

rijkswaterstaat
dienst getijdewateren
bibliotheek
grenadiersweg 31
4338 PG middelburg

Kwaliteit regenwater
in de jaren 1975 - 1977
in het Deltagebied.
nota ddmi-81.05

Middelburg, februari 1981
J. Pieters.

Inhoud;

1. Inleiding.
2. Neerslagprocessen.
3. Kwaliteit regenwater.
4. Belastingen en correlaties.
5. Samenvatting en conclusies.

nota DDMI-81.05

1. Inleiding.

In het kader van het WAKWA project worden er massabalansen gemaakt van de diverse bekkens. Aangezien de neerslag voor sommige bekkens een relatief hoge belastingsbron vormt, is het van belang om deze nader te kwantificeren. Om enige informatie te verkrijgen over de regenwaterbelasting zijn in de periode januari '75 t/m oktober '77 regenwatermetingen verricht op de volgende stations: Spijkenisse, Dordrecht, Zierikzee, 's-Heer Arendskerke.

De analyse t.b.v. kwaliteitsonderzoek zijn verricht door de Deltadienst, hoofdafdeling Milieu en Inrichting. De neerslaghoeveelheden zijn overgenomen uit jaaroverzichten van het K.N.M.I.

Overzicht van gemeten parameters.

| STATION | DORDRECHT | | | SPIJKENISSE | | | ZIERIKZEE | | | 's-HEER ARENDSKERKE | | |
|-------------------|-----------|----|----|-------------|----|----|-----------|----|----|---------------------|----|----|
| parameter jaar | 75 | 76 | 77 | 75 | 76 | 77 | 75 | 76 | 77 | 75 | 76 | 77 |
| P-tot | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| N-NH4 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| N-NO3 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| P-PO4 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| pH | x | | | x | | | x | | | x | | |
| Zw. stof | x | | | x | | | x | | | x | | |
| Fe ₂₊ | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| Fe _{tot} | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| Si | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |

Naast de verontreiniging welke door het regenwater wordt aangevoerd - de zogenaamde natte depositie - vindt ook droge depositie plaats door uitzakken van atmosferische stof. De hoeveelheid droge depositie wordt tijdens neerslag automatisch met de regen naar de monsterfles gevoerd. Het grootste deel van de gemeten belasting is echter afkomstig van natte depositie. Bij analyse vinden we dus een getal representatief voor de totale depositie. Daarom worden de resultaten van regenwateronderzoek dikwijls weergegeven in deposities, uitgedrukt in $\text{mg/m}^2/\text{tijdsinterval}$.

2. Neerslagprocessen in de atmosfeer. (lit.3)

2.1. De vorming van neerslag.

In het algemeen ontstaan wolken als gevolg van een stijgende beweging in de atmosfeer. Hierbij koelt de lucht adiabatisch af en kan de condensatie van waterdamp tot druppeltjes plaats vinden. Door de aanwezigheid van kleine deeltjes in de atmosfeer, zogenaamde condensatie- of vrieskernen, kan het condensatieproces al plaats vinden bij een kleine oververzadiging. De condensatiekernen bestaan vaak uit kleine druppeltjes van sterk geconcentreerde zout- of zuuroplossingen. De zoutdruppeltjes zijn meestal van oceanische oorsprong; de zuurdruppeltjes werden voornamelijk in de atmosfeer gebracht door verbrandingsprocessen.

Het belangrijkste proces dat op onze breedtegraad tot neerslagvorming leidt is het volgende: wolkendruppels kunnen gemakkelijk in vloeibare toestand bij temperaturen beneden 0°C voorkomen. Nemen we aan dat de wolk reikt tot een hoogte waar de temperatuur -10°C is (b.v. 4 km) dan is een gedeelte van de druppels als onderkoelde druppeltjes aanwezig en een ander gedeelte als ijskristalletjes. De aanwezigheid van ijskristalletjes is afhankelijk van het voorhanden zijn van vrieskernen. Men neemt aan dat dit kleine deeltjes zijn (opgewaaid van het aardoppervlak) die een kristalstructuur vertonen, overeenkomstig die van ijskristallen. Komen een onderkoeld druppeltje en een ijskristalletje in elkaars nabijheid, dan vindt waterdamptransport plaats van de druppel naar het ijskristal, omdat de waterdampspanning bij het drup-

peltje groter is dan die bij het ijskristal. De waterdamp condenseert op het ijskristal, dat hierdoor aangroeit en een grotere valsnelheid krijgt. Al spoedig begint het dan andere druppels en ijskristallen in te vangen. Afhankelijk van de temperatuur in de onderste lagen van de atmosfeer zal de neerslag dan bestaan uit sneeuw of regen.

2.2. Het uitwassende vermogen van de regen.

Door de volgende processen kunnen kleine deeltjes en gassen uit de atmosfeer verwijderd worden:

1. uitzakken onder invloed van de zwaartekracht;
2. adsorptie aan obstakels, huizen, bomen enz.;
3. chemische reacties, waarbij nieuwe verbindingen ontstaan;
4. opnemen door wolkendruppeltjes in de wolk, de z.g.n. rain out;
5. invangen door regendruppels en sneeuwvlokken onder de wolk, de z.g.n. wash out.

Het uitzakken onder invloed van de zwaartekracht en de adsorptie aan oppervlakken wordt de droge depositie genoemd.

De verontreiniging in het regenwater aan het aardoppervlak bestaat uit verontreiniging die is opgenomen door de wolkendruppeltjes (4 rain out), maar ook uit de verontreiniging die werd ingevangen door regendruppels tijdens hun val door de luchtlaag onder de wolk (5 wash out).

Uit bovenstaande volgt dat luchtverontreiniging boven steden en industriële concentraties een duidelijke invloed zal hebben op de samenstelling van de neerslag. Niet alleen zal deze invloed zich doen gelden in een verhoging van de concentraties aan ingevangen stoffen, maar ook zal men een breder scala van elementen aantreffen.

Enige voorbeelden:

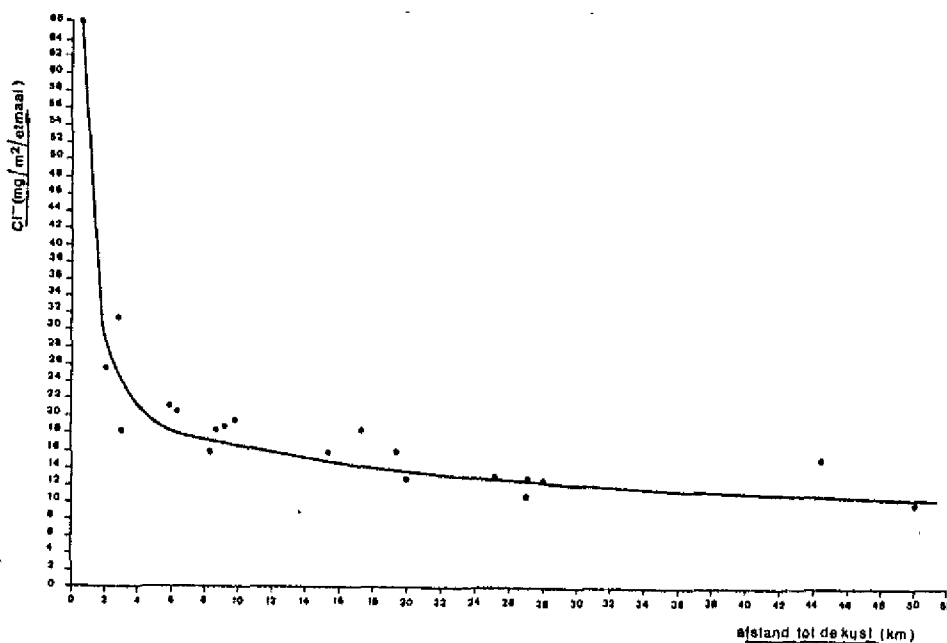
1. hoog sulfaatgehalte: door de aanwezigheid van wooncentra en industrieën
2. hoog nitraatgehalte: industrie
3. hoog natrium- en chloridegehalte: voornamelijk door natuurlijke oorzaken b.v. nabijheid van zee of oceaan
4. hoog calciumgehalte: steenfabriek en kalkbranderij
5. hoog loodgehalte: in gebieden met veel gemotoriseerd verkeer
6. hoog gehalte aan sporen metaal (vnl. Mn, Fe): bij aanwezigheid staalindustrie

3. Kwaliteit van het regenwater.

3.1. Chloride.

Hoewel chloride niet in de parameterlijst is opgenomen, toch het volgende over chloride, omdat onze stations vrij dicht bij de kust liggen. Onder sea-spray worden verstaan alle deeltjes welke afkomstig zijn van door de wind verstoven golftoppen op zee. Het verstoven water verdampt en allerlei zouten blijven als vaste deeltjes over, welke dan met aanlandige winden naar het vasteland worden gevoerd.

In onderstaande figuur is de chloridedepositie weergegeven als functie van de afstand tot de kust. (Deze punten komen uit een onderzoek in Noord-Holland over de periode 1 jan. '74 tot 1 jan. '76 door Prov. Waterstaat Noord-Holland. (lit. 1.)



De depositie van chloride als functie van de afstand tot de kust.

| | | |
|---|---------|---------------------------|
| Depositie per m ² per etmaal | 10 - 66 | mg/m ² /etmaal |
| Concentratie | 4 - 29 | mg/l |

Brinkmann van het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening (lit. 2) vindt voor onze stations de volgende gemiddelde concentraties:

| | 's Heer Arendskerke | Zierikzee | Dordrecht | Spijkenisse |
|---------------|---------------------|-----------|-----------|-------------|
| chloride mg/l | 14 | 25 | 9 | 12 |

3.2. pH.

