Werkdocument

Ministerie van Verkeer en Waterstaat
Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat
Rijksinstituut voor Kust en Zee / RIKZ (voorheen Dienst Getijdewateren)

SCHOON 289

Aan
project SCHOON

Van
B.J. Kater

Datum
8 december 1994

Nummer
RIKZ/AB-94.834x

Onderwerp
Bodemkwaliteit en McLaren

Doorkiesnummer
299

Bijlage(n)

Project
schoon

In dit werkdocument wordt onderzocht of er relaties tussen chemische gegevens en sedimentgegevens te vinden zijn, en of deze relaties bruikbaar zijn om de chemische kwaliteit op andere lokaties in de Westerschelde en Zeeschelde te schatten, zodat de kwaliteit van de Westerschelde- en Zeescheldebodem in kaart gebracht kan worden.

Er bleken voor de meeste geanalyseerde stoffen relaties te vinden te zijn tussen de chemische- en sedimentgegevens. Bij de validatie van de relaties moest echter telkens geconcludeerd worden dat de relaties niet bruikbaar waren om de bodemkwaliteit van het estuarium te schatten, waarbij gesteld is dat het verschil tussen meting en schatting niet te groot mag worden.

Vestiging Middelburg
Postbus 8039, 4330 EA Middelburg
Bezoekadres Grenadierweg 31

Telefoon 01180-72200
Telefax 01180-16500

Bereikbaar 20 minuten loopafstand vanaf station Middelburg richting industriegebied Arnestein, treintaxi

Inhoudsopgave

1. Inleiding 5

2. De dataset 7
2.1 De metingen 7
2.2 De meetlokaties 7
2.3 Detectielimieten 8

3. Theorie statistiek 9
3.1 Correlatie en regressie 9
3.1.1 Correlatie: de Kendall-tau test 9
3.1.2 Regressie analyse 9
3.1.3 Toetsintervallen 9
3.2 De methode van de kleinste kwadraten 10

4. Algemene werkwijze 13
4.1 Correlatie en regressie analyse 13
4.2 Vergelijkingen 13
4.3 Validatie 13
4.4 Profielen 14

5. Metalen 15
5.1 Geanalyseerde metalen 15
5.2 Correlatie analyse 15
5.2.1 Analyse 15
5.2.2 Correlatie sterkte verband en korrelgrootte . . 16
5.3 Wiskundige vergelijkingen 16
5.4 Validatie 17
5.5 De kwaliteit op de verschillende raaien 18
5.6 De validatie nader beschouwd 20
5.7 Het variëren van de acceptatiegrens 21
5.8 Profielen in het estuarium 23
5.9 Conclusie metalen 25

6. Polyaromatische koolwaterstoffen 27
6.1 Geanalyseerde polyaromatische koolwaterstoffen 27
6.2 Correlatie analyse 27
6.2.1 Analyse 27
6.2.2 Correlatie sterkte verband en korrelgrootte . . 28
6.3 Wiskundige vergelijkingen 28
6.4 Validatie 30
6.5 Profielen in het estuarium 30
6.6 Conclusies polyaromatische koolwaterstoffen 32

7. Polychloorbifenylen 33
7.1 Geanalyseerde polychloorbifenylen 33
7.2 Correlatie analyse 33
7.2.2 Analyse 33
7.2.2 Correlatie sterkte verband en korrelgrootte . . 33
7.3 Wiskundige vergelijkingen 33
7.4 Validatie 34
7.5 Profielen in het estuarium 35

7.6 Conclusies polychloorbifenylen 36

8. Chloorbestrijdingsmiddelen 37
8.1 Chloorbestrijdingsmiddelen 37
8.2 Correlatie analyse 37
8.2.1 Analyse 37
8.2.2 Correlatie sterkte verband en korrelgrootte . . 38
8.3 Wiskundige vergelijkingen 38
8.4 Validatie 38
8.5 Profielen in het estuarium 39
8.6 Conclusies chloorbestrijdingsmiddelen 40

9. Overige stoffen 43
9.1 Geanalyseerde stoffen 43
9.2 Correlatie analyse 43
9.2.1 Analyse 43
9.2.2 Correlatie sterkte verband en korrelgrootte . . 44
9.3 Wiskundige vergelijkingen 44
9.4 Validatie 45
9.5 Profiel in het estuarium 47
9.6 Conclusies overige stoffen 49

10. Eindbeschouwing 51
10.1 Drie algemene vragen 51
10.1.1 De vragen 51
10.1.2 Relatie korrelgrootte en gekozen model 51
10.1.3 Relatie Kendall-tau coëfficiënt en model . . . 52
10.1.4 Relatie korrelgrootte en significantie 52
10.2 Conclusie 53

11. Literatuur 54

1. Inleiding

In het kader van het project OOSTWEST is in september 1993 een uitgebreide bodembemonstering in de Westerschelde en Zeeschelde uitgevoerd. De bemonstering had tot doel een sediment trendanalyse uit te voeren (McLaren onderzoek). Het onderzoek omvatte 720 lokaties.
Voor het project SCHOON is het wenselijk de chemische kwaliteit van de Westerschelde- en Zeescheldebodem in kaart te brengen. Analyse van chemische monsters van 720 lokaties, zoals bij het McLaren onderzoek voor fysische monsters is uitgevoerd, is een zeer kostbare zaak. De kosten kunnen beperkt worden wanneer uit de fysische gegevens chemische gegevens gegenereerd zouden kunnen worden. Er is daarom een beperkt aantal lokaties gekozen die op chemische variabelen zijn geanalyseerd (Holland, 1993).
Aan de hand van de lokaties waarvan zowel chemische als sediment gegevens bekend zijn, zal gepoogd worden een relatie tussen beide variabelen te leggen. Aan de hand van de eventuele te vinden relaties kan dan, met behulp van een geografisch informatie systeem, de chemische kwaliteit van de bodem van de Westerschelde en Zeeschelde worden geschat en ingevuld.

In dit werkdocument wordt onderzocht of er relaties tussen chemische gegevens en sedimentgegevens te vinden zijn, en of deze relaties inderdaad bruikbaar zijn om de chemische kwaliteit op andere lokaties in de Westerschelde en Zeeschelde te schatten.

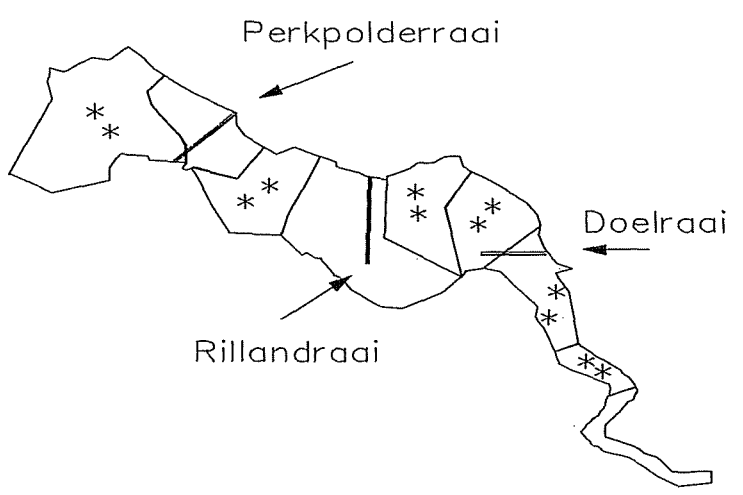
2. De dataset

2.1 De metingen

In het McLaren onderzoek zijn van 720 lokaties sedimentmonsters genomen. Van deze monsters de fracties van de diverse korrelgroottes bepaald. Per korrelgrootte geeft de dataset weer welk percentage van het monster deel uitmaakte van deze fractie. De grootste geanalyseerde korrelgrootte is 4000μ en de kleinste 0.73μ. In het totaal zijn zesentwintig korrelgroottes geanalyseerd. De korrelgroottes 4000μ, 2830μ, 2000μ en 1410μ zijn in het onderzoek niet aangetroffen, deze worden verder niet in het onderzoek meegenomen. Er zijn dus tweeëntwintig korrelgroottes beschouwd.
Op 39 van de 270 lokaties zijn ook chemische monsters genomen en geanalyseerd op diverse stoffen.

2.2 De meetlokaties

Op drie raaien dwars op het estuarium zijn monsters genomen. De drie raaien zijn gelegen bij de plaatsen Perkpolder, Rilland en Doel en worden in het vervolg dan ook Perkpolderraai, Rillandraai en Doelraai genoemd. De Perkpolderraai bestaat uit acht monsters, de Rillandraai uit negen monsters en de Doelraai uit tien monsters.
Naast de monsters op de raaien zijn twaalf validatiemonsters genomen. Twee van deze monsters liggen ten westen van de Perkpolderraai, twee tussen de Perkpolder- en de Rillandraai, vier tussen de Rilland- en de Doelraai en vier ten zuiden van de Doelraai.
Figuur 2.1 geeft een overzicht van de raaien en validatiepunten.



Figuur 2.1: De drie raaien in het estuarium waar monsters zijn genomen (zwarte streep), en de twaalf validatiepunten (sterren).

2.3 Detectielimieten

Een deel van de metingen valt onder de detectielimiet. Voor de analyses zijn deze data interessant, omdat ze weergeven bij welke korrelgrootte de gehalten van stoffen in de bodem laag zijn. Om de waarnemingen onder de detectielimiet mee te kunnen nemen in de analyse moest een waarde worden ingevuld. Omdat de waarde ergens tussen 0 en de detectielimiet ligt is gekozen om de halve detectielimiet als waarde in te voeren. De gehele dataset is op deze wijze bewerkt. Tabel 2.1 geeft een overzicht van de ingevoerde waarden.

Tabel 2.1: Waarden ingevuld bij metingen waarvoor de concentraties beneden de detectielimiet van de stof valt. Alleen stoffen waarvoor er een meting is die onder de detectielimiet valt zijn genoemd.

stof	detectie limiet	geschat gehalte
metalen:	mg/kg ds	mg/kg ds
nikkel	5	2.5
koper	5	2.5
cadmium	0.5	0.25
kwik	0.2	0.1
lood	10	5
polyaromatische koolwaterstoffen:	mg/kg ds	mg/kg ds
naftaleen	0.005	0.00025
acenaftyleen	0.02	0.01
acenaftheen	0.02	0.01
fluoreen	0.01	0.005
fenanthreen	0.01	0.005
anthraceen	0.01	0.005
pyreen	0.01	0.005
benzo(a)anthraceen	0.01	0.005
chryseen	0.005	0.00025
benzo(b)fluorantheen	0.01	0.005
benzo(k)fluorantheen	0.01	0.005
benzo(a)pyreen	0.01	0.005
dibenz(ah)anthraceen	0.01	0.005
benzo(ghi)peryleen	0.01	0.005
indeno(123-cd)pyreen	0.01	0.005
polychloorbifenylen	µg/kg ds	µg/kg ds
	1	0.5
chloorbestrijdingsmiddelen	µg/kg ds	µg/kg ds
	1	0.5
overige stoffen:	% vd DS	% vd DS
organische stof	1.0	0.5
totaal organisch koolstof	0.5	0.25
	mg/kg ds	mg/kg ds
EOCL	0.1	0.05
olieresten	10	5

3. Theorie statistiek

3.1 Correlatie en regressie

3.1.1 Correlatie: de Kendall-tau test

De Kendall-tau test is ontwikkeld door M.G Kendall in 1938 (Kendall, 1938). De test is een test voor correlatie. De testwaarde wordt uitgedrukt in de Kendall rangcorrelatie coëfficiënt tau. Deze Kendall-tau coëfficiënt geeft een waarde voor de mate van regressie tussen twee datasets. De test is bruikbaar wanneer de metingen minimaal op ordinaal niveau zijn uitgevoerd (Siegel, 1956).
Wanneer de Kendall-tau test met een test voor normaal verdeelde data wordt vergeleken, blijkt de effectiviteit (power) van de test 91% te zijn. Dat wil zeggen dat wanneer bij een test voor normaal verdeelde data in honderd gevallen regressie wordt aangetoond, die bij de Kendall tau test voor 91 gevallen zal gebeuren (Hotteling & Pabst, 1936; Moran, 1951).
De Kendall-tau coëfficiënt die de Kendall-tau test vindt kan variëren tussen 0 en 1. Hoe sterker de regressie tussen twee variabelen, des te hoger de Kendall-tau coëfficiënt.

3.1.2 Regressie analyse

De oorsprong van het woord regressie gaat terug naar biometrische studies van Galton, waarin de letterlijke betekenis van regressie "terug gaan naar" was. In de huidige statistiek wordt het woord regressie gebruikt om de relatie tussen twee variabelen aan te geven. In regressie analyse schatten we de relatie tussen twee variabelen, waarbij de ene variabele in de andere wordt uitgedrukt. Regressie wordt onder meer gebruikt om waarden van de ene variabele uit de andere variabele te schatten (Sokal & Rohlf, 1981).
De relatie tussen de twee variabelen wordt uitgedrukt in een *functionele relatie*. De functie is een mathematische relatie die de mogelijkheid biedt om te voorspellen wat de waarde van variabele Y wordt bij een gegeven X. Deze relatie wordt meestal omschreven als Y=f(X) (Sokal & Rohlf, 1981). De mogelijke relaties zijn in dit onderzoek beperkt tot vier:

1. een lineaire relatie: $Y=a*X+b$
2. een exponentiële relatie: $Y=a*e^{bX}$
3. een logaritmische relatie: $Y=a+b(\ln X)$
4. een macht relatie: $Y=a*X^b$

In de vergelijkingen zijn a en b de parameters die per regressie verschillen en geschat moeten worden (zie § 3.2).

3.1.3 Toetsintervallen

De hoogte van de Kendall-tau coëfficiënt bepaalt of de correlatie (significant) aanwezig is of niet. De uitspraak al dan niet significant wordt vergezeld van een toetsinterval.

Binnen de toetsingsleer worden hypothesen getest. Als voorbeeld de twee hypothesen uit dit onderzoek:
- de fysische en chemische variabelen vertonen geen correlatie (nul hypothese)
- de fysische en chemische variabelen vertonen wel correlatie (alternatieve hypothese).

