

Alternatief voor CZV? CZV, een relikwie uit vorig millennium?

Kristof Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van LNE
2020/SCT/R/2179

December 2016



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

De inperking van het gebruik van kaliumdichromaat vanaf september 2017, zoals opgenomen in bijlage XIV of Regulation (EC) No 1907/2006 REACH-verordening, heeft een vernieuwde belangstelling gecreëerd naar alternatieve methodes voor de bepaling van het Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV). Bij de bepaling van het Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV) wordt namelijk een welbepaalde hoeveelheid kaliumdichromaat als oxidans aan het monster toegevoegd.

In een aantal Europese/internationale richtlijnen wordt reeds geanticipeerd op deze ban van kaliumdichromaat, bv. :

- in recente Best available techniques Reference documenten (BREFs) wordt momenteel aangegeven “There is a tendency to replace COD with TOC for economic and environmental reasons. A correlation between the two parameters should be established on a site-specific basis”.
- bij de revisie van de Urban Waste Water Treatment Directive werd een onderzoek opgestart naar alternatieve methodes voor CZV.

In dit rapport wordt een stand van zaken gegeven over alternatieve methodes voor de bepaling van het CZV-gehalte, dit omvat:

- historiek CZV methode (zoals opgenomen in WAC)
- evaluatie van CZV/TOC ratio op basis van data VMM voor oppervlaktewater en afvalwater (per sector)
- overzicht alternatieve methodes om de organische vuilvracht te bepalen in water

Bij het finaliseren van dit rapport (december 2016) is geen eenduidig Europees antwoord voorhanden op de vraag welke alternatieve methode voor de klassieke CZV-methode zal worden voorgesteld. Op basis van de beschikbare rapporten en communicatie met betrokken partijen, kan worden gesteld dat:

- Op korte termijn de continuïteit van de CZV bepaling gegarandeerd wordt door gebruik van de kleinschalig gesloten buismethode (opgenomen in WAC) en waar nodig (bv. hoog Cl-gehalte) de TOC methode als alternatieve methode kan ingezet worden (ook opgenomen in WAC).
- Op middellange termijn (< 3 jaar) wordt verwacht dat de kleinschalig gesloten buismethode zal worden uitgebreid voor water met chloride-gehaltes > 1000 mg/l (ontwikkeling binnen werkgroep ISO TC 190 SC 2).
- Op langere termijn wordt verwacht dat (on-line) TOC (en/of TOD) instrumentatie zal worden ingezet voor het opvolgen van de organische belasting.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	II
Lijst van tabellen	III
Lijst van figuren	IV
HOOFDSTUK 1. Inleiding	5
HOOFDSTUK 2. Historiek CZV en WAC	6
2.1. <i>Historiek CZV methodes in WAC</i>	6
2.1.1. "Macro" CZV methode	6
2.1.2. "Micro" CZV methode	7
2.1.3. Andere interferenties dan chloride	8
2.1.4. Rendementen in hoog en laag CZV meetgebied	9
2.2. <i>Ban op gebruik dichromaat / Europese aanpak</i>	10
2.3. <i>Besluit</i>	12
HOOFDSTUK 3. CZV /TOC ratio	13
3.1. <i>Inleiding</i>	13
3.2. <i>CZV/NPOC per bedrijfssector</i>	13
3.3. <i>CZV/DOC oppervlaktewater</i>	14
3.4. <i>Oppervlaktewater versus afvalwater</i>	14
HOOFDSTUK 4. Alternatieve methodes	16
4.1. <i>Inleiding</i>	16
4.2. <i>NPOC</i>	16
4.3. <i>Photoelectrochemical COD - PeCOD methode</i>	18
4.4. <i>Total Oxygen Demand - TOD methode</i>	19
4.5. <i>Cuvetten</i>	19
HOOFDSTUK 5. Besluit	22
Bijlage A : Statistische verwerking CZV/NPOC ratio per bedrijfssector	23
Bijlage B : Statistische verwerking CZV/DOC ratio oppervlaktewater	32
Bijlage C : Methodes COD Europese lidstaten (BRON EXPERT GROUP MEETING CONCERNING URBAN WASTEWATER TREATMENT DIRECTIVE 91/271/EEC)	52
Bijlage D : Methodes Internationaal (bron Expert Group Meeting concerning Urban Wastewater Treatment Directive 91/271/EEC)	56