De gemiddelde pH waarden zijn als volgt berekend

$$pH = - \log \frac{\sum_i H_i^{+mm_i}}{\sum_i mm_i}$$

De afzonderlijke pH waarden worden omgezet in H^{+} concentraties en vermenigvuldigd met de bijbehorende hoeveelheid neerslag. Men verkrijgt dan de hoeveelheid H^{+} ionen. De hoeveelheid H^{+} ionen worden gesommeerd en gedeeld door de gesommeerde hoeveelheden neerslag. Berekenende pH waarden.

| 's-Heer Arendskerke | Zierikzee | Dordrecht | Spijkenisse |
|---------------------|-----------|-----------|-------------|
| 4.45 | 4.40 | 4.75 | 4.33 |

Deze waarden komen goed overeen met elders gevonden waarden. De natuurlijke achtergrondwaarde van de pH ligt tussen de 5 en 8.

In de periode van 1950 tot 1970 daalde de pH voor vele meetpunten van gemiddeld 6 tot gemiddeld 4 door de industriële expansie en de hiermee gepaard gaande SO_2 emissie. Volgens verschillende auteurs is er nog steeds een tendens tot daling van de pH (d.w.z. verzuring) vanwege verontreiniging. Daar onze meetreeks slechts uit één jaar bestaat valt hierover weinig te zeggen.

3.3. Nitraat en ammonium.

De natuurlijke achtergronddepositie van nitraat wordt geschat op minder dan $1 \text{ mg/m}^2/\text{dag}$ (0.5 mg/l), die van ammonium op minder dan $0.5 \text{ mg/m}^2/\text{dag}$ (0.25 mg/l).

Na 1950 nam het nitraatgehalte van de neerslag snel toe. Deze stijging wordt toegeschreven aan de industriële ontwikkeling.

In 1970 was de nitraatdepositie t.o.v. 1950 op de meeste meetpunten vertweevoudigd en op sommige meetpunten zelfs verviervoudigd.

| Nitraat | 's-Heer Arendsk. | Zierikzee | Dordrecht | Spijkenisse | Epe (RID) |
|--------------------------------------|------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|
| depositie $\text{mg/m}^2/\text{dag}$ | 1.36 | 1.50 | 1.60 | 2.13 | 1.4 |
| concentr. mg/l | 0.74 | 0.81 | 0.87 | 1.07 | 0.7 |
| Ammonium | | | | | |
| depositie $\text{mg/m}^2/\text{dag}$ | 2.43 | 2.63 | 3.53 | 4.13 | 2.2 |
| concentr. mg/l | 1.31 | 1.39 | 1.87 | 2.12 | 1.05 |

Bij de 4 Deltadienst meetpunten zien we een duidelijke stijging in de gehalten van nitraat en ammonium in noordoostelijke richting waar meer industriële en stedelijke verontreiniging optreedt.

3.4. Fosfaat.

| | 's-Heer Arendsk. | Zierikzee | Dordrecht | Spijkenisse | Epe (RID) |
|--------------------------------------|------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|
| P-tot | | | | | |
| depositie $\text{mg/m}^2/\text{dag}$ | 0.27 | 0.26 | 0.33 | 0.90 | |
| concentr. mg/l | 0.15 | 0.14 | 0.18 | 0.45 | 0.28 |
| P-PO4 | | | | | |
| depositie $\text{mg/m}^2/\text{dag}$ | 0.12 | 0.13 | 0.17 | 0.53 | |
| concentr. mg/l | 0.07 | 0.07 | 0.09 | 0.26 | |

Evenals bij nitraat en ammonium zien we dat in de Zuid-Hollandse meetpunten grotere deposities (en concentraties) gemeten worden dan in de Zeeuwse. De oorzaak hiervan is ook weer de grotere industriële en stedelijke verontreiniging die bij Spijkenisse het grootst is en in zuidelijke en oostelijke richting afneemt.

3.5. IJzer.

De natuurlijke depositie van Fetot is kleiner dan $0.30 \text{ mg/m}^2/\text{dag}$ (of 0.15 mg/l).

| | 's-Heer Arendsk. | Zierikzee | Dordrecht | Spijkenisse | Wageningen (lit.) |
|---------------------------------------|------------------|-----------|-----------|-------------|----------------------|
| Fe_{tot} | | | | | |
| depositie $\text{mg/m}^2/\text{etm.}$ | 0.47 | 0.46 | 0.53 | 1.09 | 0.46 |
| concentr. mg/l | 0.25 | 0.25 | 0.26 | 0.55 | |
| Fe_{2+} | | | | | |
| depositie $\text{mg/m}^2/\text{etm.}$ | 0.23 | 0.19 | 0.25 | 0.51 | |
| concentr. mg/l | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.26 | |

IJzer is een verontreiniging die hoofdzakelijk afkomstig is van de ijzer- en staalindustrie. Bij metingen in Zuid-Holland werd in de directe omgeving van het Hoogovencomplex een depositie gemeten van $25.2 \text{ mg/m}^2/\text{dag}$. De ligging t.o.v. de industriegebieden komt ook bij onze metingen tot uiting.

3.6. Silicium.

| | 's-Heer Arendsk. | Zierikzee | Dordrecht | Spijkenisse |
|--------------------------------------|------------------|-----------|-----------|-------------|
| depositie $\text{mg/m}^2/\text{dag}$ | 0.20 | 0.25 | 0.20 | 0.38 |
| concentr. mg/l | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.18 |

Uitgezonderd Spijkenisse werden er vrijwel dezelfde Si-concentraties gemeten. De hogere concentratie in Spijkenisse zou veroorzaakt kunnen worden door glasindustrie.

3.7. Zwevende stof.

| | 's-Heer Arendsk. | Zierikzee | Dordrecht | Spijkenisse |
|--------------------------------------|------------------|-----------|-----------|-------------|
| depositie $\text{mg/m}^2/\text{dag}$ | 48.77 | 82.16 | 58.52 | 97.24 |
| concentr. mg/l | 22.35 | 38.50 | 29.39 | 40.19 |

Opvallend is de hoge concentratie aan zwevende stof in Zierikzee. Evenals bij andere parameters zou men hier een gehalte verwachten dat zou liggen tussen die van 's-Heer Arendskerke en Dordrecht. Een lokale oorzaak zou hieraan ten grondslag kunnen liggen.

4. Belastingen en correlaties.

Bijlagen 2 t/m 8 die de belastingen weergeven in $\text{mg/m}^2/\text{maand}$, doen een correlatie vermoeden tussen de verschillende parameters. De resultaten van de correlatieberekeningen worden weergegeven in bijlage 9 en 10 (absolute waarde correlatie-coëfficiënt en aantal).

Verklaring sterretjes:

- * tweezijdige toetsing met 5 % significantiegebied.
- ** tweezijdige toetsing met 1 % significantiegebied.
- *** tweezijdige toetsing met 0.1 % significantiegebied.

Een sterretje in de tabel geeft dus de aanwezigheid van correlatie aan. Het aantal sterretjes bij een correlatie-coëfficiënt geeft de

betrouwbaarheidsdrempel aan.

In de tabel zien we dat er tussen verschillende parameters correlaties bestaan met hoge significantie. Verdere berekeningen geven te zien dat er een verband bestaat tussen de verschillende parameters maar vanwege de hoge restspreiding zijn de voorspellingswaarden weinig zinvol. (zie bijlage 11 en 12)

5. Samenvatting en conclusies.

Samenvattende tabel. A in $\text{mg/m}^2/\text{dag}$ B en C in mg/l

| STATION | 's-HEER ARENSKERKE | | | | ZIERIKZEE | | | | DORDRECHT | | | | SPIJKENISSE | | | |
|--------------------|--------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| | A | B | C | D | A | B | C | D | A | B | C | D | A | B | C | D |
| PARAMETER | gew. dep. | gew. gem. | aan- gem. | aan- tal | gew. dep. | gew. gem. | aan- gem. | aan- tal | gew. dep. | gew. gem. | aan- gem. | aan- tal | gew. dep. | gew. gem. | aan- gem. | aan- tal |
| P-tot | 0.27 | 0.15 | 0.16 | 67 | 0.26 | 0.14 | 0.15 | 62 | 0.33 | 0.18 | 0.20 | 59 | 0.90 | 0.45 | 0.46 | 55 |
| P- PO_4 | 0.12 | 0.07 | 0.07 | 66 | 0.13 | 0.07 | 0.07 | 64 | 0.17 | 0.09 | 0.11 | 61 | 0.53 | 0.26 | 0.26 | 57 |
| N- NH_4 | 2.43 | 1.31 | 1.37 | 64 | 2.63 | 1.39 | 1.51 | 63 | 3.53 | 1.87 | 2.13 | 60 | 4.13 | 2.12 | 2.10 | 55 |
| N- NO_3 | 1.36 | 0.74 | 0.74 | 65 | 1.50 | 0.81 | 0.86 | 63 | 1.60 | 0.87 | 0.97 | 59 | 2.13 | 1.07 | 1.02 | 56 |
| Fe $_{2+}$ | 0.23 | 0.12 | 0.12 | 55 | 0.19 | 0.10 | 0.11 | 54 | 0.25 | 0.12 | 0.14 | 52 | 0.51 | 0.26 | 0.23 | 47 |
| Fe $_{\text{tot}}$ | 0.47 | 0.25 | 0.26 | 57 | 0.46 | 0.25 | 0.24 | 56 | 0.53 | 0.26 | 0.33 | 52 | 1.09 | 0.55 | 0.53 | 47 |
| Si | 0.20 | 0.10 | 0.11 | 64 | 0.25 | 0.12 | 0.12 | 59 | 0.20 | 0.10 | 0.12 | 57 | 0.38 | 0.18 | 0.19 | 53 |
| Zw. stof | 48.77 | 22.35 | 20.39 | 31 | 82.16 | 38.50 | 29.93 | 27 | 58.52 | 29.39 | 27.28 | 24 | 97.24 | 40.19 | 38.22 | 25 |
| pH | | 4.45 | | 21 | | 4.40 | | 17 | | 4.75 | | 17 | | 4.33 | | 17 |

$$A = \text{depositie} = \frac{\sum_i \text{mm}_i * C_i}{\sum_i \text{dagen in } i} \quad \text{mg/m}^2/\text{dag}$$

(berekend over 3 jaar)

$$B = \text{gewogen gemiddelde} = \frac{\sum_i \text{mm}_i * C_i}{\sum_i \text{mm}_i} \quad \text{mg/l}$$

(berekend over 3 jaar)

$$C = \text{rekenkundig gem.} = \frac{\sum_i C_i}{n} \quad \text{mg/l}$$

(berekend over 3 jaar)

$$\overline{\text{pH}} = \text{gemiddelde pH} = -\log \frac{\sum_i \text{H}_i^+ * \text{mm}_i}{\sum_i \text{mm}_i} \quad \text{s.e.}$$

mm_i aantal millimeters neerslag in periode i met bijbehorende
 C_i concentratie.

a.