Er kan een verschil optreden tussen het besluit dat na toetsing wordt genomen en de werkelijke situatie (die onbekend is). Dit komt tot uitdrukking in het volgende schema:

besluit→ werkelijkheid ↓	de nulhypothese wordt niet verworpen	de nulhypothese wordt verworpen
de nulhypothese is waar	correct	type I fout
de nulhypothese is niet waar	type II fout	correct

Het toetsinterval wil iets zeggen over type I fouten, het verwerpen van de nul hypothese terwijl deze waar is. In dit onderzoek betekent dat: het aannemen van regressie terwijl deze er niet is.
De kans op deze fout moet zo klein mogelijk zijn, maar het moet nog wel mogelijk zijn om überhaupt de nulhypothese te verwerpen (in dit onderzoek: correlatie te vinden). Met de toetsinterval wordt aangegeven welke kans wordt geaccepteerd om een type I fout te maken. Meest gangbare toetsintervallen zijn 95% en 99%. Dat wil zeggen dat men met 95% of 99% zekerheid kan zeggen dat de nulhypothese terecht is verworpen, oftewel dat men een kans van 5% of 1% heeft om ten onrechte de alternatieve hypothese te aanvaarden. Deze kans heet overschrijdingskans wordt ook wel weergegeven met de letter p. Wanneer bijvoorbeeld een toetsinterval van 99% wordt gehanteerd is de kans op een foute beslissing 1% (of minder). Dit kan worden weergegeven als $p \leq 0.01$. (p geeft een kans weer, kansen worden weergegeven als een getal tussen 0 en 1, waarbij 0 0% is en 1 100%). De toetsinterval van 95% (de kans op een fout ligt tussen 5% en 1%) wordt in de notatie met de p dan weergegeven als $0.05 \leq p < 0.01$.

3.2 De methode van de kleinste kwadraten

In § 3.1.1 zijn de vier mogelijke modellen die de relatie tussen de twee variabelen kunnen beschrijven gegeven, de lineaire, exponentiële, logaritmische en machtsvergelijking. Na de keuze van model moet de best passende lijn gefit worden door de data. Dit gebeurt met de methode van de kleinste kwadraten.
Het principe van de methode van de kleinste kwadraten is dat de gemeten punten met een model worden vergeleken. Als eerste wordt een lijn door de punten gefit. Voor ieder meetpunt wordt de x-as waarde bepaald. Bij deze x-as waarde hoort een modelwaarde (de gefitte lijn). De afstand tussen het modelpunten (de gefitte lijn) en het daadwerkelijke punt wordt bepaald en gekwadrateerd. Deze actie wordt voor alle meetpunten uitgevoerd. Vervolgens worden alle gekwadrateerde afstanden opgeteld. Uit optelling

wordt de wortel getrokken. Dit wordt voor alle mogelijke te fitten lijnen gedaan.
De lijn die de laagste eindwaarde geeft wordt beschouwd als de best passende lijn door de punten. Bij deze bestpassende lijn hoort een schatting van de parameters a en b uit de vergelijking van de lijn.

4. Algemene werkwijze

4.1 Correlatie en regressie analyse

De eerste vraag die in het onderzoek beantwoord moest worden is of er een relatie bestaat tussen de korrelgroottes en de chemische variabelen. Hiertoe is de test van Kendall gebruikt.
Tweede vraag die beantwoord wordt is of de sterkte van het verband gebonden is aan een korrelgrootte. Stoffen kunnen, afhankelijk van hun eigenschappen, binden aan kleine, of juist aan grote korrels.
Of er een relatie is tussen de hoogte van de Kendall-tau coëfficiënt uit de correlatie analyse en de grootte van de korrels is getest met een test, waarin de absolute waarde van de Kendall-tau test gecorreleerd is aan de grootte van de korrel. De gebruikte test is de Kendall-tau test.

4.2 Vergelijkingen

Met behulp van de resultaten van de correlatie analyse worden drie of vier korrelgroottes geselecteerd waarvoor de correlatie significant is bij een 99% toetsinterval (mits deze aanwezig zijn). Met de methode van de kleinste kwadraten wordt een lijn gefit door de punten. Deze lijn kan een lineair, exponentieel, logaritmisch of machtsverloop hebben. Voor het fitten van de lijn wordt het programmapakket FREELANCE (freelance, 1991) gebruikt. Per metaal levert dit drie of vier vergelijkingen op, voor drie of vier verschillende korrelgroottes.

Wanneer uit de resultaten van de metalen blijkt dat het niet noodzakelijk is om meerdere korrelgroottes te selecteren (iedere korrelgrootte geeft hetzelfde resultaat), worden voor de andere stoffen de relaties opgesteld met de korrelgrootte waarmee de hoogste Kendall-tau coëfficiënt gevonden is. Blijkt het selecteren van diverse korrelgroottes wel noodzakelijk, dan zal de methode om voor iedere stof drie of vier korrelgroottes te beschouwen gehandhaafd blijven.

4.3 Validatie

Per validatiemonster wordt per stof voor de drie of vier geselecteerde korrelgroottes de gehalten geschat met behulp van de vergelijkingen. Nagegaan wordt of de geschatte gehalten verschillen. Op basis van de resultaten wordt besloten of analyse van drie of vier korrelgroottes noodzakelijk is.
Wanneer de geschatte gehalten niet meer dan 10% van elkaar verschillen worden de drie of vier gevonden gehalten gemiddeld. Anders worden allen apart beschouwd. Het (gemiddelde) gehalte wordt met de metingen vergeleken. Geaccepteerd is dat een meting en een schatting overeen kwamen wanneer de schatting in een range van + of - 10% van de meting viel. Wanneer dit het geval is wordt nagegaan of de schattingen terecht zijn uitgevoerd, of de 10% interval terecht is en of de korrelgroottes van de validatiemonsters binnen de ranges van de korrelgroottes van de raaien vallen.

Wanneer analyse van diverse korrelgroottes niet noodzakelijk blijkt wordt de schatting van de validatiemonsters gebaseerd op één korrelgrootte (zie 4.3) en wordt dit ene gehalte via bovenstaande procedure met de gemeten gehalten vergeleken.

Wanneer blijkt dat de gehalten niet voorspeld kunnen worden wordt de analyse nogmaals uitgevoerd, maar dan per meetraai. Hiermee wordt de vraag beantwoord of differentiatie naar meetraai zinvol is. Blijkt dit zinvol, dan kan de voor iedere stof analyse naar meetraai plaatsvinden. Blijkt het niet zinvol dan wordt dit niet uitgevoerd.

4.4 Profielen

Voor iedere stof worden per raai de gemeten gehalten gemiddeld. Daarnaast worden de twee bij elkaar liggende validatiepunten gemiddeld. Met de zo verkregen reeks wordt een klein profiel over een deel van het estuarium getekend. Voor een selectie van de stoffen wordt dit profiel getoond. Vervolgens wordt voor deze stoffen bepaald hoe het verloop van het gehalte door het beschouwde deel van het estuarium is.

5. Metalen

5.1 Geanalyseerde metalen

De volgende metalen zijn gemeten in de bodem:

aluminium
arseen
cadmium
chroom
koper
ijzer
kwik
nikkel
lood
zink

5.2 Correlatie analyse

5.2.1 Analyse

Voor alle metalen zijn metingen boven de detectielimiet gedaan, alle metalen zijn in de analyse meegenomen.
Na het toepassen van de Kendall tau test kan worden geanalyseerd welke correlaties tussen korrelgrootte en metalen significant zijn, en welk toetsinterval zij kennen. Tussen de metalen en korrelgroottes wordt meestal een significant verband met een toetsinterval van 99% gevonden. *Cadmium*, *koper*, *zink* en *lood* kennen één korrelgrootte waarmee geen significant verband kan worden aangetoond, de rest is significant (toetint. 99%). Voor cadmium en lood is dit bij een korrelgrootte van 88μ, voor koper en zink bij een korrelgrootte van 125μ. Uitgezonderd de niet significante Kendall-tau coëfficiënt varieert de sterkte van het verband tussen 0.37 en 0.73, een matig tot redelijk sterk verband. De gemiddelde sterkte van het verband is het laagst voor cadmium (0.53), gevolgd door koper en lood (beide 0.58), en het hoogste voor zink (0.63).
Aluminium, *chroom*, *ijzer* en *nikkel* kennen allen twee korrelgroottes waarmee geen significant verband kan worden aangetoond, terwijl de overige wel significant zijn (toetsint. 99%). Voor aluminium, chroom en ijzer zijn dit 88μ en 125μ, en voor nikkel 11,7μ en 88μ. Uitgezonderd de twee niet significante Kendall-tau coëfficiënten varieert de sterkte van het verband tussen 0.362 en 0.696, een matig tot redelijk sterk verband. De gemiddelde sterkte van het verband is het laagst voor ijzer (0.53), gevolgd door aluminium (0.56) en chroom (0.61), en het hoogste voor nikkel (0.62).
Arseen kent drie korrelgroottes waarmee het verband niet significant is, en een aantal korrelgroottes waarmee het verband significant is bij een toetsinterval van 95%. Geen significant verband is aangetoond voor middelgrote korrels (88μ, 350μ, 500μ). Het zwakkere verband is aanwezig voor de middelgrote en grote korrels (44μ, 250μ, 710μ, 1000μ). De kleinere korrels kennen het sterke verband. De gemiddelde Kendall-tau coëfficiënt voor het verband met een toetsinterval van 99% bedraagt 0.56.

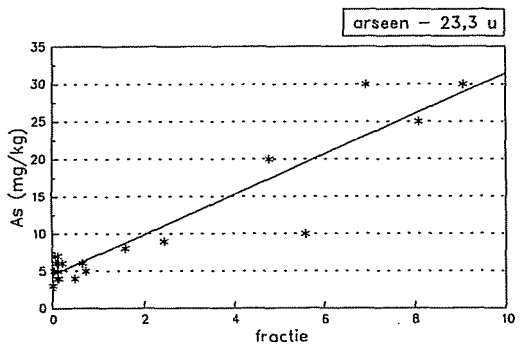
Kwik kent zeven korrelgroottes met een significant verband met een toetsinterval van 99%, zeven met een toetsinterval van 95% en acht niet significante verbanden. De sterke verbanden (99%) komen vooral bij de kleine korrels voor, de grootste uit deze groep meet 7,8μ. De zwakkere verbanden (95%) bevat vooral de groep van middelgrote korrels, hoewel er ook grotere (177μ) en kleinere (0,98μ) tussen zitten. De niet significante groep wordt vooral gevormd door de grote korrels. De gemiddelde Kendall-tau coëfficiënt voor de groep met het sterke verband (99%) is 0.38. Hoewel de verbanden dus significant zijn, zijn ze niet heel erg sterk.

5.2.2 Correlatie sterkte verband en korrelgrootte

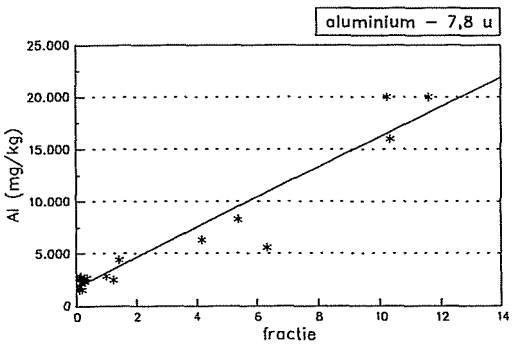
Voor de meeste metalen geldt: hoe kleiner de korrelgrootte fractie, des te hoger de gevonden Kendall-tau coëfficiënt. Dit wil zeggen dat het verband tussen een korrelgrootte fractie en het metaalgehalte sterker wordt naarmate de korrelgrootte fractie betrekking heeft op een kleinere korrelgrootte. Dit is ook verklaarbaar omdat de meeste metalen sterk aan slib (kleine korrels) binden en minder of niet aan zand (grote korrels). De gevonden relatie tussen korrelgrootte en sterkte van het verband is het meest krachtig voor lood, cadmium en ijzer.
De veronderstelling dat het verband met de korrelgrootte fractie sterker wordt naarmate de korrels kleiner zijn gaat niet op voor chroom en koper.

5.3 Wiskundige vergelijkingen

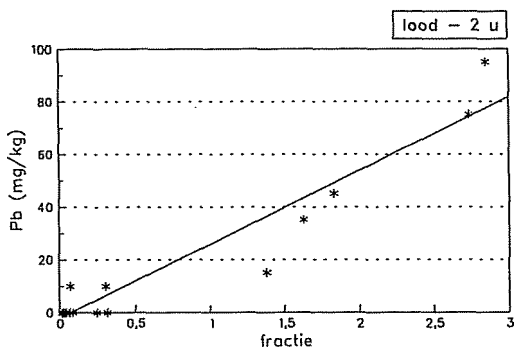
Uit de korrelgroottes zijn telkens drie of vier groepen geselecteerd waarvan het verband tot meest sterke bij het metaal behoorde. Alle geselecteerde korrelgroottes tonen een lineair verband (y=ax+b) met de diverse metalen. Na beschouwing van de verbanden bleek dat in een aantal gevallen er sprake was van uitbijters, er was telkens één punt wat zowel een hoge fractie kende als een hoge metaalconcentratie. Wanneer dit het geval was is een lijn door de punten gefit met dit punt, en zonder dit punt. De figuren 5.1 t/m 5.4 laten van een selectie van metalen het verband met één korrelgrootte zien, waarbij, indien nodig, de uitbijter is weggelaten.



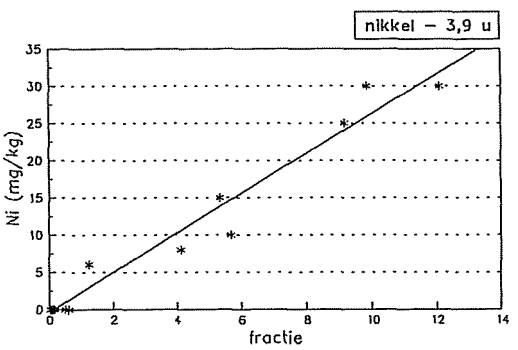
Figuur 5.1: Het lineaire verband tussen arseen en de fractie van de korrelgrootte 23.3μ.



Figuur 5.2: Het lineaire verband tussen aluminium en de fractie van de korrelgrootte 7.8μ.



Figuur 5.3: Het lineaire verband tussen lood en de fractie van de korrelgrootte 2μ.



Figuur 5.4: Het lineaire verband tussen nikkel en de fractie van de korrelgrootte 3.9μ.