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: verdeling van de data naar bedrijfsector	23
Tabel 2: Gemiddelde ratio per bedrijfssector	24
Tabel 3: variantietest ratio CZV/NPOC naar bedrijfsector	25
Tabel 4 : Contrasttoets Scheffé gemiddelde ratio per bedrijfstak	25
Tabel 5 : Contrasttoets sector Baggeraars (naar lozingspunt)	27
Tabel 6 : Contrasttoets sector Farmacie (naar lozingspunt)	28
Tabel 7 : Resultaten T-test binnen groep Farmacie	28
Tabel 8 : Contrasttoets sector Tankcleaning (naar lozingspunt)	29
Tabel 9 : Resultaten T-test binnen groep Tankcleaning	30
Tabel 10 : Contrasttoets sector IMVJ (naar lozingspunt)	31
Tabel 11 : T-test binnen groep IMVJ	31
Tabel 12: verdeling van CZV/DOC data naar VHA-bekken en monsternameplaats	32
Tabel 13: Gemiddelde CZV/DOC -ratio (r_g) naar VHA-bekken	34
Tabel 14 : variantietest (F-test) voor de ratio CZV/DOC naar VHA-bekken	34
Tabel 15 : Contrasttoets Scheffé : gemiddelde CZV/DOC ratio (r_g) per VHA-bekken	35
Tabel 16 : CZV/DOC ratio voor Bekken Beneden-Schelde	38
Tabel 17 : Scheffe-test Bekken Beneden-Schelde	39
Tabel 18 : CZV/DOC-ratios voor bekken : Boven-Schelde	40
Tabel 19 : Scheffé-test CZV/DOC-ratio Boven-Schelde	40
Tabel 20 : CZV/DOC Brugse Polders	41
Tabel 21 : Scheffé-test : Brugse Polders	42
Tabel 22 : CZV/DOC Demerbekken	42
Tabel 23 : T-test CZV/DOC ratios Demerbekken	42
Tabel 24 : CZV/DOC -ratios Denderbekken	43
Tabel 25 : T-test CZV/DOC-ratios Denderbekken	43
Tabel 26 : CZV/DOC - ratios Bekken Dijle-Zenne	44
Tabel 27 : Scheffé-test CZV/DOC-ratios Bekken Dijle-Zenne	45
Tabel 28 : CZV/DOC ratio voor Gentse Kanalen	45
Tabel 29 : CZV/DOC Bekken van de IJzer	45
Tabel 30 : Scheffé-test CZV/DOC Bekken van de IJzer	46
Tabel 31 : CZV/DOC-ratios bekken van de Leie	47
Tabel 32 : Scheffé-test voor de CZV/DOC-ratios van het bekken van de Leie	47
Tabel 33 : CZV/DOC ratios van het bekken van de Maas	48
Tabel 34 : Scheffé test CZV/DOC ratios van het Maasbekken	49
Tabel 35 : CZV/DOC-ratios in het Netebekken	49
Tabel 36 : Scheffé-test CZV/DOC-ratios voor Bekken Kleine Nete	51