Voor het maken van de massabalansen hebben we concentratie nodig van

de neerslag. Uit bovenstaande tabel kunnen we dus het gewogen gemiddelde gehalte nemen van een station wat representatief is voor een bepaald bekken. We nemen het gewogen gemiddelde omdat bij de oppervlaktebelasting een regenbui van 10 mm met concentratie 0.6 mg/l van een bepaalde component even zwaar meetelt als één van 60 mm met concentratie van 0.10 mg/l. ($60 \times 0.10 + 10 \times 0.6 = 12 \text{ mg/m}^2/\text{tijdinterval}$ of $70 \times 0.35 = 24.5 \text{ mg/m}^2/\text{tijdinterval}$)
Het gewogen gemiddelde is een getal dat afkomstig is van de totale depositie (nat + droog) gedeeld door het aantal mm neerslag.

b.

Naast het feit, dat we het gewogen gemiddelde gebruiken is het belangrijk het juiste station te nemen, daar er bij onze stations een duidelijke toename in de concentraties is waar te nemen in noordoostelijke richting.

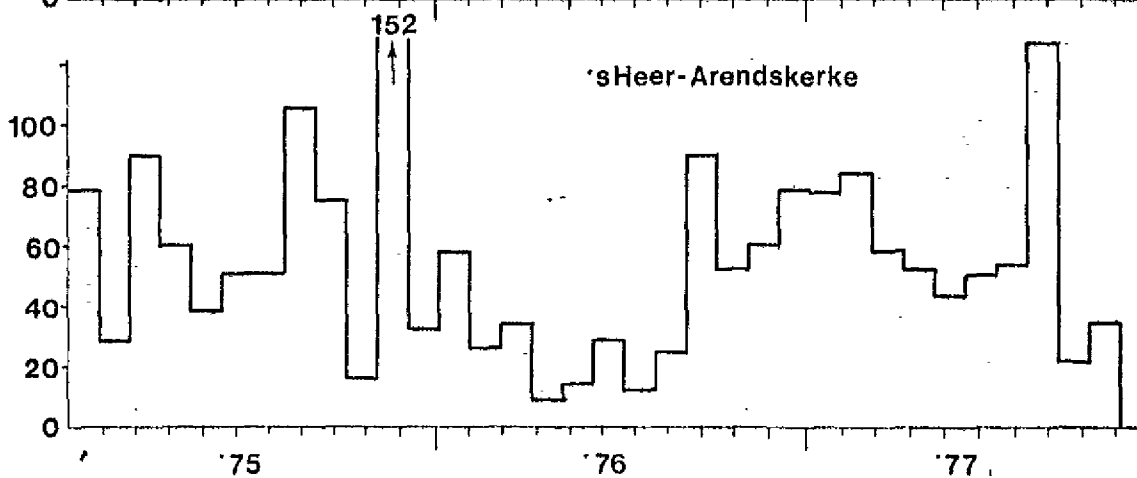
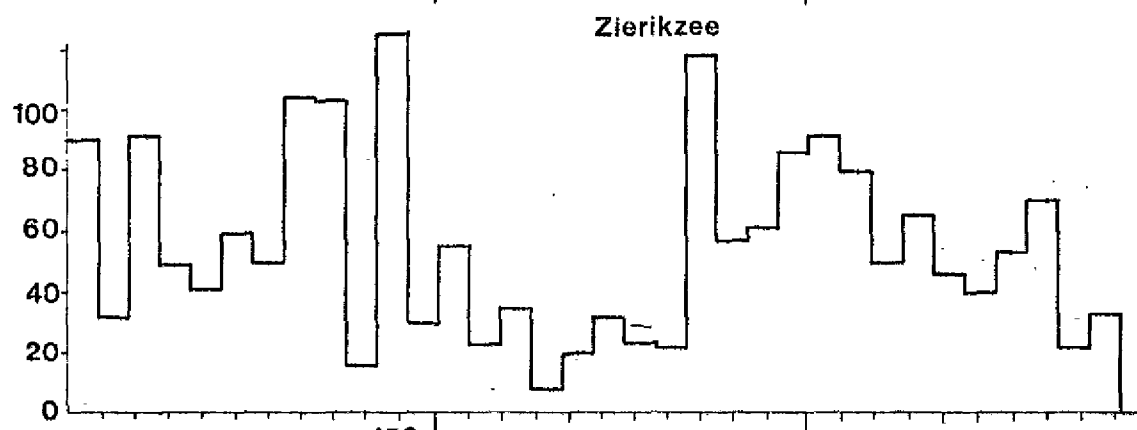
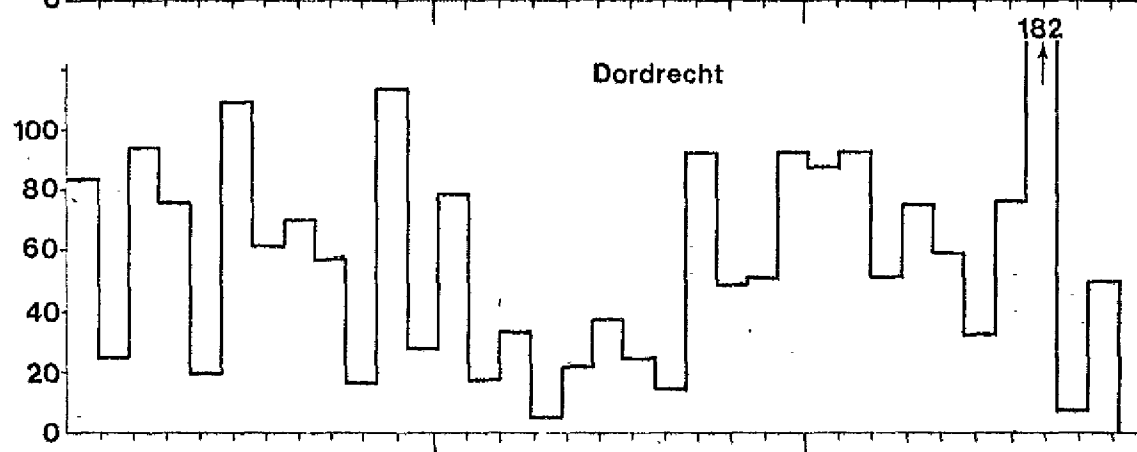
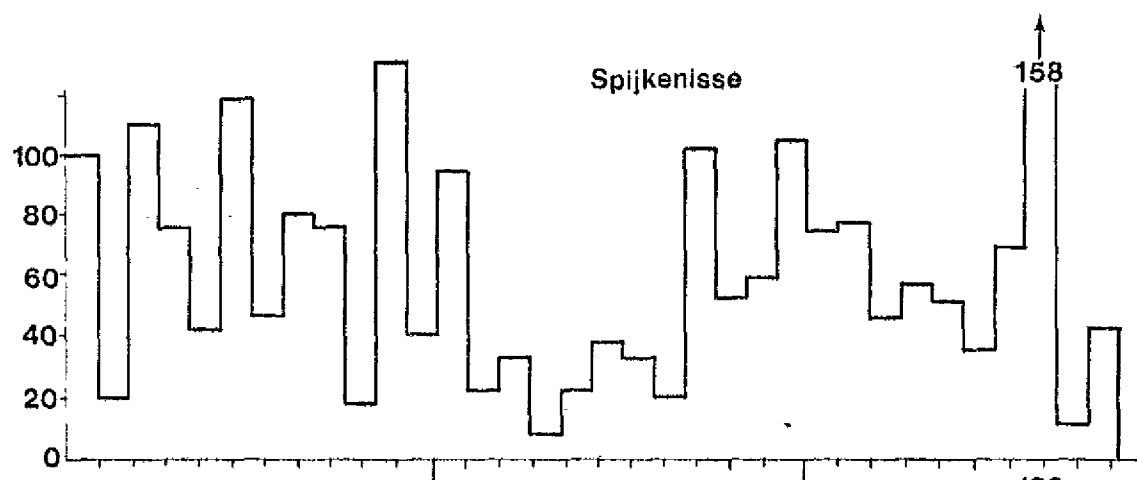
c.

Verder hebben we gezien dat er van correlatie sprake is bij verschillende parameters.

