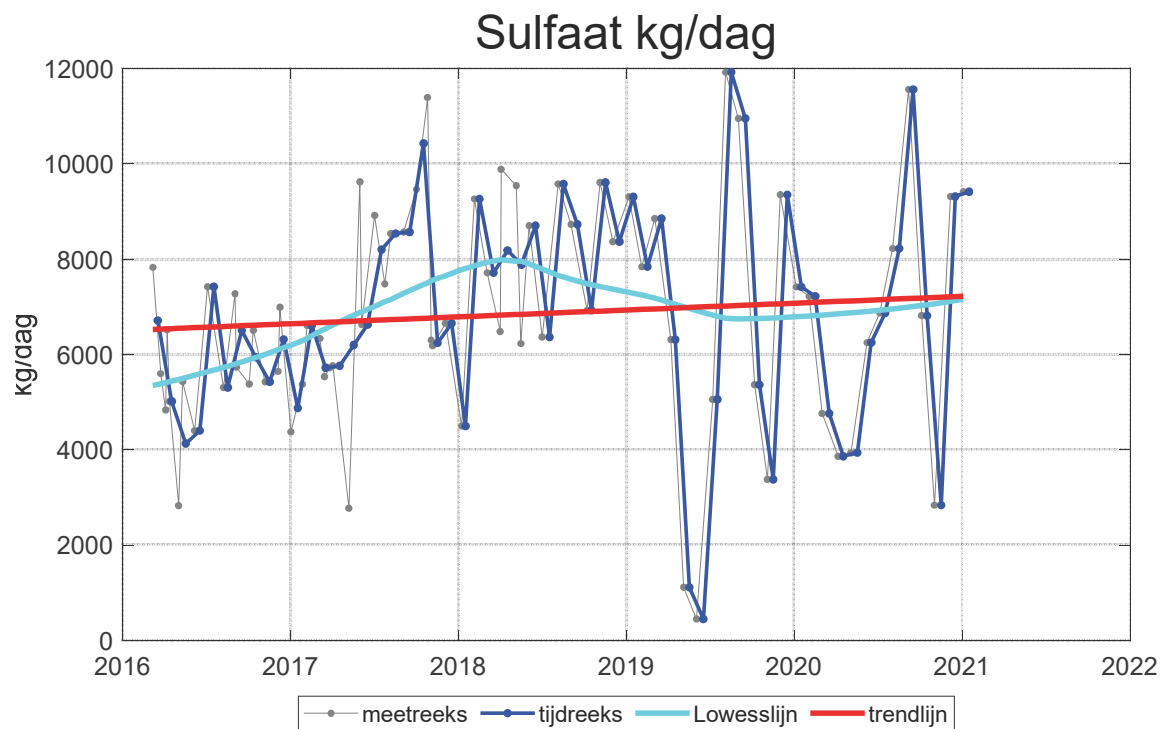
LRsa-toets: geen trend. Geschatte trend is -0,000228 eenheden per jaar.

7.1.63 Trendplot Sulfaat mg/l



LR-toets: geen trend. Geschatte trend is 37,7 eenheden per jaar.

7.1.64 Trendplot Sulfaat kg/dag



LRs-toets: geen trend. Geschatte trend is 144 eenheden per jaar.

Aangehaalde literatuur

- (2003): *Statistische aspecten van lozingseisen*. Icastat, mei 2003, 47 blz.
- (2008): *Beoordeling lozingseisen Shell Nederland Chemie BV*. Icastat, juni 2008, 45 blz.
- (2019): *Trendanalist – Gebruikershandleiding*. Icastat en AMO, april 2019, 47 blz.
- (2019): *Lozingseis-assistent – Gebruikershandleiding*. Icastat en AMO, 16 december 2019, 42 blz. De eerste versie van dit programma (en de handleiding) stamt uit 2003.
- Bayley, G.V. and Hammersley, J.M. (1946): *The effective number of independent observations in an autocorrelated time series*. Journal of the Royal Statistical Society, 8(1B), 1946, pp. 184 – 197.
- Gilbert, R.O. (1987): *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. Van Nostrand Reinhold, New York, 320 pp.
- Helsel, D.R. and Hirsch, R.M. (1991): *Statistical Methods in Water Resources*. Studies in Environmental Science 49. Elsevier, Amsterdam, 510 blz.
- Montgomery, D.C. (1991): *Introduction to Statistical Quality Control*. John Wiley & Sons, New York, second edition, 674 pp.
- Natrella, M.G. (1963): *Experimental Statistics*. NBS Handbook 91, US Department of Commerce.
- NBW (2005): *Lozingseisen WVO-vergunningen*. Nationaal Bestuursakkoord Water, november 2005, 192 blz.
- Sen, P.K. (1968): *Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau*. Journ. Am. Statist. Assoc., 63, blz. 1379 - 1389, 1968.
- SNC (2006): *Het programma Lozingseis-assistent en alternatieven*. , 22 december 2006.
- Theil, H. (1950): *A rank-invariant method of linear and polynomial regression analysis, 1, 2 and 3*. Ned. Akad. Wetensch. Proc., 53, blz. 386 - 392, 521 - 525 en 1397 - 1412.