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 : CZV terugvinding van 2,3-Pyridine dicarboxylic zuur (controlestandaarden: laag 38,2 of 41,6 mg O ₂ /l; hoog 382,25 of 417 mg O ₂ /l; Aantal resultaten (laag/hoog): LAB 1: n=15/15 (kuvettentest), LAB 2: n=31/26 (macromethode), LAB 3: n=17/17 (kuvettentest))	10
Figuur 2: CZV/NPOC ratio voor lozingspunten farmacie sector.	13
Figuur 3: gemiddelde CZV/DOC ratio afgeleid voor oppervlaktewater (3.00 ± 0.81 , N = 1882) en gemiddelde CZV/NPOC ratio afgeleid voor afvalwater (2.95 ± 0.52 , N = 169).	15
Figuur 4 : voorbeelden van TOC instrumenten (Analytik Jena, Shimadzu, Skalar)	17
Figuur 5 : TOC analyzer principe : TOC and NPOC analysis in liquid samples, catalytic combustion at a temperature of 850°C in an oxygen atmosphere, followed by infrared detection (NDIR) of the CO ₂ released (bron Skalar Formacs TOC)	17
Figuur 6 : Theoretische CZV/TOC ratio (STOWA, vervanging van CZV door TOC, 1998) :	17
Figuur 7 : PeCOD analyser van Mantech en principe.	18
Figuur 8 : TOD analyser van LAR en principe: oxidatie van het waterig monster bij 1200°C en opvolgen (sensor) van het zuurstof verbruik.	19
Figuur 9 : meetbereiken van een aantal commercieel verkrijgbare kits en verbruik aan verschillende reagentia (bron :ISO 15705 – Determination of the COD index – Small-scale sealed-tube method, Gunter Decker, June 04th 2015, Meeting of ISO ISO/TC 147/SC 2 AHG in Conshohocken, US	20
Figuur 10 : NaOH absorber, principe spectroquant COD cell Test, Merck.	20
Figuur 11: procentuele terugvinding van een 30 mg O ₂ /l kaliumwaterstoftalaat (KHF) respectievelijk 2,3-Pyridine dicarboxylic zuur (2,3 PDA) standaard bij een stijgende concentratie aan chloride.	21
Figuur 12: B-W plot voor verloop en spreiding CZV/NPOC-ratio naargelang bedrijfsector	24
Figuur 13 : BW Baggeraars	26
Figuur 14 : BW-plot farmacie	27
Figuur 15 BW-plot Tankcleaning	29
Figuur 16 :Box plot IMVJ	30
Figuur 17 : BW-test CZV/DOC ratio versus VHA-bekken	33
Figuur 18 : De gemiddelde CZV waarden	36
Figuur 19: De gemiddelde DOC waarden	37
Figuur 20 : BW-diagram CZV/DOC-ratio Beneden-Schelde	39
Figuur 21 : BW-plot Boven-Schelde	40
Figuur 22 : BW-plot Brugse Polders	41
Figuur 23 : BW plot voor Demerbekken	43
Figuur 24 : BW-plot Bekken Dijle-Zenne	44
Figuur 25 : BW-plot CZV/DOC ratios IJzerbekken	46
Figuur 26 : BW-plot CZV/DOC-ratios van het bekken van de Leie	47
Figuur 27 : BW-plot CZV/DOC ratios bekken van de Maas	48
Figuur 28 : BW plot CZV/DOC ratios voor Netebekken	50

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

De belangrijkste methode die op dit moment gebruikt wordt voor vergunningverlening, handhaving en belastingheffing op afvalwater in Vlaanderen en de meeste EU landen (zie bijlage C en D), is de kaliumdichromaat chemisch zuurstofverbruik (CZV) index. Deze test maakt gebruik van een aantal stoffen waaronder kwik en kaliumdichromaat, die potentieel schadelijk zijn voor het milieu. Als gevolg van de toxiciteit zal de EU in september 2017 een verbod afdwingen op het toepassen van kaliumdichromaat, echter wordt hierbij door ECHA (The European Chemical Agency) een uitzondering gemaakt voor analyses.

Dit verbod heeft echter wel de belangstelling (her)opend naar alternatieven. Volgende initiatieven zijn lopend op Europees/internationaal niveau :

- In recente Best available techniques Reference documenten (BREFs¹) wordt momenteel aangegeven *“There is a tendency to replace COD with TOC for economic and environmental reasons. A correlation between the two parameters should be established on a site-specific basis”*.
- Bij de revisie van de Urban Waste Water Treatment Directive werd een onderzoek opgestart naar alternatieve methodes voor CZV.
- Binnen ISO TC 190 is de revisie opgestart van de ISO 15705 methode (bepaling van CZV met de kleinschalige buismethode).