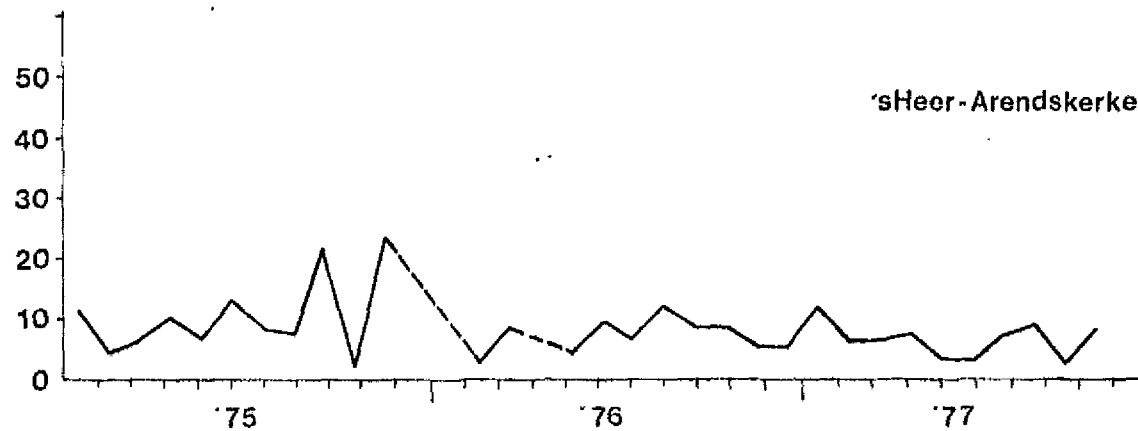
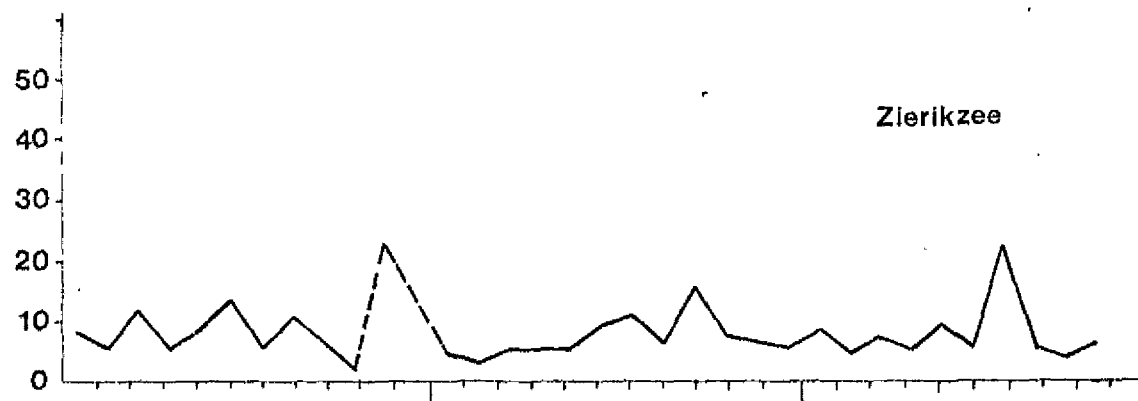
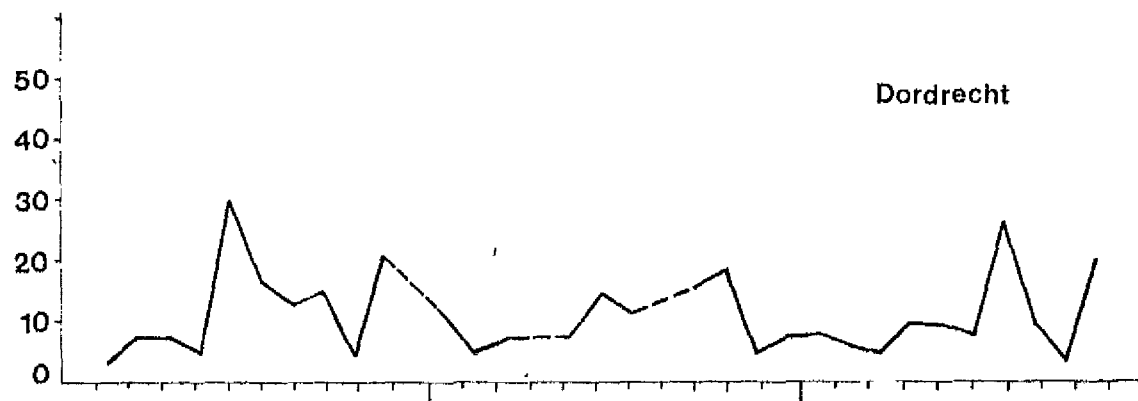
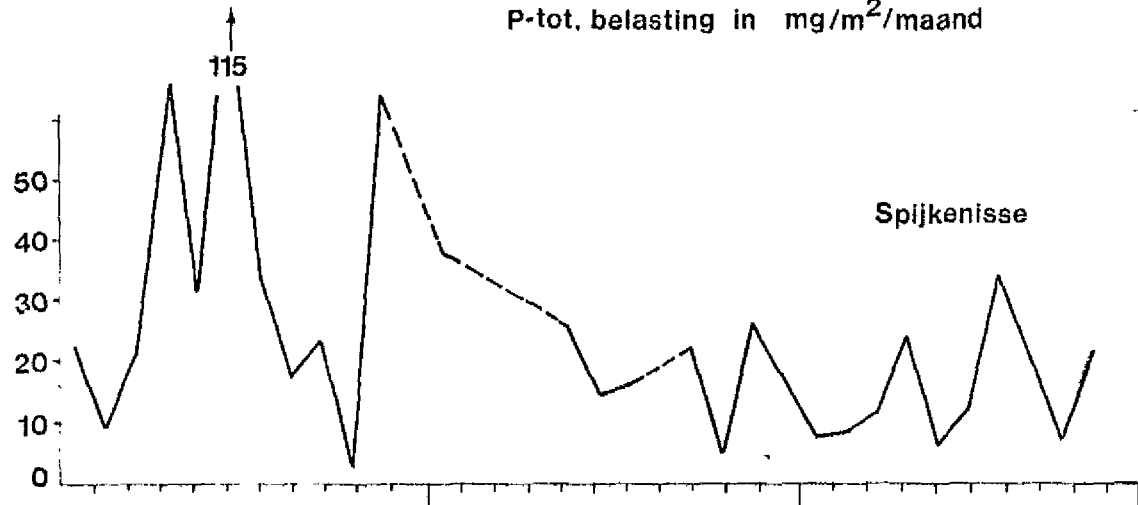
Literatuur:

1. A.J. Vermeulen, Immissie-onderzoek met regenvangers.
2. Dr. F.J.J. Brinkmann, Meetnet regenwater kwaliteit.
3. L.A. Conrads en E. Buijsman, Chemie van regenwater.

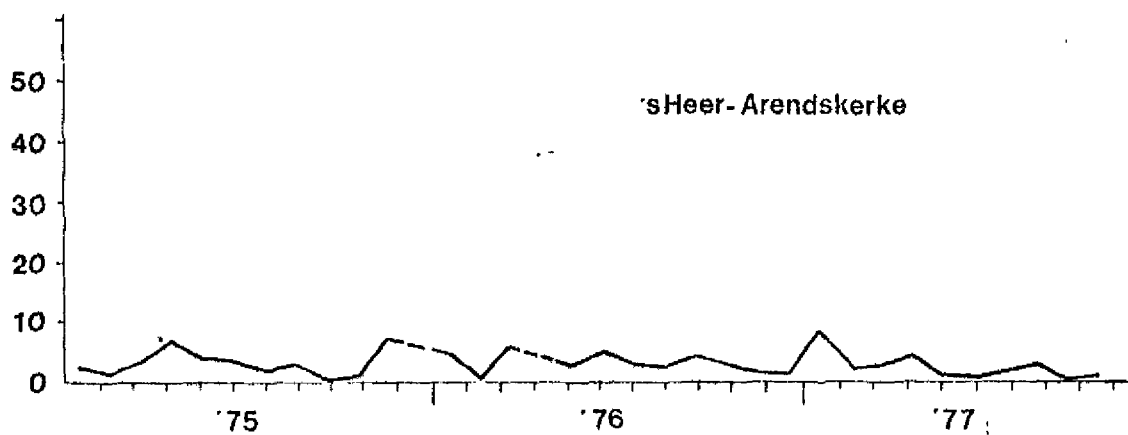
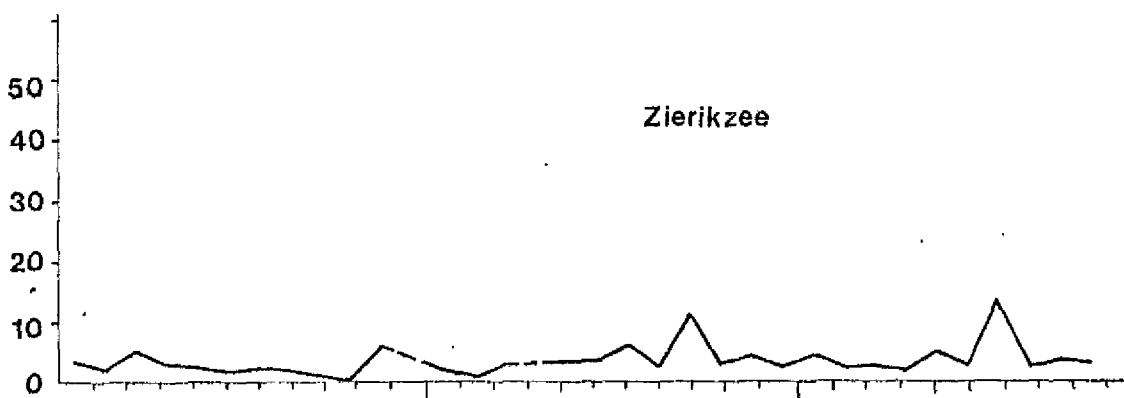
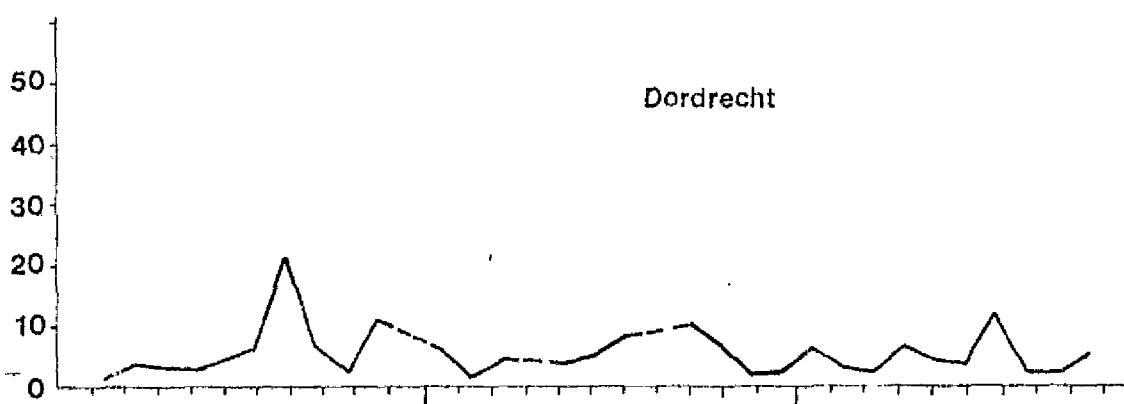
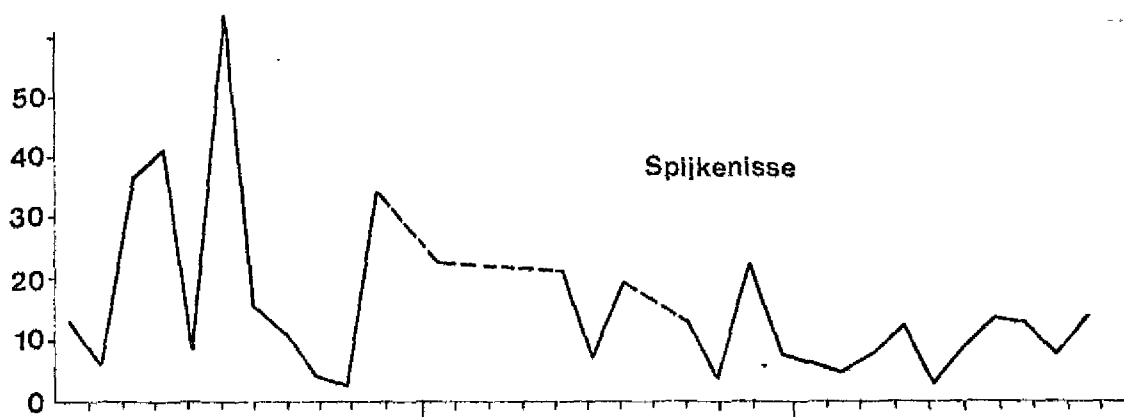
Maandelijkse neerslag in mm