5.4 Validatie

Aan de hand van de vergelijkingen uit § 5.2 kunnen de gehalten van de validatiemonsters geschat worden en vergeleken worden met de gemeten gehalten. Dit is gedaan voor vergelijkingen met alle data, en vergelijkingen voor data waarin een uitbijter is weggelaten. Tabel 5.1 geeft een samenvatting van de validatie.

Tabel 5.1: Het vergelijken van de metingen en schattingen in de twaalf validatiemonsters. z: zonder uitbijters, a: alle punten; X: de schatting en meting kwamen overeen (bij =/- 10%), -: geschat beneden detectielimiet en gemeten beneden detectielimiet, #: korrelgrootte buiten range van vergelijking.

	nr	Cr z	Cr a	As a	Al a	Zn z	Zn a	Fe z	Fe a	Pb z	Pb a	Ni a
westelijk Perkpolder	72	X	X	X		X					X	
	93			X			X			-	-	-
Perkpolder - Rilland	270		X		X			X		-	-	-
	295	X	X									
Rilland - Doel	521									-	-	-
	534									-	-	-
Rilland - Doel	591	#			#	#		#		X#		#
	604			X						-	-	-
zuidelijk Doel	670									-	-	-
	688	#		X		#		#		X#		#
zuidelijk Doel	711	X				X	X	X	X	X	X	X
	718	#		X		#		#		X#		#

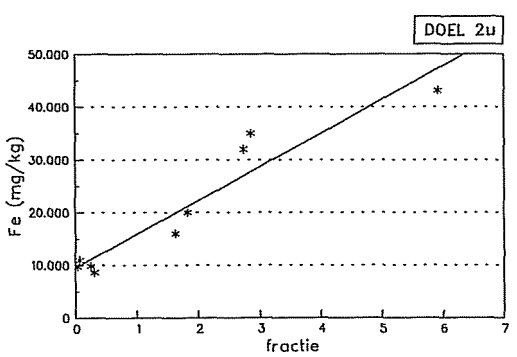
5.5 De kwaliteit op de verschillende raaien

Nu gebleken is dat de kwaliteit niet voorspeld kan worden wanneer de gegevens van alle raaien bij elkaar worden genomen, is gekeken of dit niet per raai mogelijk is, eventueel voor een gedeelte van het gebied.
Hiertoe is per raai een Kendall tau test toegepast. Voor de waarnemingen onder de detectielimiet is de helft van de detectielimiet genomen.
Tabel 5.2 laat de gevonden Kentall-tau waarden zien, met de vermelding of de gevonden waarde significant was en bij welk betrouwbaarheidsniveau. De correlaties met de hoogste Kendall-tau waarde treden op bij per lokatie en per stof verschillende korrelgroottes. Doel van tabel 5.2 is te laten zien welke de hoogste gevonden Kendall-tau waarden waren. Opvallend aan de tabel is dat het aantal stoffen waarvoor significante relaties wordt gevonden toeneemt van Perkpolder naar Doel. Dit heeft naar alle waarschijnlijkheid te maken met de invulling van de detectielimiet. Bij Perkpolder komen de meeste stoffen niet boven de detectielimiet uit, terwijl dit bij Doel wel het geval is.
Er is alleen verder gewerkt met de stoffen en lokaties waarvoor een Kendall-tau waarde werd gevonden op een toetsinterval van 99%.

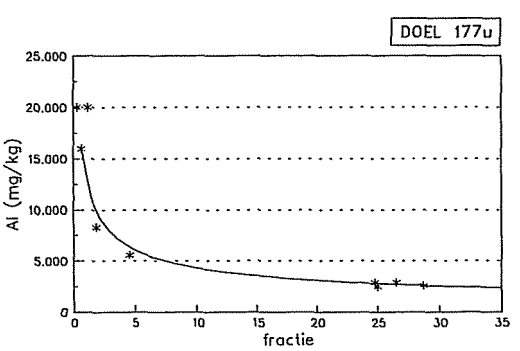
Tabel 5.2: De hoogste gevonden Kendall-tau waarde op de drie raaien. **: $p \leq 0.01$, *: $0.01 < p \leq 0.05$, ns: niet significant, -: analyse niet mogelijk.

	Perkpolder		Rilland		Doel	
aluminium	0.667	*	0.800	**	0.800	**
arseen	0.645	*	0.707	*	0.800	**
cadmium	-		-		0.898	**
chroom	0.737	*	0.898	**	0.913	**
koper	0.500	ns	0.546	ns	0.609	ns
ijzer	0.429	ns	0.704	*	0.778	**
kwik	-		-		0.588	*
nikkel	-		0.645	*	0.898	**
lood	-		0.471	ns	0.915	**
zink	0.596	ns	0.730	**	0.899	**

Van de stoffen die een relatie hadden met een toetsinterval van 99% is een grafiek getekend met de relatie tussen de bij de hoogste Kendall-tau waarde behorende korrelgrootte en de metaalgehalten. Dit leverde twee soorten grafieken op: stoffen die een lineair verband vertoonden tussen korrelgrootte en gehalte, en stoffen die een machtsverband vertoonden tussen korrelgrootte en gehalte. Figuur 5.5 en 5.6 geven van beide een voorbeeld.



Figuur 5.5: Het lineaire verband tussen ijzer en de fractie van de korrelgrootte 2μ op de Doelraai.



Figuur 5.6: Het machtsverband tussen aluminium en de fractie van de korrelgrootte 177μ op de Doelraai.

Met de methode van de kleinste kwadraten is een lijn gefit. Door de punten met een lineair verband een lijn met de vergelijking $y=a*x+b$, en door de punten met een machtsverband een lijn met de vergelijking $y=a*x^b$.
Vervolgens zijn per stof en per lokatie waarvan een vergelijking aanwezig was de metaalgehalten geschat. De gevonden vergelijkingen konden ook nu

niet de metaalgehalten voorspellen. Hierbij is telkens een afwijking van 10% van de meetgegevens geaccepteerd.
Met behulp van de vergelijkingen van de Doelraai kon geen enkele acceptabele voorspelling gedaan worden voor aluminium, cadmium en nikkel. Ijzer kende één acceptabele voorspelling, voor een lokatie ten zuiden van de Doel-raai. Arseen kende twee acceptabele voorspellingen, voor twee ver uit elkaar liggende lokaties. Eén voor een lokatie tussen de Rilland- en de Doelraai, en één voor een lokatie ten zuiden van Doel. Ook zink en lood kende beide twee acceptabele voorspellingen, en wel op de twee het verst van elkaar gelegen punten: één ten westen van de Perkpolderraai, en één ten zuiden van de Doelraai. Chroom kende vier acceptabele voorspellingen. Eén ten westen van de Perkpolderraai, twee tussen de Perkpolder- en Rillandraai, en één ten zuiden van Doel.
Met de vergelijkingen van de Rillandraai konden ook maar enkele acceptabele voorspellingen worden gedaan. Chroom en zink kende beide één acceptabele voorspelling, voor beide stoffen gelegen tussen de Rillandraai en de Doelraai. Aluminium kende twee acceptabele voorspellingen, beide gesitueerd tussen de Perkpolderraai en de Rillandraai..
De Perkpolderraai kende geen relaties met een toetsinterval boven de 99%. Op de Perkpolderraai zijn dan ook geen verdere validaties uitgevoerd.

5.6 De validatie nader beschouwd

In deze paragraaf zal worden nagegaan of de validatie waarden consequent boven of onder de gemeten waarden liggen. Uit de voorgaande paragraaf blijkt dat het opsplitsen naar de drie verschillende raaien niet betekend dat de concentraties uit de fysische gegevens voorspeld kunnen worden, zodat de gegevens van alle raaien weer geclusterd worden. Tabel 5.3 geeft per metaal en per validatie lokatie weer of de meting hoger, lager of gelijk aan de schatting was, waarbij voor gelijk is gekozen als de schatting binnen +/- 10% van de meting viel.

Uit tabel 5.3 blijkt dat metalen in de meeste gevallen dezelfde tendens vertonen. Alleen zink (drie maal) en ijzer (één maal) vertonen een afwijkend ten opzicht van de andere metalen.

Tabel 5.3: Overzicht per metaal en per validatie lokatie, waarbij aangegeven wordt of de meting hoger, lager of gelijk aan de schatting is, waarbij voor gelijk is gekozen als de schatting binnen +/- 10% van de meting viel.

	Cr	As	Al	Zn	Fe	Ni	Pb
72	+ (↓)	+ (↓)	↓	↑	↓	↓	+ (↑)
93	↑	+	↑	+ (↓)	↑	+ *	+ *
270	+ (↑)	↓	+ (↑)	↓	+ (↑)	+ *	+ *
295	+	↑	↑	↑	↑	↑ *	↑ *
521	↓	↓	↓	↓	↓	+ *	+ *
534	↑	↑	↑	↓	↑	+ *	+ *
591	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
604	↑	+	↑	↓	↑	+ *	+ *
670	↓	↓	↓	↓	↓	+ *	+ *
688	↑	+ (↓)	↓	↓	↓	↑	↓
711	↑	↑	↑	+ (↑)	+ (↑)	+	+ (↑)
718	↓	+ (↓)	↓	↓	↑	↓	↓

↓: schatting lager dan de meting

↑: schatting hoger dan de meting

+: schatting ≈ meting bij acceptatiegrens van 10%

tussen haakjes wordt weergegeven of de schatting hoger of lager ligt dan meting,

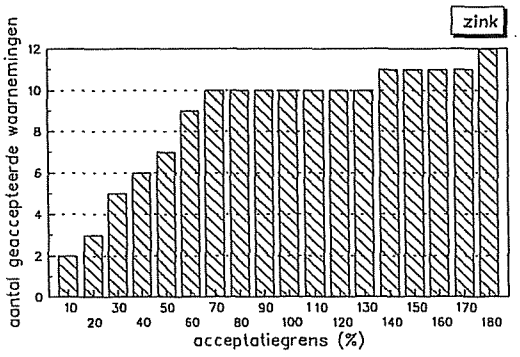
geen haakjes betekent dat de schatting en meting precies gelijk zijn

*: meting onder detectielimiet

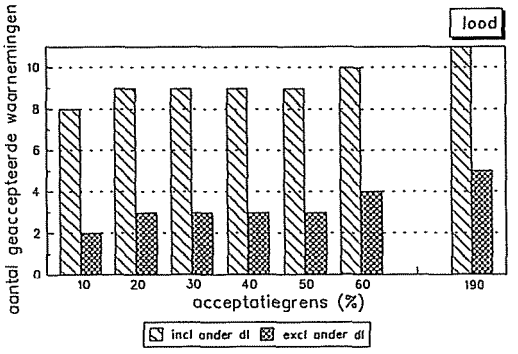
5.7 Het variëren van de acceptatiegrens

In paragraaf 5.4 (validatie) is uitgegaan van een acceptatiegrens van 10%, dat wil zeggen dat een schatting en een meting als gelijk aan elkaar werden beschouwd wanneer de schatting niet meer dan 10% van de meting verschilde. De 10% grens is in feite een willekeurig gekozen grens. Omdat op weinig van de lokaties de chemische parameters goed geschat kunnen worden zal in deze paragraaf nagegaan worden welke acceptatiegrens nodig is om de chemische paramaters wel te kunnen schatten uit de korrelgroottefracties. Hiertoe is de acceptatiegrens telkens met 10% opgehoogd, waarna het aantal waarnemingen dat kon worden geaccepteerd is geteld.
Als voorbeeld zijn figuur 5.7 en 5.8 weergegeven. Figuur 5.7 en 5.8 geven voor respectievelijk zink en lood weer wat het aantal waarnemingen (lokaties) is waar de schatting en meting overeenstemmen bij oplopende acceptatiegrens.
In tabel 5.4 zijn de resultaten voor alle metalen voor een aantal acceptatie grenzen samengevat. Om de vraag: "Worden er voldoende waarnemingen geaccepteerd om chemische variabele te kunnen voorspellen uit korrelgroottefracties wanneer de acceptatiegrens tot een nog acceptabele hoogte wordt opgehoogd?" moet gedefinieerd worden wat "voldoende waarnemingen" zijn. Wanneer bijvoorbeeld gekozen wordt voor het gegeven dat 80% van de lokaties goed voorspelt moet kunnen worden, geeft tabel 5.5 weer wat dan de te kiezen acceptatiegrens zal zijn voor de diverse metalen.

Uit zowel tabel 5.4 als tabel 5.5 blijkt dat er onacceptabel hoge acceptatie grenzen moeten worden gesteld om een redelijk aantal waarneming als "goed voorspelbaar" te kunnen aanmerken.



Figuur 5.7: Aantal lokaties waar de schatting van zink overeen komt met de meting bij de diverse acceptatie grenzen.



Figuur 5.8: Aantal lokaties waar de schatting van lood overeen komt met de meting bij de diverse acceptatie grenzen.

Tabel 5.4: Aantal geaccepteerde waarnemingen (schatting en meting komen overeen) bij verschillende acceptatie grenzen. Het getal achter de metaalnaam geeft aan hoeveel waarnemingen boven de detectielimiet er waren. De laatste kolom (max) geeft aan welke acceptatiegrens gehanteerd moet worden om alle waarnemingen te kunnen accepteren.

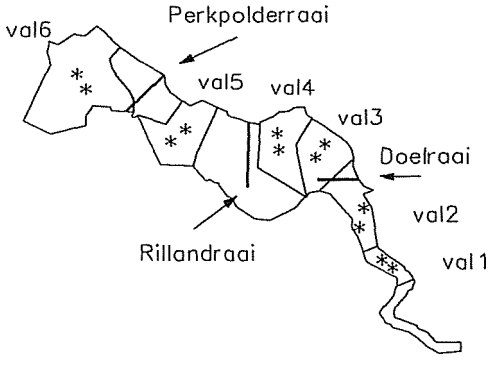
metaal		10%	20%	40%	70%	100%	max.
Chroom	12	3	5	7	10	11	110%
Arseen	12	5	10	11	11	12	80%
Aluminium	12	1	1	7	9	11	130%
Zink	12	2	3	6	10	10	180%
IJzer	12	3	6	6	10	11	760%
Lood	5	2	3	3	4	4	190%
Nikkel	5	1	2	2	3	3	160%

Tabel 5.5: Minimale acceptatiegrens die gehanteerd moet worden wanneer gesteld wordt dat 80% van de waarnemingen goed voorspelt moet kunnen worden.