Het betreft hier lopende onderzoeken, waarbij het doel van dit rapport het bundelen is van de beschikbare gegevens binnen VITO – VMM. Dit rapport omvat volgende hoofdstukken:

- historiek CZV methode (zoals opgenomen in WAC)
- evaluatie van CZV/TOC ratio op basis van data VMM voor oppervlaktewater en afvalwater (per sector)
- overzicht alternatieve methodes om de organische vuilvracht te bepalen in water

¹ COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2015/2119 of 20 November 2015 establishing best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council, for the production of wood-based panels

HOOFDSTUK 2. HISTORIEK CZV EN WAC

2.1. HISTORIEK CZV METHODES IN WAC

Sinds de staatshervorming zijn de beleidsbevoegdheden inzake milieubescherming grotendeels aan de Gewesten toevertrouwd. Vlaanderen heeft als eerste Gewest van deze verworvenheid gebruik gemaakt om een eigen milieubeleid uit te tekenen en maakte al snel werk van de hertekening van het vergunningenbeleid.

Als antwoord op de gestelde problemen keurde de Vlaamse regering in 1985 het Milieuvergunningendecreet goed. Het milieuluik werd uit het oude (1946) Belgische Algemeen Reglement op de Arbeidsbescherming (ARAB) gelicht. De exploitatie- of uitbatingsvergunning werd samen met enkele andere milieugebonden vergunningen geïntegreerd tot één vergunning, nl. de milieuvergunning. Een nieuwe procedure werd vastgelegd met duidelijke termijnen.

Vanaf 1 september 1991 - dus pas zes jaar na de publicatie van het decreet dat als basis diende - werden het uitvoeringsbesluit VLAREM I (Vlaams Reglement op de Milieuvergunningen) en met dit besluit ook het Milieuvergunningendecreet van kracht. VLAREM I legt vast waarvoor een vergunning vereist is, wie ze moet aanvragen en tot welke overheid men zich dient te richten. Het bepaalt eveneens hoe de procedure verloopt. Vanaf 1 augustus 1995 werden de vergunningsvoorwaarden van kracht die zijn vastgelegd in VLAREM II. In bijlage 4.2.5.2 art. 4 van Vlarem II wordt voor de parameter CZV als referentiemeetmethode de "kaliumdichromaatmethode" vooropgesteld met als prestatiekenmerken: waarnemingsdrempel: 15 mg O₂/l; precisie: 20% en juistheid: 20%.

Teneinde afspraken te maken rond het voorstel analysemethode voor CZV werden in **1993** de erkende laboratoria door het Bestuur Algemeen Milieubeleid - Dienst Water en Bodem (ir. H. De Wel) aangeschreven om advies en bemerkingen te formuleren. De voorgestelde methode was gebaseerd op publicatie van L. Pitrebois en H. De Schepper ⁽²⁾. Deze methode beschrijft een kleinschalige (4 ml monster) gesloten buis methode voor de bepaling van het chemisch zuurstof verbruik en gebruik makend van zilvernitraat als complexerend agens voor chloride (tot gehalte van 20.000 mg Cl/l). Het IHE, afdeling water, stelde voor de norm NBN T 91-201 en ISO 6060 te vervangen door dit voorstel.

2.1.1. "MACRO" CZV METHODE

Op basis van de respons van de laboratoria werd door VITO gemotiveerd om een technische werkgroep CZV bepaling op te richten. Onder aansturen van VMM, die voor de berekening van de heffingen over exacte waarden wenste te beschikken werd in 1995 het volgend voorstel aanvaard :

- tot 5000 mg/l Cl hanteert ieder laboratorium zijn eigen methode
- tussen 5000 en 15.000 mg/l chloriden wordt de macromethode met zilvernitraat toegepast

² L. Pitrebois and H. De Schepper, A micro method for chemical oxygen demand of highly saline waters by a semi-automated and titrimetric method, Trib. Cebedeau, 484, 37, P; 83-86

- boven 15.000 mg/l Cl wordt geen CZV resultaat gerapporteerd.