P-tot, belasting in $\text{mg}/\text{m}^2/\text{maand}$

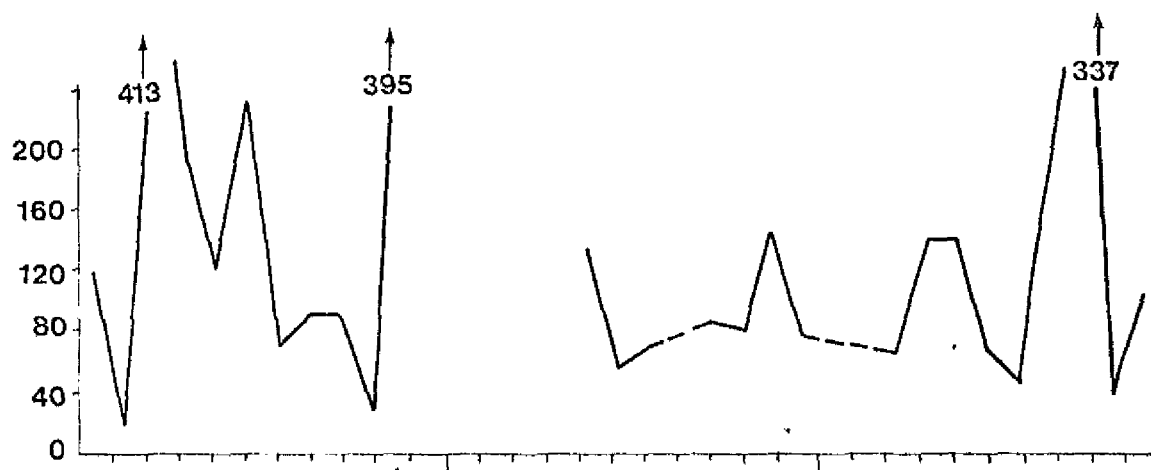


P-PO₄ belasting in mg/m²/maand

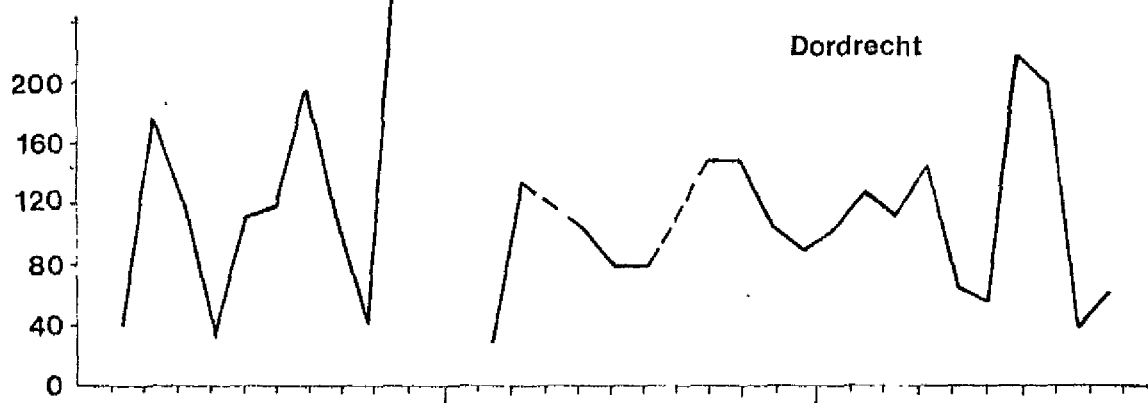


N-NH₄ belasting in mg/m²/maand

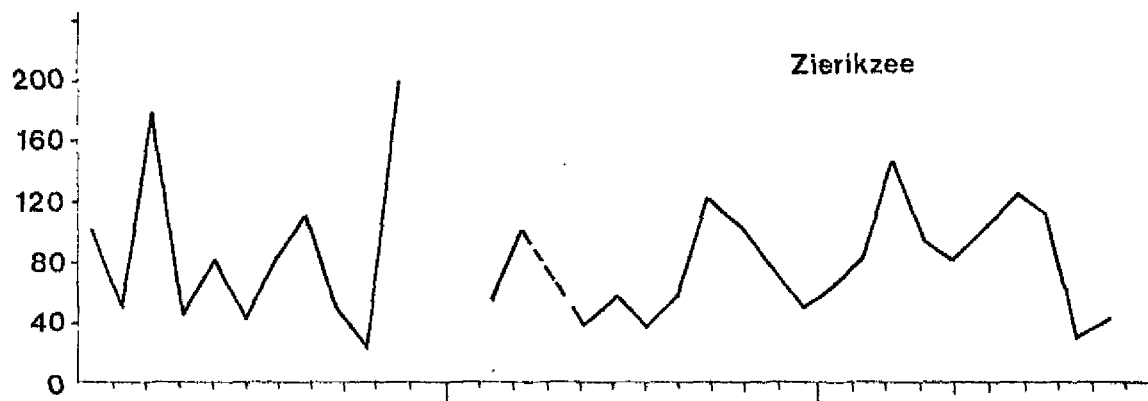
Spijkenisse



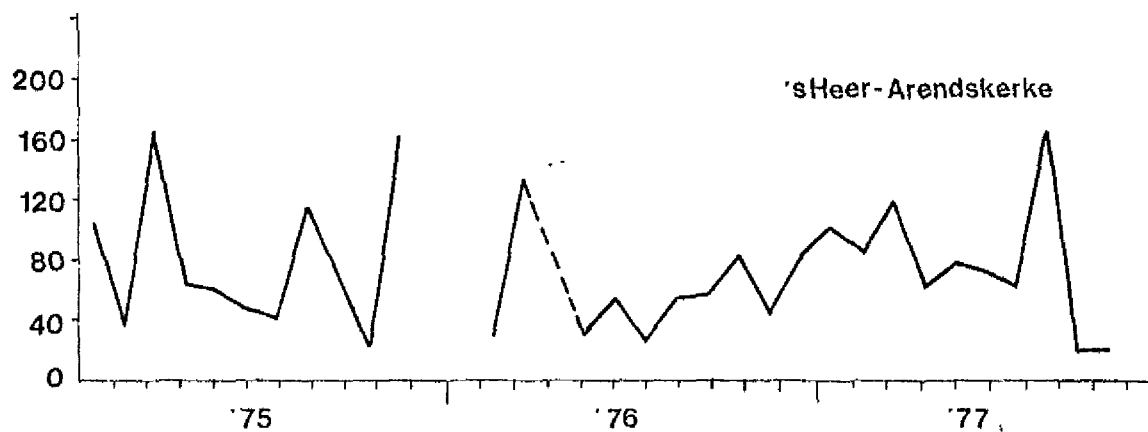
Dordrecht



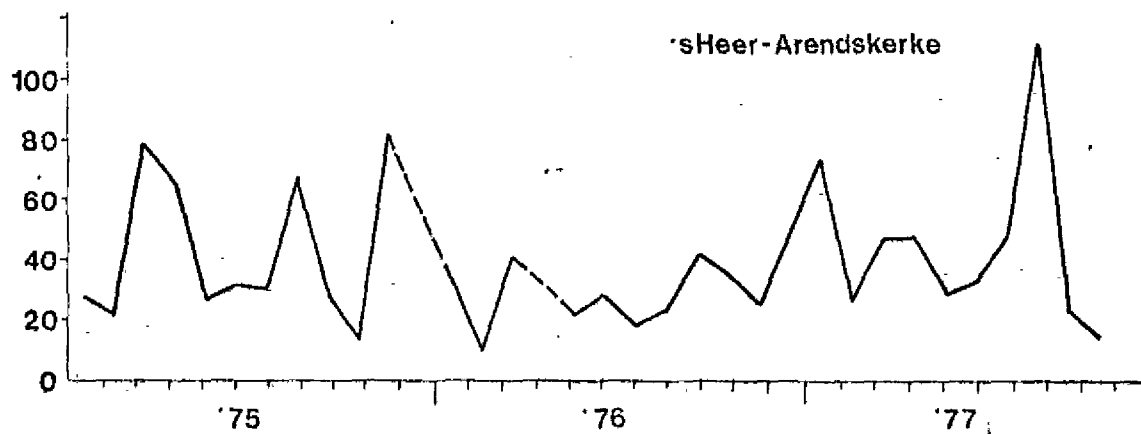