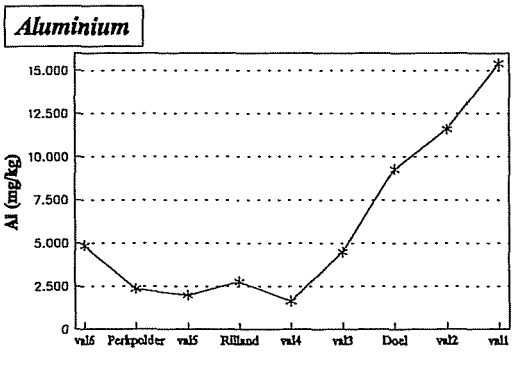
metaal	acceptatie grens
Chroom	70%
Arseen	20%
Aluminium	80%
Zink	70%
IJzer	70%
Lood	60%
Nikkel	160%

5.8 Profielen in het estuarium

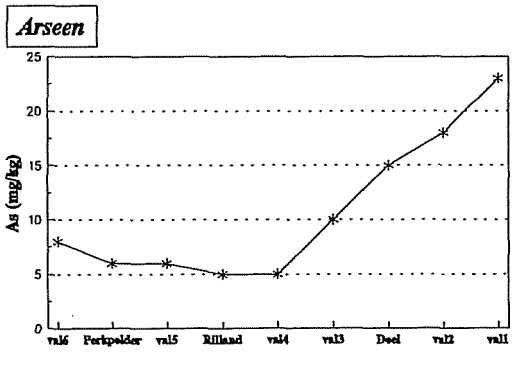
Van ieder metaal is per raai en per validatielokatie het metaalgehalte gemiddeld. Dit gemiddelde gehalte is uitgezet in een grafiek, om zo een beeld te krijgen van het profiel van de metalen in het estuarium. Figuur 5.7 geeft een overzicht van de plaatsen van de lokaties, zowel de raaien als de validatiepunten. De figuren 5.8 t/m 5.17 geven van ieder geanalyseerd metaal een overzicht van het profiel in het estuarium. De plaats van de validatienummers val1 tot en met val6 zijn terug te vinden in figuur 5.7.



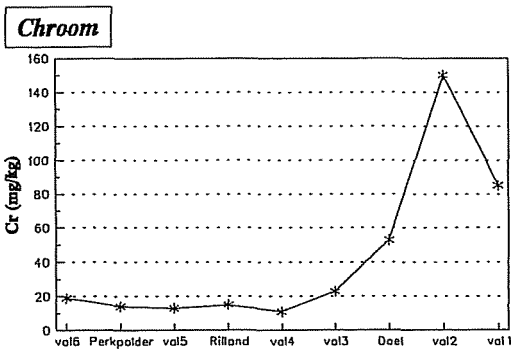
Figuur 5.9: Plaats van de drie raaien en plaats en nummer van de validatielokaties.



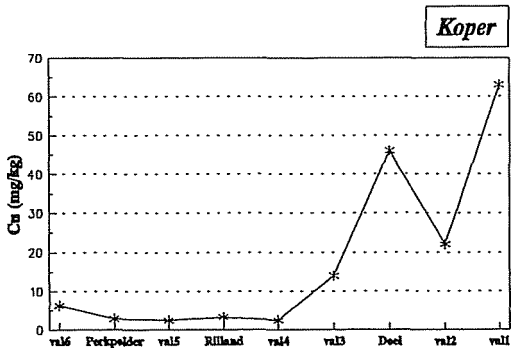
Figuur 5.10:
Aluminiumprofiel.



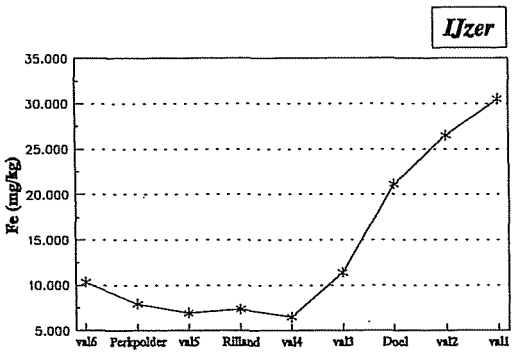
Figuur 5.11:
Arseenprofiel.



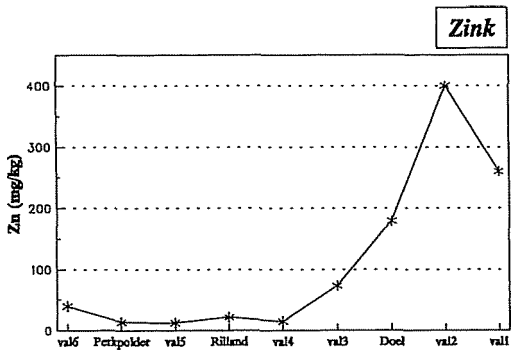
Figuur 5.12:
Chroomprofiel.



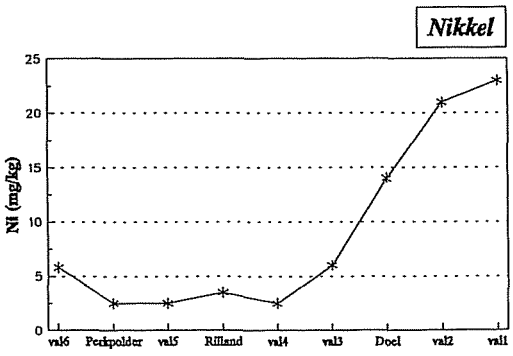
Figuur 5.13:
Koperprofiel.



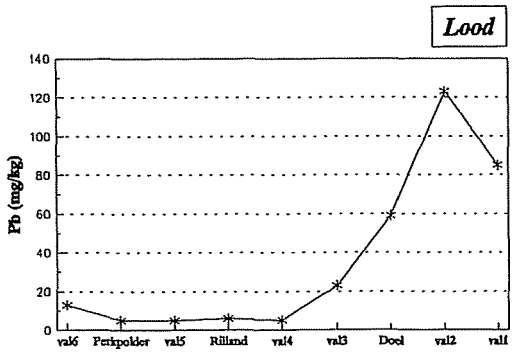
Figuur 5.14:
IJzerprofiel.



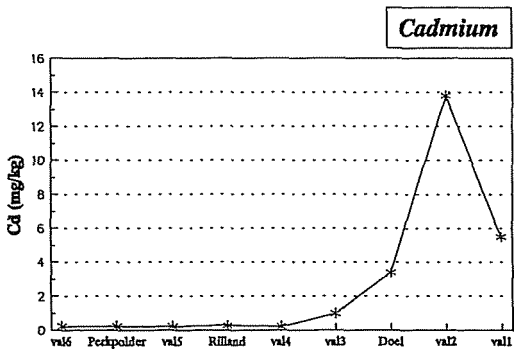
Figuur 5.15:
Zinkprofiel.



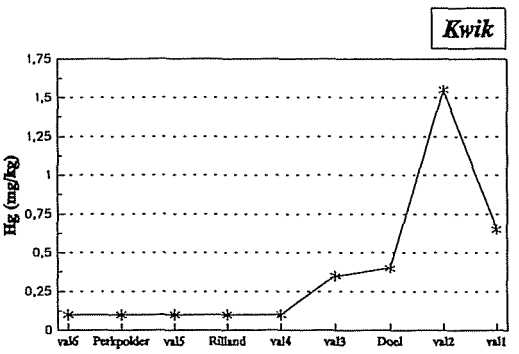
Figuur 5.16:
Nikkelprofiel.



Figuur 5.17:
Loodprofiel.



Figuur 5.18:
Cadmiumprofiel.



Figuur 5.19:
Kwikprofiel.

Zoals verwacht nemen de gehalten van de metalen toe in stroomopwaartse richting. Aluminium, arseen, ijzer en nikkel vertonen daarbij een redelijk constant verloop tot de Belgisch-Nederlandse grens, waarna het gehalte toeneemt. Chroom, zink, lood, cadmium en kwik vertonen hetzelfde beeld, maar in het vertonen in de meest stroomopwaartse validatiepunten weer een daling van het gehalte. Dit wordt vooral veroorzaakt door één bijzonder hoge meting op validatiepunt twee. Zonder deze meting vertonen genoemde metalen hetzelfde verloop als de groep met aluminium. Ook het kopergehalte is redelijk constant tot de Belgisch-Nederlandse grens, maar vertoont daarna een fluctuerend beeld.

5.9 Conclusie metalen

Er kan een significante lineaire correlatie worden aangetoond tussen de metaalgehalten en de meeste korrelgroottes.

Wanneer uit de vergelijking tussen korrelgrootte en metaalgehalte de metaalgehalten op een aantal validatiepunten wordt geschat, geeft dit voor diverse korrelgroottes een zelfde voorspelling. Het maakt dus weinig uit welke korrelgrootte wordt gekozen voor voorspellingen.
Op basis van deze conclusie zijn voor de analyses van de andere stoffen (zie volgende hoofdstukken) telkens de korrelgroottes geselecteerd waarmee het sterkste verband kon worden aangetoond. De (eventuele) vergelijking die uit dit verband kwam is niet meer gecontroleerd met andere korrelgroottes.

Uit de voorspellingen en het gemeten metaalgehalte op de validatiepunten bleek dat de metaalgehalten niet op adequate wijze uit de korrelgroottes geschat konden worden, wanneer een acceptatiegrens van 10% werd gehanteerd.

Het onderverdelen naar raaien en per raai voorspellingen doen gaf ook geen acceptabele voorspellingen van het metaalgehalte in de bodem, wanneer een acceptatiegrens van 10% werd gehanteerd.

Op basis van deze conclusie wordt de analyse per raai voor de overige stoffen niet uitgevoerd.

Op één lokatie worden de meeste metalen of allemaal te hoog of allemaal te laag geschat. Slechts een enkele keer is een uitzondering te constateren, waarbij één of twee metalen hoger worden geschat, terwijl de overigen lager worden geschat dan de meting, en andersom.

Het ophogen van de acceptatiegrens leidt pas bij een acceptatie van meer dan 70% tot voldoende geaccepteerde voorspellingen om de korrelgroottefracties te kunnen gebruiken voor het voorspellen van chemische variabelen. Deze grens van 70% is echter een niet-reële optie.

De meeste metalen hebben de sterkste binding met kleine korrels. Dit betekent dat verder onderzoek zich, wat betreft de metalen, het beste kan richten op relaties met de fracties kleiner dan 5μ.

Van Perkpolder richting Doel blijft het metaalgehalte tot de grens redelijk constant, om daarna toe te nemen.

6. Polyaromatische koolwaterstoffen

6.1 Geanalyseerde polyaromatische koolwaterstoffen

De volgende polyaromatische koolwaterstoffen zijn gemeten in de bodem:

naftaleen
acenaftyleen
acenaftheen
fluoreen
fluorantheen
fenanthreen
anthraceen
pyreen
benzo(a)anthraceen
chryseen
benzo(b)fluorantheen
benzo(k)fluorantheen
benzo(a)pyreen
dibenz(ah)anthraceen
benzo(ghi)peryleen
indeno(123-cd)pyreen

6.2 Correlatie analyse

6.2.1 Analyse

Acenaftyleen en acenaftheen worden niet in de correlatie analyse meegenomen omdat op geen enkele lokatie van de raaien de gehalten boven de detectielimiet uitkwamen.
Na de correlatie analyse blijkt dat dertien van de veertien polyaromatische koolwaterstoffen een significante correlatie vertonen met minimaal één korrelgrootte. Alleen *naftaleen* vertoont met geen enkele korrelgrootte een significante relatie.
In het totaal zijn er tweeëntwintig korrelgroottes beschouwd. De volgende stoffen toonden met twintig of meer van deze korrelgroottes een significante relatie ($p \leq 0.01$): *anthraceen*, *benzo(a)anthraceen*, *benzo(a)pyreen*, *benzo(b)fluorantheen*, *benzo(k)fluorantheen*, *chryseen*, *fenanthreen*, *fluorantheen*, *fluoreen* en *pyreen*. De korrelgrootten waarmee een aantal van deze stoffen een mindere of helemaal geen correlatie vertoonde waren de korrelgrootte van 88μ (drie maal $0.01 < p \leq 0.05$ en zes niet significant) en de korrelgrootte van 125μ (twee maal $0.01 < p \leq 0.05$ en zeven niet significant).
De gemiddelde hoogte van de Kendall-tau coëfficiënt van de correlaties met een toetsinterval van 99% van bovengenoemde polyaromatische koolwaterstoffen varieert tussen 0.53 (fluoreen) en 0.61 (anthraceen). De gemiddelde sterkte van het verband wijkt niet veel af voor de diverse stoffen, allen vertonen een redelijk sterk verband.
Benzo(ah)anthraceen vertoonde met tien van de tweeëntwintig korrelgroottes een correlatie met een betrouwbaarheid van 99%. Deze correlaties bevinden

zich vooral in de kleinere korrelgroottes, namelijk in de range van 0,73μ tot 17,8μ. De correlaties met een toetsinterval van 95% bevonden zich in de korrelgrootte range van 15,6μ tot 177μ, terwijl de niet significante correlaties gevonden werden bij korrelgroottes in de range van 44μ tot 1000μ.
Het verband is iets minder sterk dan in de vorige groep stoffen. Wanneer alleen de groep met een toetsinterval van 99% wordt beschouwd bedraagt de gemiddelde Kendall-tau coëfficiënt 0.44. Bij het beschouwen van de toetsinterval van 95% is de gemiddelde Kendall-tau coëfficiënt (uiteraard) lager, namelijk 0.40.
Benzo(ghi)pyreen en *indeno(123-cd)pyreen* tenslotte vertoonde met respectievelijk zeventien en zestien van de tweeëntwintig korrelgroottes een significante correlatie ($p \leq 0.01$). De mindere en niet significante correlaties werden ook hier bij de grotere korrels gevonden, namelijk vanaf 88μ.
Ook deze twee polyaromatische koolwaterstoffen vertonen een matig sterk verband met de korrelgroottes. De gemiddelde Kendall-tau coëfficiënt bedraagt (betr.int. 99%) 0.51 voor benzo(ghi)pyreen, en 0.48 voor indeno(123-cd)pyreen.