Daarnaast werd door VMM voorgesteld een onderzoek uit te laten voeren door Universiteit Gent om een aanbevolen methode voor CZV uit te werken ⁽³⁾. Deze studie “Chemometrisch project Chemisch zuurstofverbruik” werd gefinaliseerd in **1996** en heeft geleid tot een aanbevolen methode voor de bepaling van het CZV gehalte. De methode is afgeleid van ISO 6060 waarbij de voornaamste aanpassingen zijn :

- in ISO 6060 is de ondergrens van het werkgebied 30 mg O₂/l. Gezien de basismilieukwaliteitsnorm voor CZV in Vlaanderen 30 mg O₂/l bedraagt en de in Vlarem II vooropgestelde waarnemingsdrempel 15 mg O₂/l, werd de aanbevolen methode opgesplitst in 2 werkgebieden, met als ondergrens van de methode 7 mg O₂/l gebruik makend van 20 ml analyseportie.
- de bruikbaarheid van ISO 6060 is gelimiteerd tot een chloride gehalte van 1000 mg/l. In de aanbevolen methode wordt deze door toevoegen van een extra hoeveelheid kwiksulfaat verhoogd tot 20.000 mg/l.

2.1.2. “MICRO” CZV METHODE

Sinds **2002** is naast de CZV “macro-methode” (ISO 6060, analyseportie = 10 ml) eveneens de CZV methode genormeerd, gebruik makend van een analyseportie van 2 ml en destructie in een kleinschalige gesloten buis (ISO 15705:2002 Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method). In deze standaard wordt vermeld dat er een goede vergelijking is tussen beide methoden. Echter, mag men niet veronderstellen dat beide methoden altijd gelijkwaardige resultaten geven, zeker in die gevallen waar het moeilijk is om een representatief monster van 2 ml te bekomen (bv. monsters met hoog gehalte zwevend stof) zijn bijkomende testen aangewezen. De toepasbaarheid is beperkt tot een chloride gehalte van 1000 mg Cl/l.

Bij de opdracht “Actualisatie van prestatiekenmerken en referentiemeetmethoden voor de controle op de naleving van emissiegrenswaarden (Vlarem II) en voor de controle van de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water” (uitgevoerd in opdracht van Aminal, **2005**) werden de huidige Europese (EN) en Internationale standaarden (ISO) als basis genomen. Binnen de Kaderrichtlijn water werden met betrekking tot water analyse door de technische commissies CEN TC 230 en ISO TC 147 Europese en Internationale standaarden uitgewerkt. Voor de parameter CZV is de internationale standaard nog steeds ISO 6060:1989 (Water quality - Determination of the chemical oxygen demand). Om deze reden is geopteerd om deze ISO 6060, rekening houdend met de aanpassingen die hierboven zijn vermeld, te weerhouden als referentiemeetmethode en is deze sinds begin 2005 terug te vinden als WAC/III/D/021 in het compendium voor de analyse van water.

Binnen de in **2005** opgerichte werkgroep water AMINAL, waar de erkende laboratoria zijn vertegenwoordigd, werd voor de referentiemeetmethoden (terug te vinden in het WAC) een inventaris gemaakt van de huidige knelpunten en de gewenste aanvullingen. Voor de bepaling van het CZV-gehalte werden volgende opmerkingen geformuleerd :

- meerdere laboratoria passen reeds de kleinschalige gesloten buis CZV methode conform ISO 15705:2002 toe en deze zou in WAC moeten worden opgenomen.
- meerdere laboratoria gebruiken zilvernitraat voor de maskering van de chloride interferentie in plaats van kwiksulfaat

³ K. Tirez, Chemometrisch project Chemisch zuurstofverbruik, Vlaamse Milieu Maatschappij, Bestuur meetnetten en onderzoek, cel kwaliteitszorg, 1996.