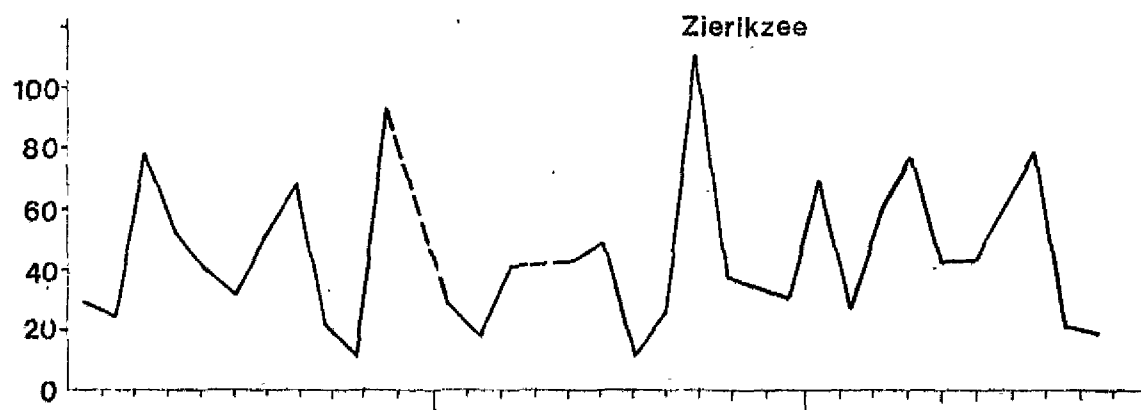
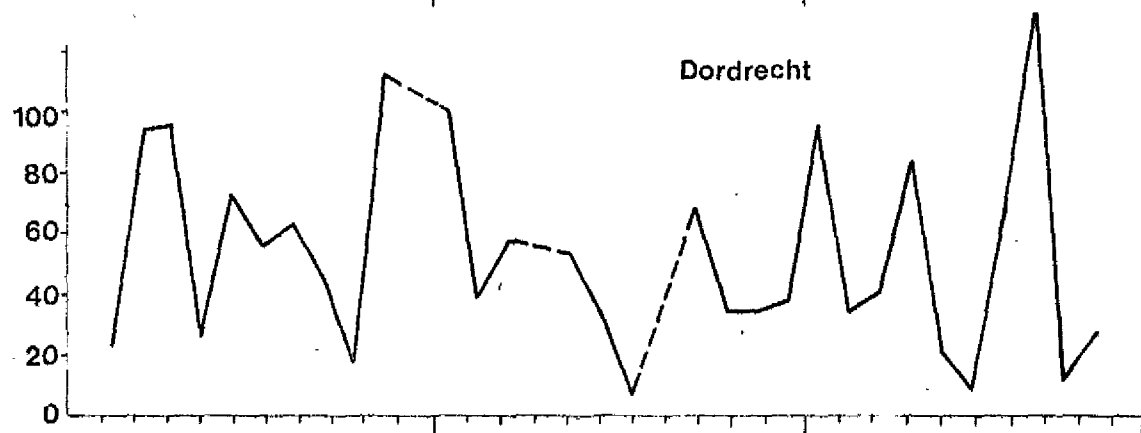
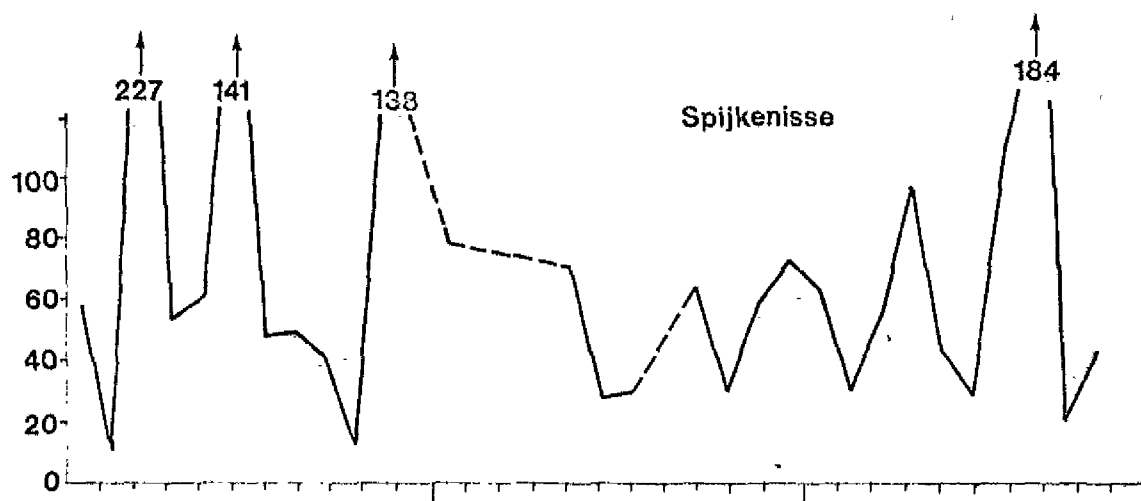
Zierikzee



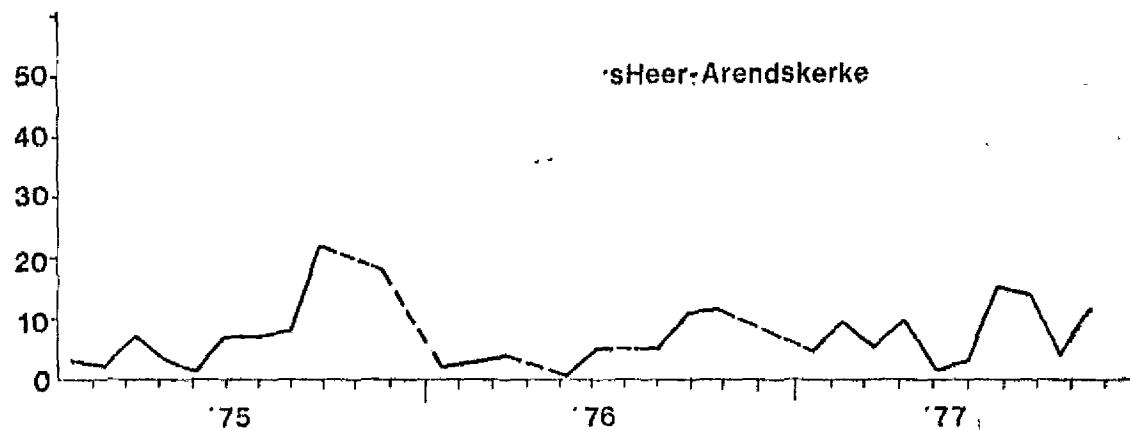
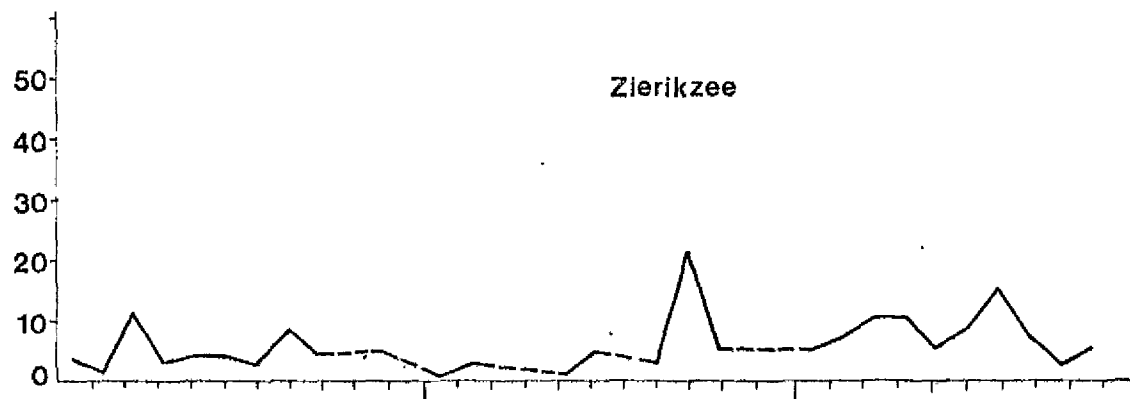
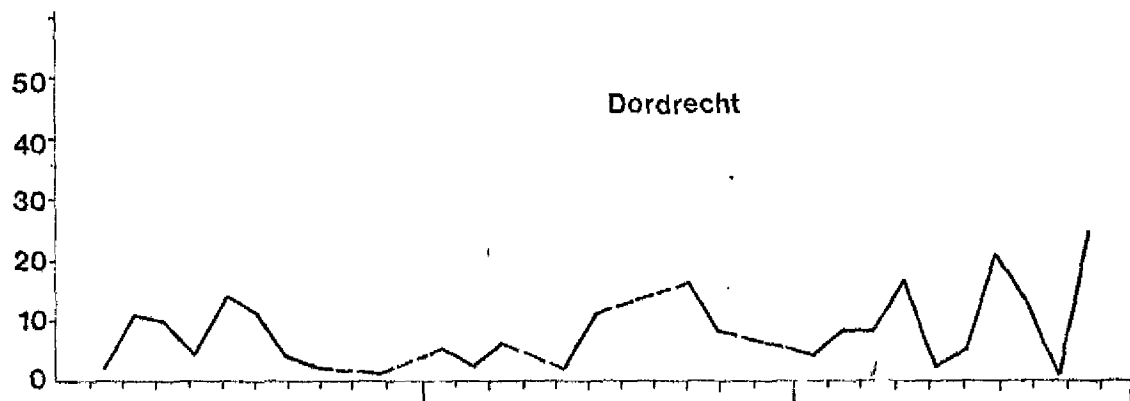
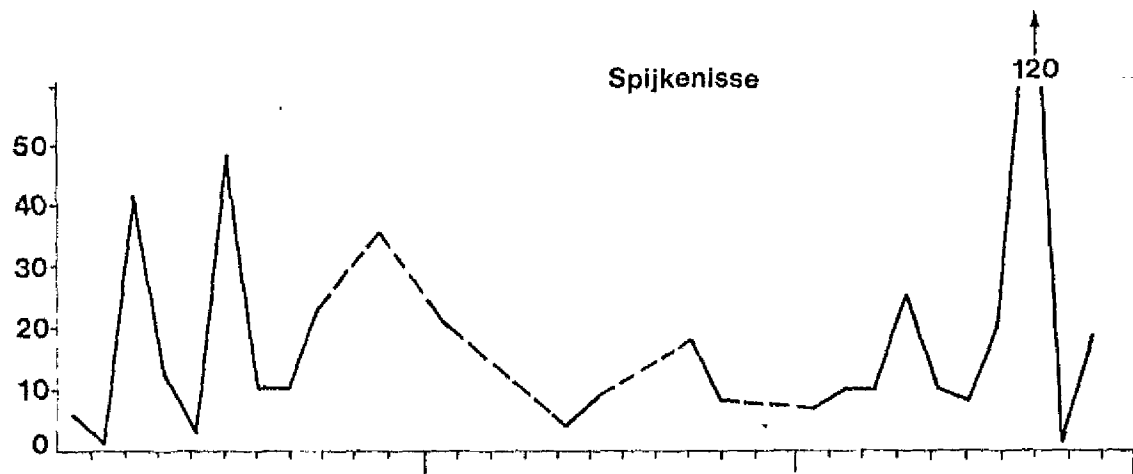
'sHeer-Arendskerke