6.2.2 Correlatie sterkte verband en korrelgrootte

Voor de meeste polyaromatische koolwaterstoffen geldt dat naarmate de korrel kleiner wordt het verband tussen de fractie van de korrelgrootte en het polyaromatische koolwaterstoffen gehalte sterker wordt. Alleen bij chryseen en pyreen kon geen significante correlatie worden aangetoond, bij de andere stoffen wel ($p \leq 0.01$). Deze twee stoffen hebben de hoogste Kendall-tau coëfficiënt bij (relatief) grote korrels, namelijk 23.3μ en 1000μ. In de eindbeschouwing (hoofdstuk 10) zal hier verder op in worden gegaan.

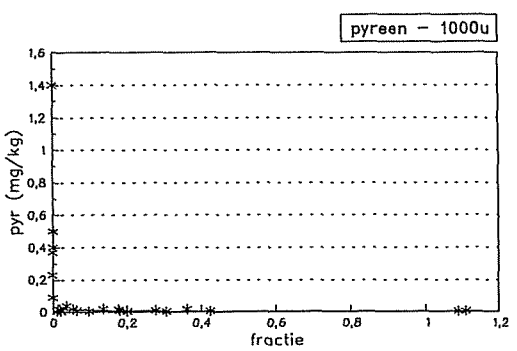
6.3 Wiskundige vergelijkingen

Voor iedere polyaromatische koolwaterstof is de korrelgrootte waarmee de hoogste Kendall-tau coëfficiënt is gevonden geselecteerd. De geselecteerde korrelgroottes zijn:

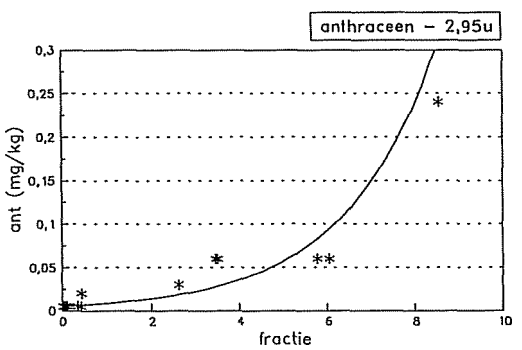
0.73μ:	dibenz(ah)anthraceen
2μ :	benzo(a)anthraceen
2.95μ:	fluoreen, fenanthreen, anthraceen
3.9μ :	benzo(ghi)peryleen, benzo(k)fluorantheen, indeno(123-cd)pyreen
5.85μ:	benzo(a)pyreen, benzo(b)fluorantheen
23.3μ :	chryseen, fluorantheen
1000μ :	pyreen

De polyaromatische koolwaterstoffen kunnen in drie groepen worden verdeeld. Stoffen die een verband met een macht vertonen ($y=a*x^b$), stoffen die een exponentieel verband vertonen ($y=a*e^{bx}$) en stoffen die een lineair verband tonen ($y=ax+b$).
Eén polyaromatische koolwaterstof vormt de eerste groep, namelijk pyreen. Dit is tevens de enige stof die het sterkste verband vertoont met grote korrels (1000 μ). Figuur 6.1 laat het verband tussen de fractie van de

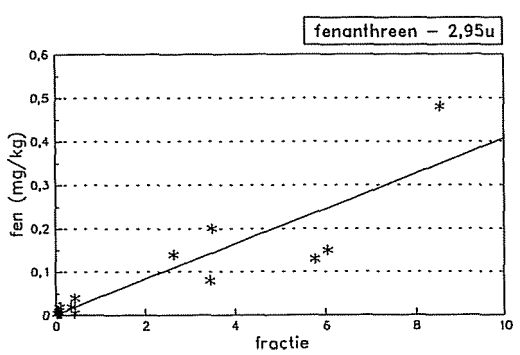
korrelgrootte van 1000μ en het pyreengehalte zien. De figuur geeft, ten opzichte van andere verbanden, een apart verloop te zien. Wanneer er weinig tot zeer weinig korrels van 1000μ in de bodem zijn te vinden, is het pyreengehalte hoog. Op het moment dat er echter korrels van 1000μ in de bodem komen daalt het pyreengehalte naar (bijna) nul. Ondanks dit opvallende verloop geeft deze korrelgrootte de hoogste Kendall-tau coëfficiënt voor pyreen.
De groep met een exponentieel verband bestaat uit twee polyaromatische koolwaterstoffen, namelijk fluoreen en anthraceen. Figuur 6.2 geeft van deze groep een voorbeeld.
De overige polyaromatische koolwaterstoffen met een aangetoond significant verband vallen in de laatste groep, de groep die een lineair verband toont. Figuur 6.3 toont fenanthreen als voorbeeld van deze groep.
In de eindbeschouwing (hoofdstuk 10) zal worden nagegaan wat de relatie is tussen de vorm van het verband en de korrelgrootte.



Figuur 6.1: Het machtsverband tussen pyreen en de fractie van de korrelgrootte 1000 μ.



Figuur 6.2: Het exponentieel verband tussen anthraceen en de fractie van de korrelgrootte 2,95μ.



Figuur 6.3: Het lineaire verband tussen fenantreen en de fractie van de korrelgrootte 2,95 μ.

6.4 Validatie

Met de gevonden wiskundige vergelijkingen zijn de gehalten van polyaromatische koolwaterstoffen in de bodem geschat. In de meeste gevallen werden de metingen die onder de detectielimiet zaten goed geschat. Boven de detectielimiet kwam dit echter weinig voor. Tabel 6.1 geeft een overzicht van de metingen onder en boven de detectielimiet en welke daarvan met de gevonden vergelijkingen goed geschat konden worden.

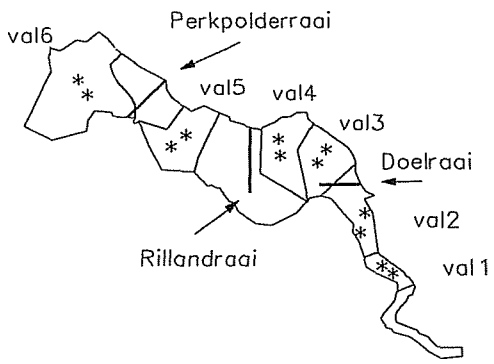
Tabel 6.1: Het vergelijken van de metingen en schattingen in de twaalf validatiemonsters. Grijze cellen hadden een meting boven de detectielimiet. *: meting boven detectielimiet en goed geschat, d: meting onder de detectielimiet en goed geschat, -: geen meting.

	nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
westelijk Perkpolder	72									-				
	93	d	d	d		d	d		d		d	d		
Perkpolder - Rilland	270	d	d	d		d	d		d		d	d	d	d
	295		d	d				-		-				
Rilland - Doel	521		d	d	*		d		d	*	d	d		
	534	d	d	d		d	d		d		d	d	d	d
Rilland - Doel	591													
	604	d	d	d		d	d		d					d
zuidelijk Doel	670		d	d		d	d		d		d	d		*
	688							*					*	
zuidelijk Doel	711					*								
	718			*									*	*

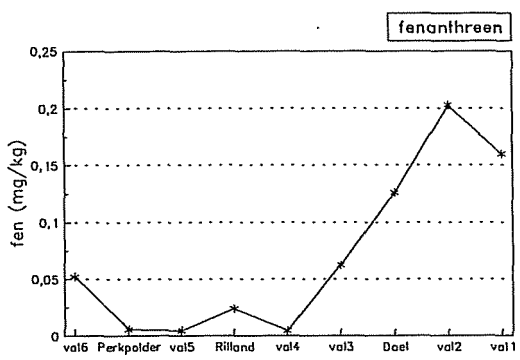
1- pyreen
2- fluoreen
3- anthraceen
4- dibenz(ah)anthraceen
5- benzo(a)anthraceen
6- fenanthreen
7- benzo(ghi)pyreen
8- benzo(k)fluorantheen
9- indeno(123-cd)pyreen
10- benzo(a)pyreen
11- benzo(b)fluorantheen
12- chryseen
13- fluorantheen

6.5 Profielen in het estuarium

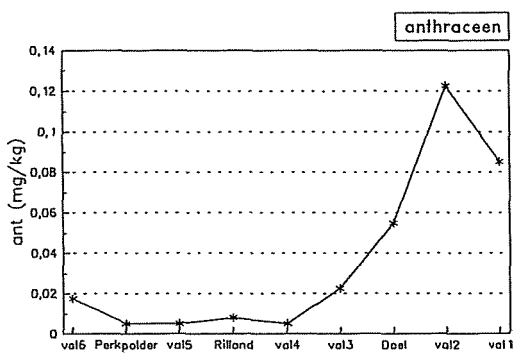
Van een aantal polyaromatische koolwaterstoffen is het gehalte per raai en per validatiepunt gemiddeld. Deze gemiddelden zijn uitzet in grafieken. Figuur 6.4 geeft aan hoe de raaien en validatiepunten zijn gelegen en genummerd. Figuur 6.5, 6.6, 6.7 en 6.8 geven de profielen van respectievelijk fenanthreen, anthraceen, pyreen en benzo(a)anthraceen weer.



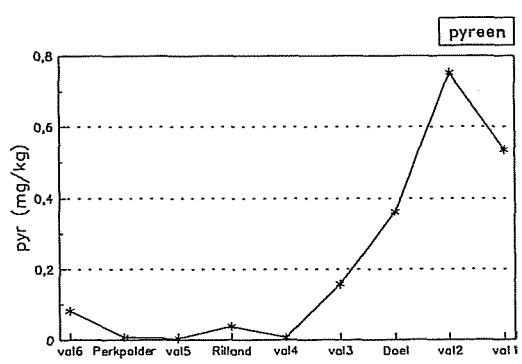
Figuur 6.4: Plaats van de drie raaien en plaats en nummer van de validatielokaties.



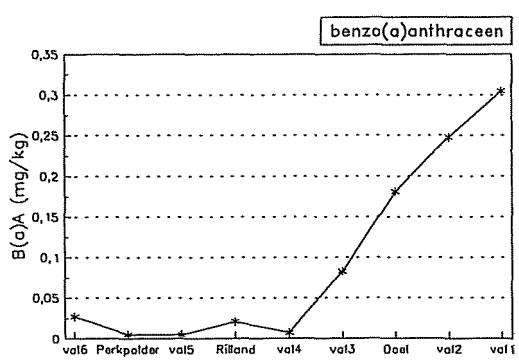
Figuur 6.5:
Fenanthreenprofiel



Figuur 6.6:
Anthraceenprofiel.



Figuur 6.7:
Pyreenprofiel.



Figuur 6.8:
Benzo(a)anthraceenprofiel.

De vier getoonde polyaromatische koolwaterstoffen vertonen allen hetzelfde profiel: Een redelijk constant verloop in het Nederlands deel van het estuarium, en een toename vanaf de grens stroomopwaarts. Pyreen, fenantreen en anthraceen vertonen een piek op validatiepunt twee,

benzo(a)anthraceen heeft dit niet. De piek is te wijten aan één hoge meting voor de drie stoffen op genoemd validatiepunt.

6.6 Conclusies polyaromatische koolwaterstoffen

De meeste polyaromatische koolwaterstoffen vertonen op de drie raaien een significante correlatie met de fracties van de korrelgroottes.

De meeste polyaromatische koolwaterstoffen vertonen een sterkere binding met de kleine korrelgrootte fractie dan met de grote korrelgrootte fracties.

De meeste relaties tussen korrelgroottes en gehalte aan polyaromatische koolwaterstoffen zijn lineair. Dit geldt niet voor pyreen (macht), fluoreen (exponentieel) en anthraceen (exponentieel).

De voorspellingen van het gehalte aan polyaromatische koolwaterstoffen op de validatiepunten wijken dusdanig af van de metingen op deze punten dat geconcludeerd kan worden dat de polyaromatische koolwaterstoffen niet uit de korrelgrootte fracties voorspeld kunnen worden, wanneer een acceptatiegrens van 10% wordt gehanteerd.

De gehalten aan polyaromatische koolwaterstoffen nemen toe in stroomopwaartse richting.

7. Polychloorbifenylen

7.1 Geanalyseerde polychloorbifenylen

De volgende polychloorbifenylen zijn gemeten in de bodem:

PCB-28
PCB-52
PCB-101
PCB-118
PCB-138
PCB-153
PCB-180

7.2 Correlatie analyse

7.2.2 Analyse

Van alle PCB's waren metingen boven de detectielimiet aanwezig, allen konden meegenomen worden in de correlatie analyse.
Alle PCB's vertonen een significante correlatie met de meeste korrelgroottes. Met de tweeëntwintig korrelgroottes worden maximaal eenentwintig en minimaal negentien correlatie gevonden met een toetsinterval van 99%. Opvallend is dat geen enkele PCB correlatie vertoont met de korrelgrootte van 88μ. PCB-28 valt op omdat deze meer niet significante correlatie en correlatie met een toetsinterval van 95% vertoont dan de andere PCB's.
De gevonden significante verbanden zijn voor alle PCB's ongeveer even sterk, zij variëren tussen de 0.4 en 0.6. Hoewel de Kendall-tau coëfficiënten een significant zijn, is het verband niet maximaal.

7.2.2 Correlatie sterkte verband en korrelgrootte

Voor zes van de zeven polychloorbifenylen kon worden aangetoond dat het relatie tussen de sterkte van het verband tussen korrelgrootte fractie en PCB-gehalte sterker werd naarmate de korrels kleiner werden. Alleen voor PCB-101 kon deze relatie niet worden aangetoond. PCB-101 heeft de hoogste Kendall-tau coëfficiënt bij een (relatief) grote korrel, namelijk 23.3μ. In de eindbeschouwing (hoofdstuk 9) zal worden nagegaan wat de relatie is tussen de vorm van het verband en de korrelgrootte.