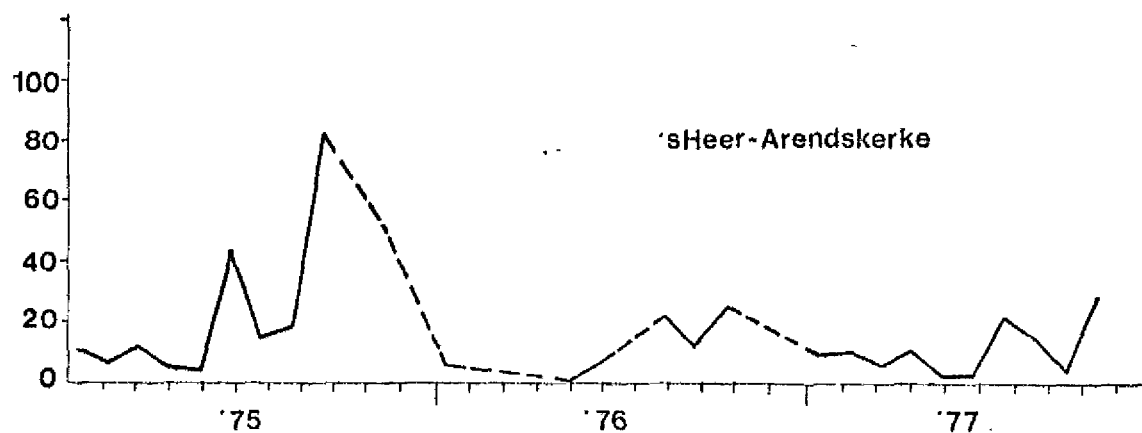
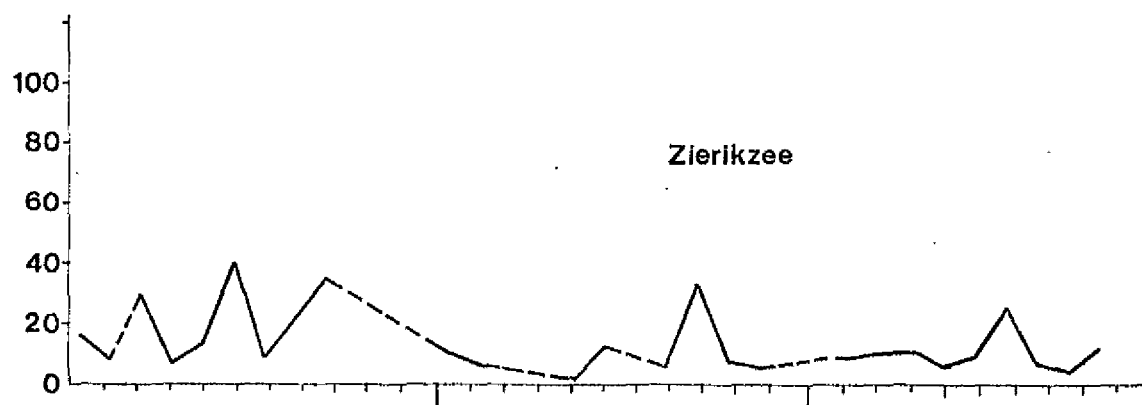
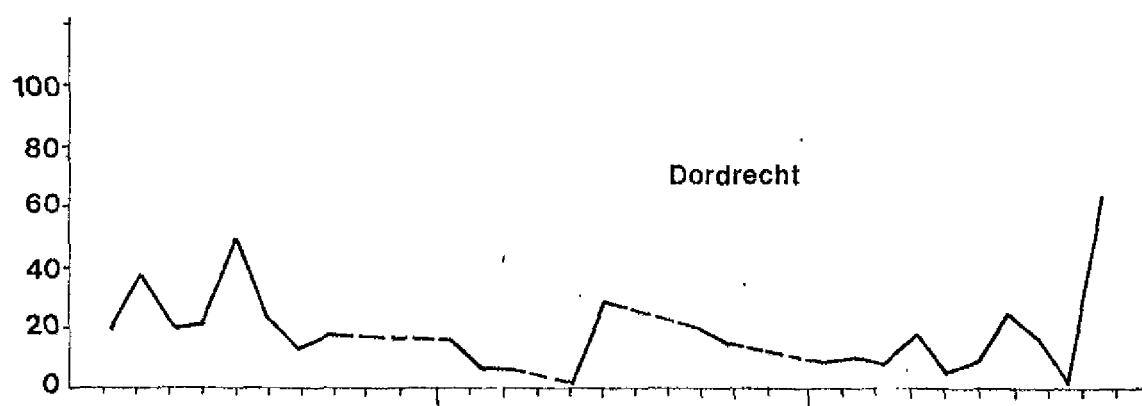
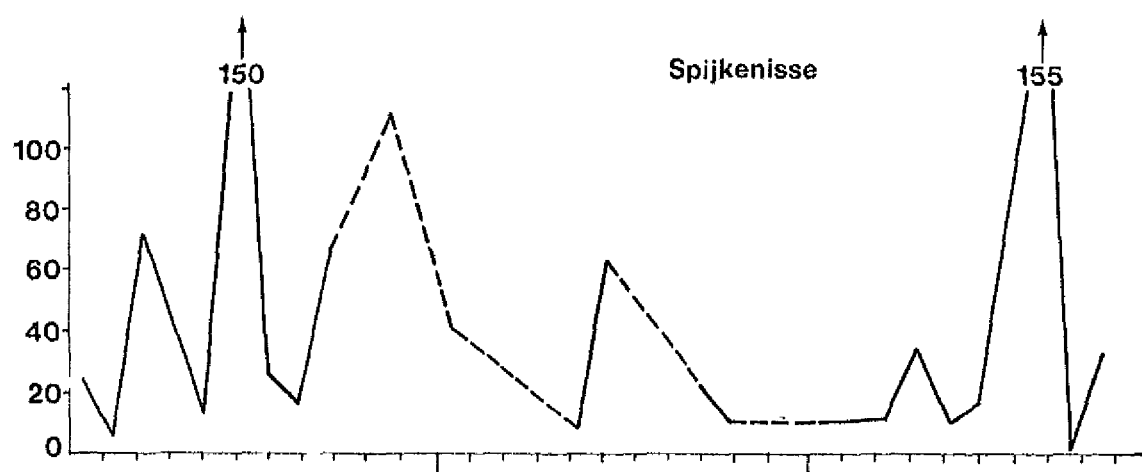
N-NO₃ belasting in mg/m²/maand



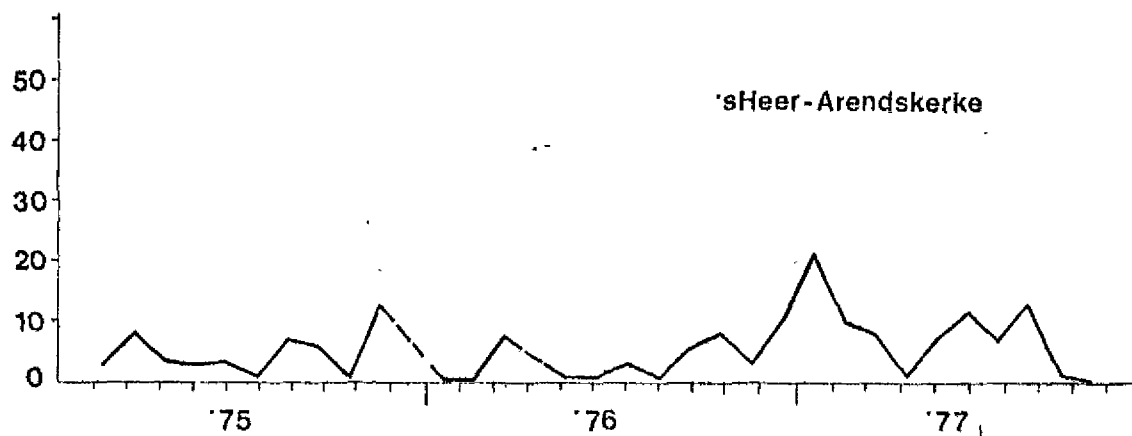
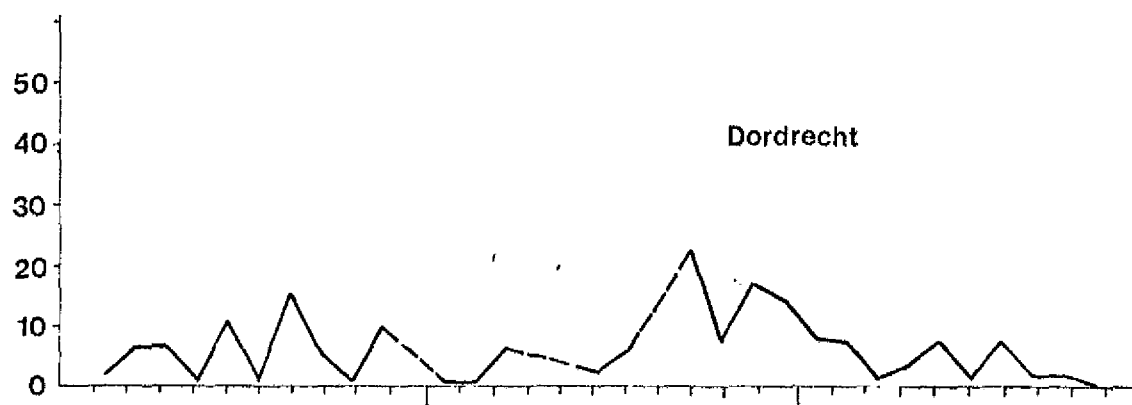
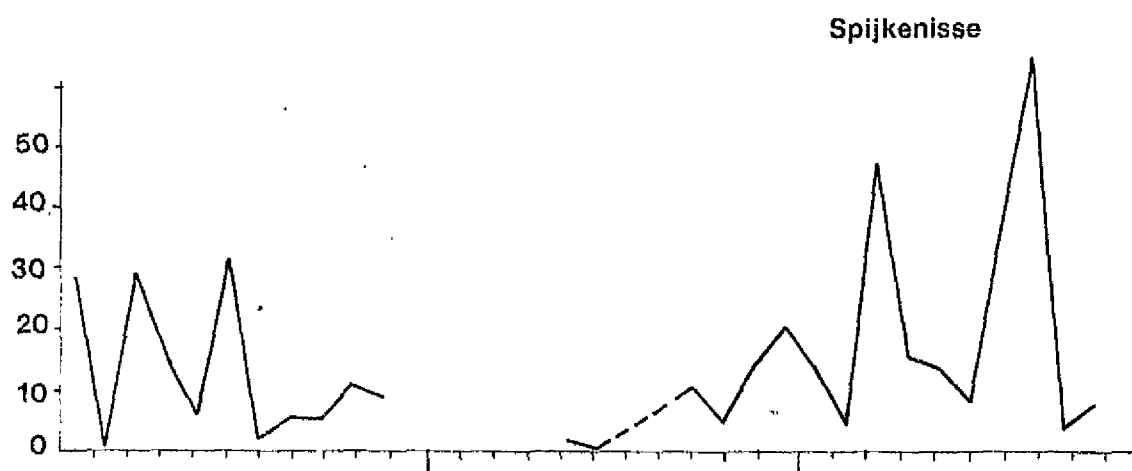
Fe²⁺ belasting in mg/m²/maand