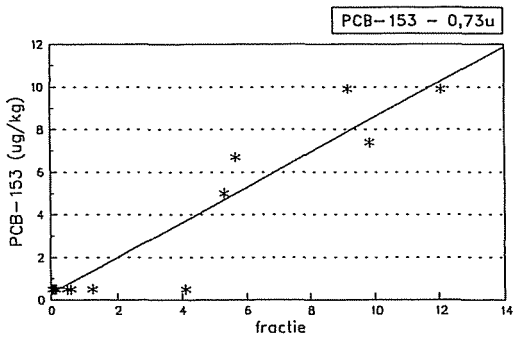
7.3 Wiskundige vergelijkingen

Voor iedere polychloorbifenyl is de korrelgrootte waarmee de hoogste Kendall-tau coëfficiënt is gevonden geselecteerd. De geselecteerde korrelgroottes zijn:

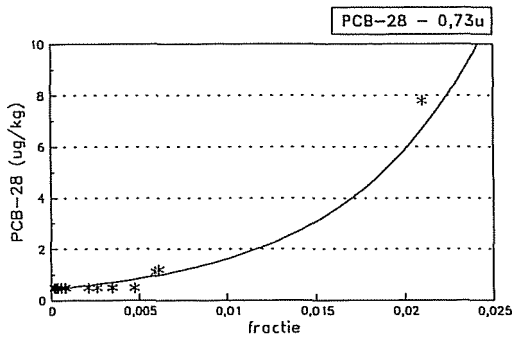
0.73μ: PCB-28, PCB-52, PCB-180
3.9μ : PCB-118, PCB-153
5.85μ: PCB-138

23.3μ : PCB-101

De polychloorbifenylen kunnen in twee groepen worden verdeeld, te weten de PCB's die een lineair verband (y=a*x+b) vertonen en de PCB's die een exponentieel verband ($y=a*e^{bx}$) tonen. Tot de eerste groep horen PCB-52, PCB-118, PCB-138, PCB-153 en PCB-180. Tot de tweede groep behoren PCB-28 en PCB-101. De figuren 7.1 en 7.2 geven van iedere groep een voorbeeld. In de eindbeschouwing (hoofdstuk 9) zal worden nagegaan wat de relatie is tussen de vorm van het verband en de korrelgrootte.



Figuur 7.1: De lineaire verband tussen PCB-153 en de fractie van de korrelgrootte 3,9 μ.



Figuur 7.2: Het exponentiële verband tussen PCB-28 en de fractie van de korrelgrootte 0,73μ.

7.4 Validatie

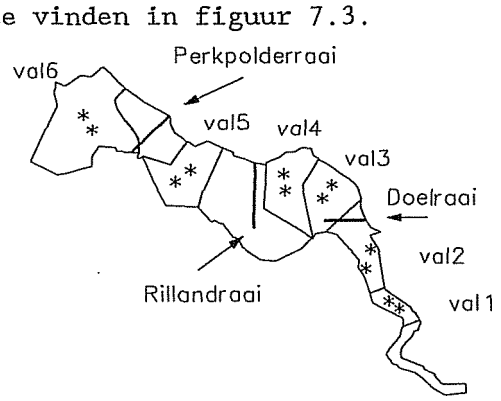
Met de gevonden wiskundige vergelijking is een schatting gemaakt van de PCB gehalten in de bodem op de validatie punten. In de meeste gevallen, maar niet alle, werden gehalten die onder de detectielimiet lagen goed geschat. Een goede schatting van het PCB gehalte op een plek waar de metingen boven de detectielimiet uitkwamen kwam maar één maal voor, namelijk op de lokatie ten westen van de Perkpolderraai voor PCB-138. De gehele validatie is samengevat in tabel 7.1.

Tabel 7.1: Het vergelijken van de metingen en schattingen in de twaalf validatiemonsters. Grijze cellen hadden een meting boven de detectielimiet. *: meting boven detectielimiet en goed geschat, d: meting onder de detectielimiet en goed geschat, -: geen meting.

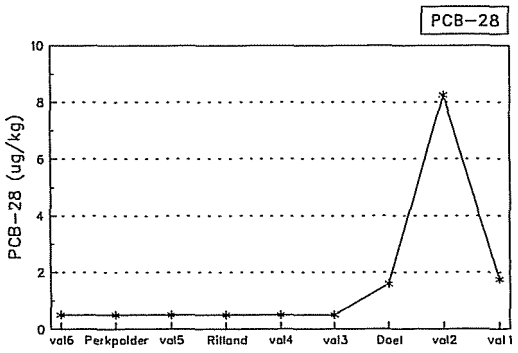
		PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-180
westelijk Perkpolder	72	d	d			*		
	93	d	d	d	d	d	d	d
Perkpolder - Rilland	270	d	d	d	d	d	d	d
	295	d	d	d	d	d	d	
Rilland - Doel	521	d	d	d	d	d	d	d
	534	d	d	d	d	d	d	d
Rilland - Doel	591							
	604	d	d	d	d	d	d	d
zuidelijk Doel	670	d	d	d	d	d	d	d
	688							
zuidelijk Doel	711	d						
	718							

7.5 Profielen in het estuarium

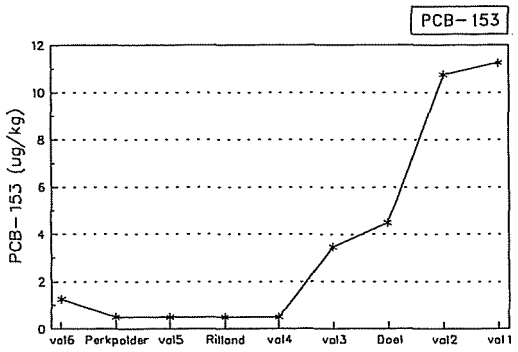
Voor een aantal polychloorbifenylen zijn de gehalten per raai en validatiepunt gemiddeld. Deze gemiddelden zijn uitgezet in een grafiek. Figuur 7.3 laat zien waar de raaien en validatiepunten gelegen zijn. Figuur 7.4 laat het profiel van PCB-28 zien, terwijl figuur 7.5 het gemiddelde van PCB-153 toont. De nummers van de validatielokaties in deze figuren zijn terug te vinden in figuur 7.3.



Figuur 7.3: Plaats van de drie raaien en plaats en nummer van de validatielokaties.



Figuur 7.4:
PCB-28 profiel.



Figuur 7.5:
PCB-153 profiel.

De twee getoonde polychloorbifenylen vertonen bijna hetzelfde beeld: de gehalten zijn redelijk constant in het Nederlandse deel van het estuarium, en nemen stroomopwaarts in de Zeeschelde toe.

7.6 Conclusies polychloorbifenylen

Alle polychloorbifenylen vertonen op de drie raaien een significante correlatie met de fracties van de verschillende korrelgroottes. De gevonden correlaties zijn tamelijk sterk, met uitzondering van PCB-28.

De meeste polychloorbifenylen vertonen een sterker verband met de kleinere korrels dan met de grotere korrels. Uitzondering is PCB-101, deze toont geen enkel verband.

Ongeveer 70% van de PCB's vertoont een lineaire relaties tussen de geselecteerde korrelgrootte en het PCB-gehalte. Ongeveer 30% vertoont een exponentieel verband.

De voorspellingen van de gehalten aan polychloorbifenylen op de validatiepunten wijken dusdanig af van de metingen op deze punten dat geconcludeerd kan worden dat de polychloorbifenylen niet uit de korrelgrootte fracties voorspeld kan worden, wanneer een acceptatiegrens van 10% wordt gehanteerd.

De gehalten aan polychloorbifenylen neemt toe in stroomopwaartse richting.

8. Chloorbestrijdingsmiddelen

8.1 Chloorbestrijdingsmiddelen

De volgende chloorbestrijdingsmiddelen zijn gemeten in de bodem:

a-HCH
b-HCH
c-HCH
HCB
heptachloor
heptachloorepoxyde
aldrin
dieldrin
endrin
telodrin
isodrin
DDD
DDE
DDT
alfa-endosulfan

8.2 Correlatie analyse

8.2.1 Analyse

Van de meeste van deze stoffen kwamen de metingen op de raaien geen enkele maal boven de detectielimiet uit. Metingen boven de detectielimiet hadden: DDD, DDE, DDT, HCB en heptachloorepoxyde. De correlatie analyse is uitgevoerd met de chloorbestrijdingsmiddelen waarvan minimaal één meting hoger was dan de detectielimiet van de stof.
DDD, *DDE* en *heptachloorepoxyde* vertonen significante (99% betr. int.) correlaties met de meeste korrelgroottes. De genoemde stoffen vertonen alleen geen significante correlatie met de korrelgrootte van 88μ. Voor de DDD en DDE is voor de korrelgroottes van 62,5μ, 350μ en 500μ het verband zwakker dan voor de overige korrelgroottes (betr. int. 95%), voor heptachloorepoxyde is het verband ook hier sterk (betr. int. 99%). De Kendall-tau coëfficiënten zijn, hoewel significant, niet erg hoog. Voor DDD en DDE heeft, in de groep met een toetsinterval van 99%, de Kendall-tau coëfficiënt een gemiddelde waarde van 0.50. Voor heptachloorepoxyde ligt het gemiddelde iets hoger, namelijk op 0.53.
Ook *DDT* vertoont een significante correlatie met de meeste korrelgroottes maar de helft heeft een toetsinterval van 95%. De groep met een toetsinterval van 95% bestaat uit korrelgroottes die qua afmeting tussen de 7,8μ en 500μ liggen. De korrelgroottes uit de groep met een toetsinterval van 99% zijn voornamelijk de kleine korrels, maar ook de korrelgrootte van 1000μ maakt deel uit van deze groep. Met de korrelgroottes 44μ, 62,5μ en 88μ wordt geen significante correlatie gevonden. De gemiddelde Kendall-tau coëfficiënt is ook voor DDT niet hoog, namelijk 0,39.

HCB vertoont met geen enkele korrelgrootte een significant verband.

8.2.2 Correlatie sterkte verband en korrelgrootte

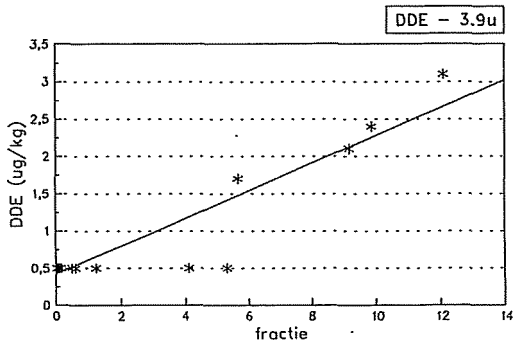
DDD, DDT, DDE en heptachloorepoxyde vertonen een sterker verband met de korrelgrootte fractie naarmate het om een kleinere korrel gaat ($p \leq 0.01$). HCB kent geen significante verbanden, maar de (niet significante) Kendall-tau coëfficiënt is wel hoger naarmate de korrels kleiner worden ($0.05 \leq p < 0.01$).

8.3 Wiskundige vergelijkingen

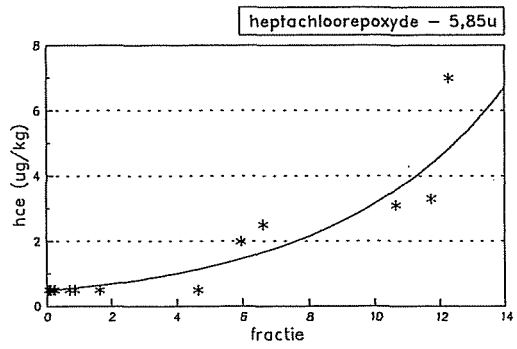
Voor ieder chloorbestrijdingsmiddel is de korrelgrootte waarmee de hoogste Kendall-tau coëfficiënt is gevonden geselecteerd. De geselecteerde korrelgroottes zijn:

2.95μ : DDT
3.9μ : DDE, DDD
5.85μ : heptachloorepoxyde

De chloorbestrijdingsmiddelen kunnen qua verband in twee groepen worden verdeeld: chloorbestrijdingsmiddelen die een lineair verband ($y=ax+b$) vertonen met de geselecteerde korrelgrootte (DDD, DDT, DDE) en chloorbestrijdingsmiddelen die een exponentieel verband ($y=ae^{bx}$) met de geselecteerde korrelgrootte (heptachloorepoxyde).
Figuur 8.1 laat DDE zien als voorbeeld van een chloorbestrijdingsmiddel met een lineair verband. Figuur 8.2 toont heptachloorepoxyde, het enige chloorbestrijdingsmiddel met een exponentieel verband.



Figuur 8.1: Het lineaire verband tussen DDE en de korrelgrootte van 3,9μ.



Figuur 8.2: Het exponentiële verband tussen heptachloorepoxyde en de fractie van de korrelgrootte van 5,85μ.

8.4 Validatie

Met de gevonden wiskundige vergelijkingen is een schatting gemaakt van de gehalten aan chloorbestrijdingsmiddelen in de bodem op de validatie punten. In alle gevallen werden de gehalten die onder de detectielimiet lagen goed geschat. In geen enkel geval werd een gehalte boven de

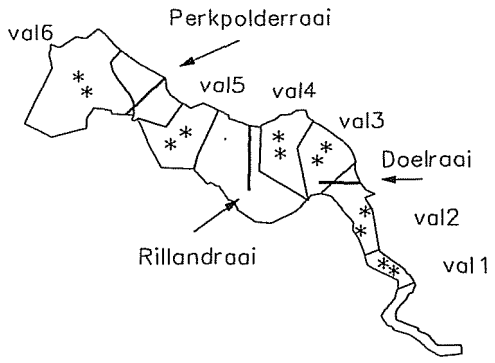
detectielimiet geschat binnen de geaccepteerde grens van +/- 10% van de meting. Tabel 8.1 geeft een samenvatting van de validatie.

Tabel 8.1: Het vergelijken van de metingen en schattingen in de twaalf validatiemonsters. Grijze cellen hadden een meting boven de detectielimiet. *: meting boven detectielimiet en goed geschat, d: meting onder de detectielimiet en goed geschat, -: geen meting.

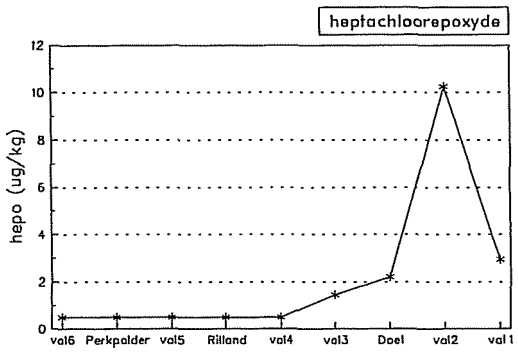
		DDD	DDE	DDT	HCE
westelijk Perkpolder	72	d	d	d	d
	93	d	d	d	d
Perkpolder - Rilland	270	d	d	d	d
	295	d	d	d	d
Rilland - Doel	521	d	d	d	d
	534	d	d	d	d
Rilland - Doel	591			d	
	604	d	d	d	d
zuidelijk Doel	670	d	d	d	d
	688				
zuidelijk Doel	711				
	718				

8.5 Profielen in het estuarium

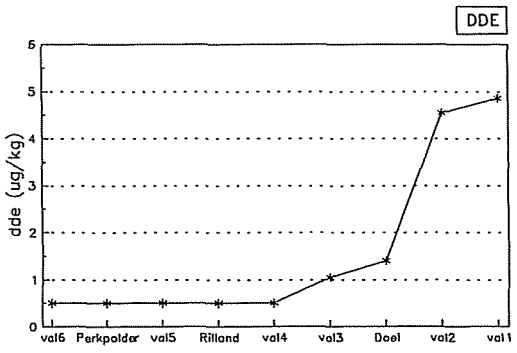
Voor twee chloorbestrijdingsmiddelen is het gehalte per raai en per validatielokatie gemiddeld. Dit gemiddelde is in grafiek uitgezet, waardoor een profiel van de stof over een deel van het estuarium verkregen wordt. Figuur 8.3 laat de lokatie van de validatiepunten en raaien zien. Figuur 8.4 toont het profiel van heptachloorepoxyde, en figuur 8.5 het profiel van DDE.



Figuur 8.5: Plaats van de drie raaien en plaats en nummer van de validatielokaties.



Figuur 8.4:
Heptachloorepoxyde profiel.



Figuur 8.5:
DDE profiel.

De getoonde chloorbestrijdingsmiddelen laten hetzelfde profiel zien door het beschouwde deel van het estuarium. In stroomopwaartse richting blijft het gehalte laag, om rond de Belgische grens toe te nemen.

8.6 Conclusie chloorbestrijdingsmiddelen

De chloorbestrijdingsmiddelen heptachloorepoxyde, DDE en DDD vertonen met bijna alle korrelgrootte fracties een significant verband. DDT vertoont dit met de helft van de korrelgroottes, terwijl HCB met geen enkele korrelgrootte een significant verband toont.

Hoe kleiner de korrel, des te sterker het verband tussen het gehalte van de diverse chloorbestrijdingsmiddel en de fractie van de korrelgrootte.

Het verband tussen de fractie van de geselecteerde korrelgrootte en het gehalte chloorbestrijdingsmiddel is lineair voor DDE, DDD en DDT en exponentieel voor heptachloorepoxyde.

De voorspellingen van de gehalten aan chloorbestrijdingsmiddelen op de validatiepunten wijken dusdanig af van de metingen op deze punten dat geconcludeerd kan worden dat de chloorbestrijdingsmiddelen niet uit de korrelgrootte fracties voorspeld kan worden, wanneer een acceptatiegrens van 10% wordt gehanteerd.

De gehalten aan chloorbestrijdingsmiddelen nemen toe in stroomopwaartse richting.

9. Overige stoffen

9.1 Geanalyseerde stoffen

Naast de in hoofdstuk 5 t/m 8 behandelde groepen van stoffen zijn ook nog enkele andere stoffen geanalyseerd, welke niet in een eenduidige groep zijn onder te brengen. Deze stoffen zijn:

EOCL
pentachloorbenzeen
hexachloorbutadien
olieresten
calciet
chemisch zuurstof verbruik (CZV)
droge stof
gloeirest
organische stof
totaal organisch koolstof (TOC)
zuurgraad (pH)
fosfaat

9.2 Correlatie analyse

9.2.1 Analyse

Pentachloorbenzeen en hexachloorbutadien kwamen op geen van de raaien boven de detectielimiet uit, en zijn verder niet in de analyse meegenomen. Na toepassing van de Kendall-tau test kan geanalyseerd worden welke correlaties tussen korrelgrootte en stoffen significant zijn, en welk toetsinterval zij kennen.
EOCL, *calciet*, *CZV*, de *olieresten*, de *droge stof* fractie, en de *organisch stof* fractie toonden allen een sterke (betr.int. 99%) correlatie met eenentwintig van de tweeëntwintig korrelgroottes. Geen significante correlatie werd aangetoond met de korrelgrootte van 88μ en EOCL, de olieresten en de organische stof fractie; en met de korrelgrootte van 125μ en calciet, CZV en de droge stof fractie. Uitgezonderd de niet-significante correlatie varieert de Kendall-tau coëfficiënt van bovengenoemde stoffen tussen 0.38 en 0.80. Gemiddeld (van alle coëfficiënten met een 99% betr.int.) hebben de olieresten de laagste coëfficiënt (0.58), gevolgd door calciet, EOCL, de organische stof fractie (allen 0.61) en de droge stof fractie (0.66). Gemiddeld heeft CZV de hoogste coëfficiënt (0.69).
De *gloeirest*, *fosfaat*, en *TOC* kennen een sterke (99% betr.int.) correlatie met twintig van de tweeëntwintig korrelgroottes. Met één korrelgrootte kon geen significante correlatie worden aangetoond: 125μ voor de gloeirest en fosfaat, en 88μ voor TOC. Met één korrelgrootte kan een zwakkere (95% betr.int) worden aangetoond: 88μ voor gloeirest en fosfaat, en 125μ voor TOC. Uitgezonderd de niet significante correlatie en de correlatie met 95% betrouwbaarheid variëren de Kendall-tau coëfficiënt van gloeirest, fosfaat en TOC tussen 0.45 en 0.74. TOC heeft gemiddeld (van alle coëfficiënten

met een betrouwbaarheid van 99%) de laagste coëfficiënt (0.58), gevolgd door fosfaat (0.61). De gloeirest heeft de hoogste coëfficiënt (0.67). De *zuurgraad* kent een sterke (99% betr.int.) correlatie met twintig van de tweeëntwintig korrelgroottes. Bij twee korrelgroottes, 88μ en 125μ, kon geen correlatie worden aangetoond. Uitgezonderd deze twee korrelgroottes is de gemiddelde Kendall-tau coëfficiënt voor de zuurgraad 0.57, met als minimum 0.44 en als maximum 0.68.

9.2.2 Correlatie sterkte verband en korrelgrootte

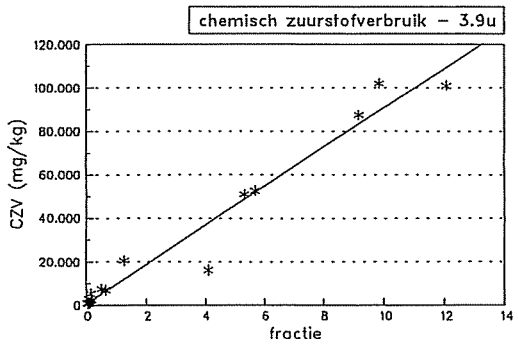
Voor een aantal van de stoffen geldt: hoe kleiner de korrel, des te sterker het verband met de fractie van deze korrel. Bij een toetsinterval van 99% geldt dit voor EOCL, de olieresten, het chemisch zuurstofverbruik, de organische stoffractie, het totaal organisch koolstof en het fosfaatgehalte. Wordt een toetsinterval van 95% gehanteerd, dan gaat de stelling ook op voor de gloeirest en de zuurgraad. Voor twee stoffen gaat de stelling niet op, namelijk voor calciet en voor de droge stoffractie.

9.3 Wiskundige vergelijkingen

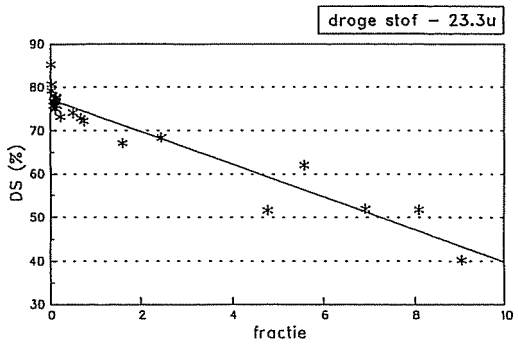
Van iedere stof is de korrelgrootte met het waarmee de hoogste Kendall-tau coëfficiënt is gevonden geselecteerd. De geselecteerde korrelgroottes zijn:

0.73μ	voor	olieresten
3.9μ	voor	EOCL, CZV en de organisch stof fractie
5.85μ	voor	totaal organisch koolstof
23.3μ	voor	droge stof fractie, gloeirest, zuurgraad en fosfaat
62.5μ	voor	calciet

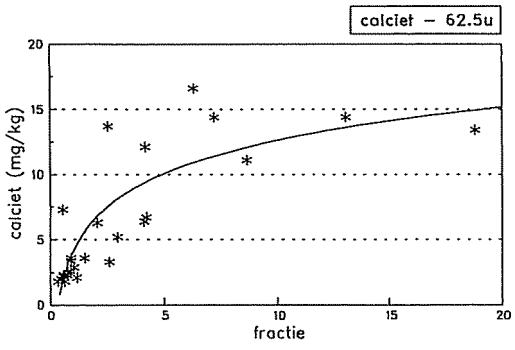
Met deze korrelgroottes is per stof een vergelijking opgesteld. Deze vergelijking was voor de meeste stoffen lineair (y=ax+b). Deze groep kon verder onderverdeeld worden in een groep met een positieve richtingscoëfficënt, en een groep met een negatieve richtingscoëfficiënt. Tot deze eerste groep (rc>0) behoren: EOCL, chemisch zuurstofverbruik, organische stof fractie, fosfaat, olieresten en totaal organisch koolstof. Tot de tweede groep (rc<0) behoren: droge stof fractie, gloeirest en zuurgraad.
Calciet liet een logaritmisch (y=a+b*(lnx)) verloop van de relatie tussen de korrelgrootte en het gehalte zien.
Figuur 9.1 toont chemisch zuurstofverbruik als een voorbeeld van een positieve lineaire relatie, figuur 9.2 toont de droge stof fractie als een voorbeeld van een negatieve lineaire relatie. Figuur 9.3 tenslotte toont calciet, wat als enige stof een logaritmische relatie liet zien.



Figuur 9.1: De positief lineaire relatie tussen het chemisch zuurstofverbruik en de fractie van de korrelgrootte 3.9μ.



Figuur 9.2: De negatief lineaire relatie tussen de droge stof fractie en de fractie van de korrelgrootte 23.3μ.



Figuur 9.3: De logaritmische relatie tussen calciet en de fractie van de korrelgrootte van 62.5μ.

9.4 Validatie

Met de gevonden wiskundige vergelijkingen zijn de gehalten van de stoffen in de bodem geschat.
Voor gloeirest en zuurgraad werden de waarden op alle validatie lokaties goed geschat. Deze beide variabelen vertonen echter een redelijk constant verloop door de tijd. De gloeirest varieert tussen de 88.6% en 99.6%, en de zuurgraad tussen 7.9 en 8.7. De acceptatiegrens van +/- 10% van de meting is hier niet terecht. Bij een kleinere acceptatiegrens (+/- 1%) vertonen de gloeiresten nog zes acceptabele voorspellingen. Deze variëren echter over alle lokaties. Een duidelijke geografische ruimte waarin de voorspellingen consequent goed uitgevoerd worden is er niet. Ditzelfde geldt ook voor de zuurgraad.

De droge stof fractie wordt op drie lokaties fout geschat. De fractie van de korrelgrootte van 23.3μ ligt tussen de 0% en de 9%. De fracties op de validatiepunten vallen niet buiten dit bereik, wat dit betreft vallen er geen validatiepunten af.
De punten waarvan de schatting niet acceptabel was hadden een fractie van 1.3%, 8.0% en 8.2%. Bij de lokaties met een fractie van 1.3% en 8.2% was de schatting te hoog, bij de lokatie met een fractie van 8.0% was de schatting te laag. Ook op dit punt kan geen eenduidigheid verkregen worden.
De lokaties waar de schattingen fout gaan liggen verspreid door het gehele estuarium, van westelijk van Perkpolder tot zuidelijk van Doel. Er kan dus ook niet gesteld worden dat op een bepaald deel van het estuarium de schatting goed gaan, en op een ander deel fout.
De afwijking van de gemeten waarde (waarvan een grens van 10% als acceptabel is gesteld) ligt tussen de 14% en de 21%. Ook wanneer de acceptatiegrens wordt verlaagd tot bijvoorbeeld 5% blijven bovenstaande uitspraken van kracht. Op de validatiepunten waar een goede schatting gegeven kan worden is de maximale afwijking tussen meting en schatting 4%. Het lijkt dus onduidelijk waarom juist op deze drie validatiepunten de schattingen mislopen. Er is geen duidelijk aanwijsbare reden. Hoewel drie punten met een slechte schatting niet veel lijkt, maken deze drie punten toch 25% van de validatieset uit. Wanneer de relaties gebruikt worden om de droge stof fractie in het estuarium te schatten, zal 25% van deze schattingen meer dan 10% van de juiste waarde afwijken. Het is aanbevelenswaardig om ook de droge stoffractie niet op deze wijze te gaan schatten.

Voor de overige stoffen werden te weinig acceptabele schattingen gevonden om verder analyse mee uit te voeren. Tabel 9.1 geeft een samenvatting van de validatie.