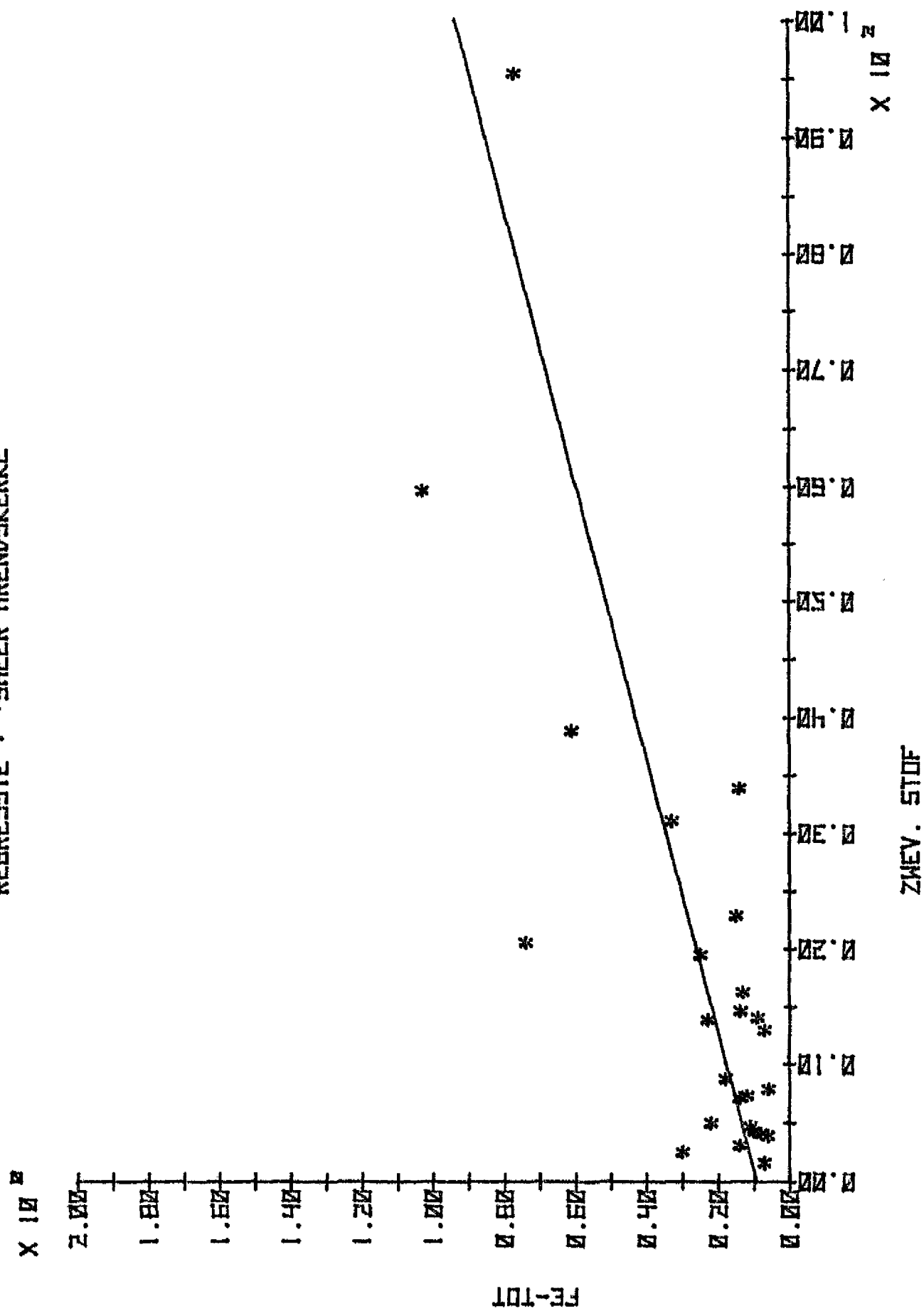
Fe-tot. belasting in $\text{mg}/\text{m}^2/\text{maand}$



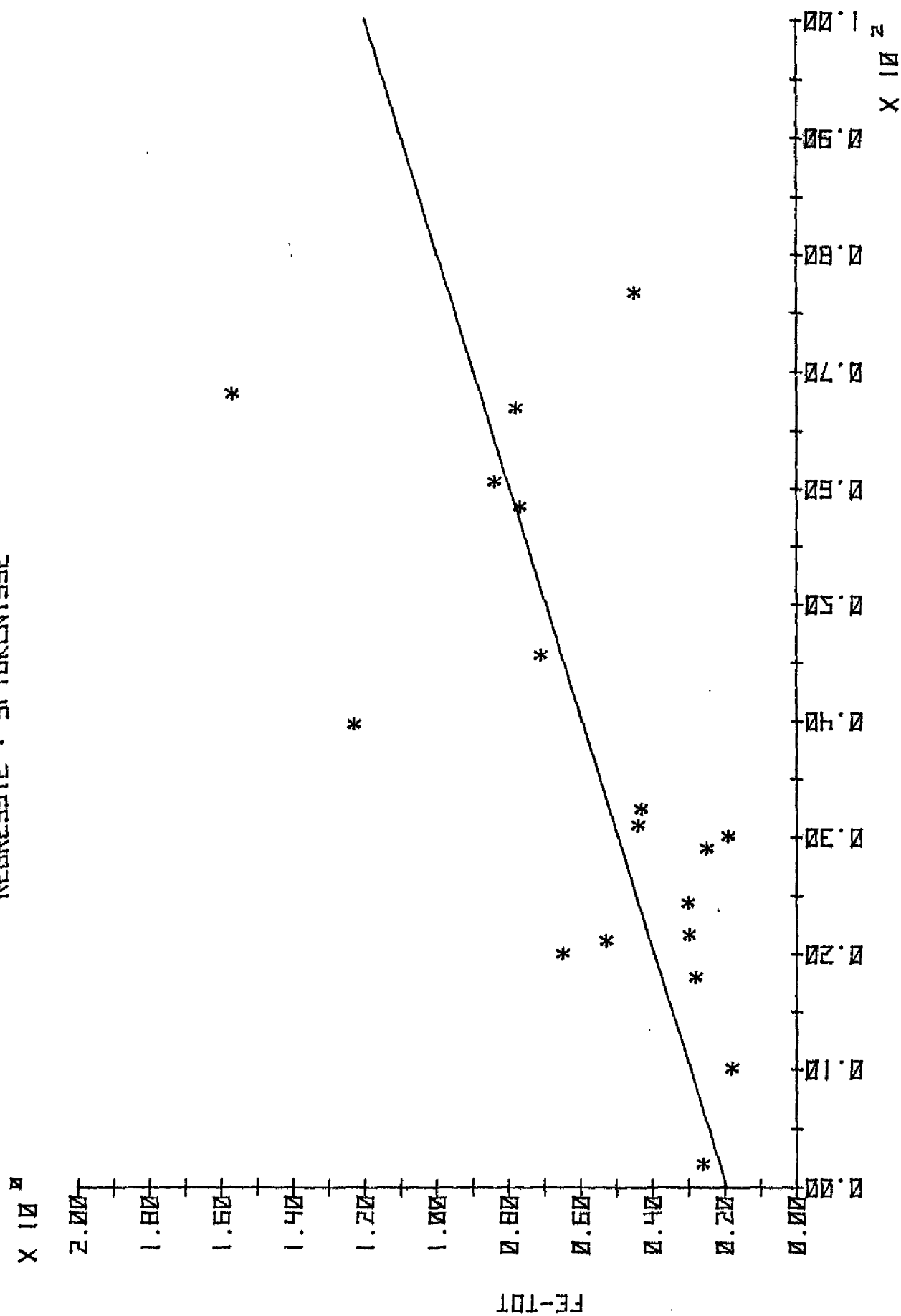
Si belasting in $\text{mg}/\text{m}^2/\text{maand}$



REGRESSIE : 'SHEER ARENDSKERKE



REGRESSIE : SPIJKENISSE



ZNEV. STOF