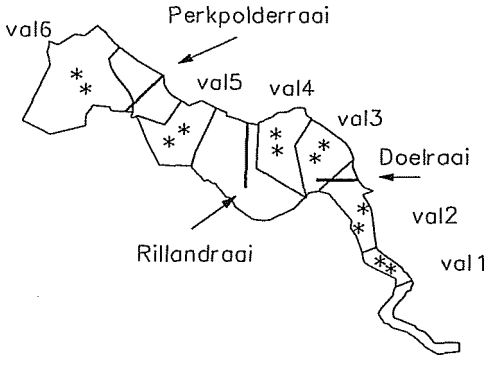
Tabel 9.1: Het vergelijken van de metingen en schattingen in de twaalf validatiemonsters. Grijze cellen hadden een meting boven de detectielimiet. *: meting boven detectielimiet en goed geschat, d: meting onder de detectielimiet en goed geschat, -: geen meting.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
westelijk Perkpolder	72						*	*	*		
	93	d		d		*	*	d	*		d
Perkpolder - Rilland	270	d		d		*	*	d	*	*	d
	295	d		*		*	*	d	*		d
Rilland - Doel	521	d		d		*	*	d	*		d
	534	d		d		*	*	d	*	*	d
Rilland - Doel4	591						*		*		
	604	d		d		*	*	d	*		d
zuidelijk Doel	670	d		d	*	*	*	d	*		d
	688					*	*		*		
zuidelijk Doel	711		*		*	*	*		*	*	*
	718						*	*	*		*

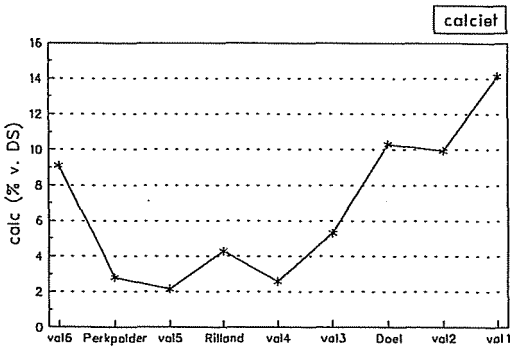
1- EOCL
2- olieresten
3- calciet
4- chemisch zuurstofverbruik
5- droge stof fractie
6- gloeirest
7- organisch stof fractie
8- zuurgraad
9- fosfaat
10- totaal organisch koolstof

9.5 Profiel in het estuarium

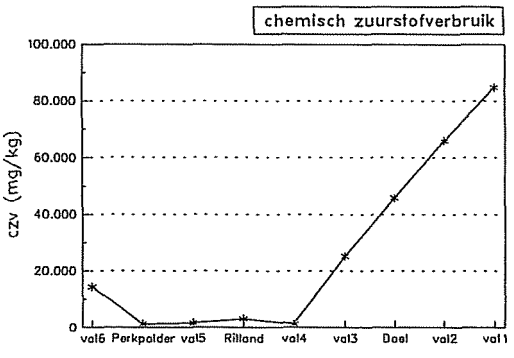
Voor calciet, chemisch zuurstofverbruik, de droge stoffractie en fosfaat is het gehalte per raai en per validatielokatie gemiddeld. Dit gemiddelde is in grafiek uitgezet, waardoor een profiel van de stof over een deel van het estuarium verkregen wordt. Figuur 9.3 laat de lokatie van de validatiepunten en raaien zien. Figuur 9.4 tot en met 9.8 tonen respectievelijk het profiel van calciet, chemisch zuurstofverbruik, droge stof fractie en fosfaat.



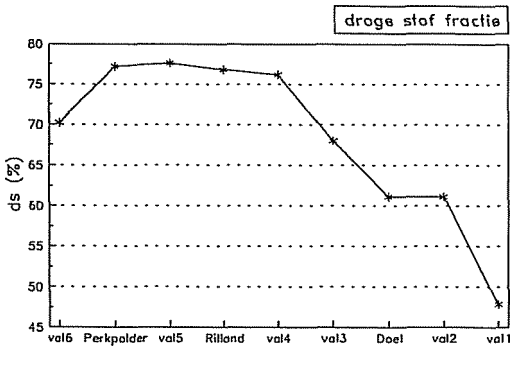
Figuur 9.4: Plaats van de raaien en plaats en nummer van de validatielokaties.



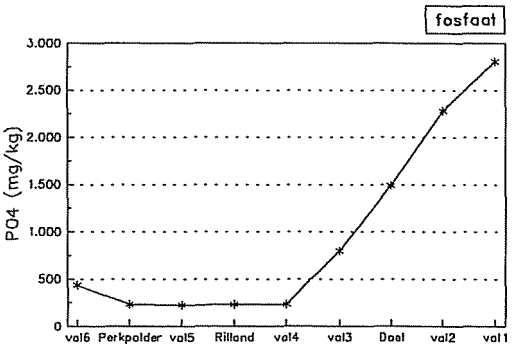
Figuur 9.5:
Calcietprofiel.



Figuur 9.6:
Chemisch zuurstof verbruik profiel.



Figuur 9.7:
Profiel droge stof fractie.



Figuur 9.8:
Fosfaatprofiel.

Het chemisch zuurstofverbruik en het fosfaatgehalten zijn redelijk constant tussen Perkpolder en Doel. Ten zuiden van Doel nemen de gehalten toe. De droge stof fractie vertoont het omgekeerde beeld. Hoge fracties

in het gebied tussen Perkpolder en Doel, die vervolgens in stroomopwaartse richting dalen. Calciet vertoont een heel ander profiel. De calcietgehalten nemen in stroomopwaartse richting eerst af, om vervolgens weer toe te nemen. De laagste calcietgehaltes in het beschouwde gebied worden rond Rilland gevonden.

9.6 Conclusies overige stoffen

Alle beschouwde stoffen vertonen met (bijna) alle korrelgrootte fracties een significant verband.

Hoe kleiner de korrel, des te sterker het verband tussen het gehalte aan EOCL en olieresten, het chemisch zuurstofverbruik, de organische stoffractie en de gloeirest. Geen voorkeur voor een bepaald soort grootte korrels vertonen het gehalte aan calciet en de droge stoffractie.

Het verband tussen de fractie van de geselecteerde korrelgrootte en het gehalte van een stof is positief lineair voor EOCL, het chemisch zuurstofverbuik, de organische stoffractie, fosfaat, olieresten en het totaal organisch koolstof. Het verband is negatief lineair voor de droge stoffractie, de gloeirest en de zuurgraad. Calciet vertoont een logaritmisch verband.

De voorspellingen van de gehalten aan de groep van overige stoffen op de validatiepunten wijken dusdanig af van de metingen op deze punten dat geconcludeerd kan worden dat geen van de stoffen uit de korrelgrootte fracties voorspeld kan worden, wanneer een acceptatiegrens van 10% wordt gehanteerd.

De gehalten aan fosfaat en het chemisch zuurstofverbruik nemen toe in stroomopwaartse richting, terwijl de droge stoffractie afneemt. Calciet neemt in stroomopwaartse richting eerst af, maar na Rilland weer toe.

10. Eindbeschouwing

10.1 Drie algemene vragen

10.1.1 De vragen

In dit laatste hoofdstuk zullen nog drie vragen worden beantwoord, waarna de eindconclusies getrokken worden. De drie vragen zijn:

1. Op basis van de Kendall-tau coëfficiënten zijn telkens de korrelgroottes geselecteerd waarmee het verband het sterkste was (behalve bij de metalen). Bij deze korrelgrootte is een model door de punten gefit, waarbij steeds het best-passende model is gekozen. Bestaat er een relatie tussen de korrelgrootte en het gekozen model?

2. In vervolg op vraag 1. kan de verondersteld worden dat misschien niet de korrelgrootte de doorslaggevende factor voor de keuze van het model is, maar de hoogte van de Kendall-tau coëfficiënt. Bestaat er een verband tussen de hoogte van Kendall-tau coëfficiënt van de geselecteerde korrelgrootte en het gekozen model?

3. Bij iedere stof is nagegaan of er een relatie te vinden was tussen de bij iedere korrelgrootte gevonden Kendall-tau coëfficiënten en de korrelgrootte. Dit resulteerde in een wel of niet significante relatie tussen de kracht van het verband en de korrelgrootte. Bestaat er een relatie tussen het wel of niet significant zijn van dit verband en de uiteindelijk geselecteerd korrelgrootte (die de hoogste Kendall-tau coëfficiënt had)?

Deze drie vragen kunnen beantwoord worden met een X^2-toets. Binnen deze toets is het mogelijk een nominale meetschaal te hanteren. De aard van de vragen leidt ertoe dat deze meetschaal gehanteerd moet worden. Voor de X^2-toets moeten kruistabellen worden ontwikkeld waarin de score per cel weergegeven kan worden. De toets wordt verder per vraag uitgewerkt. Voor het beantwoorden van de vragen zijn de gegevens van alle stoffen, behalve de metalen, bij elkaar genomen.
In het totaal zijn acht korrelgroottes minimaal één geselecteerd (0.73μ, 2μ, 2.95μ, 3.9μ, 5.85μ, 23.3μ, 62.5μ en 1000μ), en er zijn vier modellen gebruikt (lineair, logaritmisch, exponentieel en macht). Er zijn drie mogelijke significantie niveaus (99%, 95% en niet significant).

10.1.2 Relatie korrelgrootte en gekozen model

Voor het beantwoorden van deze vraag kan een kruistabel worden ontwikkeld van 8x4 (korrelgrootte x model). De X^2-toets kent echter een aantal voorwaarden waardoor dit niet mogelijk is. De voorwaarden maken dat de kruistabel twee rijen en twee kolommen kent. De modellen worden verdeeld in twee groepen: lineaire en niet-lineaire modellen. De korrelgroottefracties worden in twee groepen verdeeld: fracties van grote korrels en fracties van kleine korrels. De toets wordt één maal uitgevoerd met de vier fracties van de kleinste korrels in de groep 'klein' (0.73μ-

3.9μ) en de vier fracties van de grootste korrels in de groep 'groot' (5.85μ-1000μ). Omdat de korrelgrootte van 5.85μ eerder in de 'kleine' groep thuis hoort is de toets nogmaals uitgevoerd met de groepen 'klein' (0.73μ-5.85μ) en groot (23.3μ-1000μ).
In zowel de eerste als de tweede toets kon geen significante relatie worden aangetoond (p=0.30 in de eerste toets en p=0.20 in de tweede toets).
Er bestaat geen relatie tussen de geselecteerde korrelgrootte en het gekozen model: aan de hand van de korrelgrootte kan niet bepaald worden of de relatie tussen deze korrelgrootte en de gehalte van een stof lineair of niet-lineair verloopt.

10.1.3 Relatie Kendall-tau coëfficiënt en gekozen model

Ook voor het beantwoorden van deze vraag kan een grote kruistabel worden ontwikkeld waarbij de Kendall-tau coëfficiënten in klassen moeten worden verdeeld. De voorwaarden X^2-toets maken echter dat de kruistabel twee rijen en twee kolommen gaat bestaan. De modellen worden verdeeld in twee groepen: lineaire en niet-lineaire modellen. De coëfficiënten worden in twee groepen verdeeld: 'hoog' en 'laag'. Een coëfficiënt komt in de groep 'laag' wanneer hij lager is dan het gemiddelde van de hoogste en laagste coëfficiënt. Een coëfficiënt komt in de groep 'hoog' wanneer hij hoger is dan dit gemiddelde.
De toets toont geen significante relatie aan (p=0.50).
Er bestaat geen relatie tussen de hoogste Kendall-tau coëfficiënt en het gekozen model: aan de hand van de hoogte van de hoogste Kendall-tau coëfficiënt kan niet bepaald worden of de relatie tussen deze korrelgrootte en de gehalte van een stof lineair of niet-lineair verloopt.
Voor deze vraag zou het zinvol zijn de toets ook per stof uit te voeren. Dit is echter niet mogelijk omdat het aantal waarnemingen per cel te laag wordt om de toets op betrouwbare wijze uit te voeren.

10.1.4 Relatie korrelgrootte en significantie

Voor het beantwoorden van deze vraag moet ook een kruistabel worden ontwikkeld. Deze kruistabel is heeft een maximale grootte van 3x4 (korrelgrootte x significantie). De voorwaarden van de X^2-toets maken dat de kruistabel uit twee rijen en twee kolommen zal bestaan. De significantie wordt verdeeld in twee groepen: wel significant (99%+95%) en niet significant. De korrels worden in twee groepen verdeeld: grote korrels en kleine korrels. De toets wordt één maal uitgevoerd met de vier kleinste korrels in de groep 'klein' (0.73μ-3.9μ) en de vier grootste korrels in de groep 'groot' (5.85μ-1000μ). Omdat de korrelgrootte van 5.85μ eerder in de 'kleine' groep thuis hoort is de toets nogmaals uitgevoerd met de groepen 'klein' (0.73μ-5.85μ) en groot (23.3μ-1000μ).
In zowel de eerste als de tweede toets kon een significante relatie worden aangetoond ($0.001 \leq p < 0.01$ in de eerste toets en $0.02 \leq p < 0.05$ in de tweede toets). Beschouwing van de kruistabel laat zien dat vooral de stoffen met een kleine geselecteerde korrelgrootte een significant verband laten zien, en in geen enkel geval een niet significant verband, terwijl dit bij de stoffen met een grote geselecteerde korrelgrootte evenredig over beide groepen is verdeeld.

Er bestaat een relatie tussen de geselecteerde korrelgrootte en het al dan niet significant zijn van de relatie tussen de hoogte van de Kendall-tau coëfficiënt en de korrelgrootte: Stoffen met een lage geselecteerde korrelgrootte hebben tonen vaker een significant verband dan stoffen met een hoge geselecteerde korrelgrootte.

10.2 Conclusie

Doel van de analyses uitgevoerd in dit werkdocument was na te gaan of er een relatie kon worden gelegd tussen chemische kwaliteitsgegevens en sedimentsgegevens uit de Westerschelde en Zeeschelde, en of deze relaties bruikbaar zijn om de chemische kwaliteit in dit gebied te schatten.

Er bleken voor de meeste geanalyseerde stoffen relaties te vinden te zijn tussen de chemische- en sedimentgegevens. Bij de validatie van de relaties moest echter telkens geconcludeerd worden dat de relaties niet bruikbaar waren om de bodemkwaliteit van het estuarium te schatten, waarbij gesteld is dat het verschil tussen meting en schatting niet te groot mag worden.

Het is niet mogelijk om uit de McLaren gegevens de bodemkwaliteit te schatten om vervolgens bodemkwaliteitskaarten van het Schelde-estuarium te ontwikkelen.

Met behulp van het programma SYSTAT kan een schatting worden gemaakt van de betrouwbaarheidsintervallen rond de geschatte parameters a en b. Met behulp van deze betrouwbaarheidsintervallen zal in een volgend document nagegaan worden of de op deze wijze gevonden relatie wel een betrouwbare schatting kan geven van de bodemkwaliteit. Daarnaast zal gepoogd worden te valideren met behulp van andere dan de chemische McLaren metingen.

11. Literatuur

Freelance 1991
Lotus Freelance Graphics 4.0, Lotus Development Corporation.

Holland, A. 1993
Bodemkwaliteitsonderzoek Westerschelde gekoppeld aan McLaren onderzoek. Werkdocument GWWS-93.846x. Rijkswaterstaat, Dienst Getijdewateren, Middelburg.

Hotteling, H. & Pabst, M.R. 1936
Rank correlation and tests of significance involving no assumption of normality. Ann. Math. Statist. 7: 29-43.

Kendall, M.G. 1938
A new measure of rank correlation. Biometrika 30: 81-93.

Moran, P.A.P 1951
Partial and multiple rank correlation. Biometrika 38: 20-32.

Siegel, S. 1956
Nonparametric statistics for the behavioral sciences. McGraw-Hill Kogakusha, ltd. Tokyo.

Sokal, R.R & Rohlf, F.J. 1981
Biometry. The Principles and Practice of Statistics in Biological Research. Second edition. W.H. Freeman and Company, New York.