Deze opmerkingen werden besproken in de werkgroep en de WAC methode werd aangepast met volgende formuleringen:

- ISO 15705:2002 werd opgenomen in WAC/III/D/021 met een opmerking over de representativiteit van het monster alsook dat het toepassingsgebied beperkt is tot 1000 mg Cl/l (Bij de audits uitgevoerd in het kader van de erkenningen door de cel REE van VITO, werd een duplo analyse geëist met vast criterium teneinde heterogeniteit van het monster te ondervangen)
- een opmerking werd toegevoegd dat ter onderdrukking van de chloride interferentie tot een gehalte van 20.000 mg/l eveneens zilvernitraat kan worden toegevoegd als het laboratorium kan aantonen door validatie dat deze geen significante verschillen geeft in vergelijking met maskering door kwiksulfaat.

2.1.3. ANDERE INTERFERENTIES DAN CHLORIDE

Naar aanleiding van verschillen in CZV gehalten bepaald in een afvalwater tussen erkende laboratoria werd door VITO in **2006**, in opdracht van Aminal afdeling Milieu-inspectie, een rapport gemaakt met een overzicht van de analytische en wettelijke ontwikkelingen rond CZV (⁴). Hierbij werden volgende twee aanbevelingen gemaakt voor de bepaling van het CZV gehalte in geval van (bromide) interferenties.

Methode 1: *in situ* correctie interferentie op geanalyseerd monster

Dit houdt in dat in eerste instantie op het afvalwater het gehalte aan chloride, bromide en ammonium dient bepaald te worden. Men maakt vervolgens een CZV standaard aan die eenzelfde concentratie aan interferenties bevat (Cl, Br, NH₄) en een gehalte aan organisch materiaal van eenzelfde grootte orde als de reëel geschatte hoeveelheid (in dit geval kaliumwaterstofftalaat standaard van 125 mg O₂/l). Men bepaalt zowel de CZV op het afvalwater als de CZV van deze aangemaakte standaard. Vergelijking van de theoretische waarde van de standaard (125 mg O₂/l) met de gemeten waarde levert de bijdrage van de interferenties (=CZV_{interferent}). Deze bijdrage van interferenties dient vervolgens te worden afgetrokken van de op het reëel afvalwater gemeten CZV.

Deze werkwijze levert de beste benadering van de werkelijke CZV waarde maar is arbeidsintensief (aanmaak standaard met interferenties en analyse van interferenties) en dient voor elke analyse opnieuw te worden uitgevoerd. Daarboven dient rekening gehouden te worden met een grotere meetspreadings op het uiteindelijke analytische resultaat. Enerzijds omdat de reproduceerbaarheid van de analyse van de interferentieoplossing (anorganische componenten) slechter is dan deze bekomen op organische componenten en anderzijds omdat het uiteindelijke resultaat een verschil betreft tussen twee metingen (fout wordt theoretisch met een factor 1,4 groter).

Methode 2: "gecorrigeerde CZV"/TOC correlatie

Bij een TOC bepaling wordt de vracht aan organisch materiaal bepaald als de hoeveelheid "totaal organisch koolstof". Theoretisch kan men een correlatie leggen tussen de gehalten aan CZV en TOC. Bij bepaling van CZV op basis van standaard met kaliumwaterstofftalaat bedraagt de correlatie CZV = 2,5 * TOC. Uit experimenten uitgevoerd in dit kader werd vastgesteld dat de TOC techniek (katalytische verbranding) niet onderhevig is aan bovenstaande interferenties van chloride, bromide en ammonium.

⁴ K. Tirez, Bepaling van het chemisch zuurstof verbruik (CZV), Studie uitgevoerd in opdracht van Aminal afdeling Milieu-inspectie, 2006/MIM/R/047, 2006.

Alvorens men deze methode kan gebruiken dient in een voorafgaandelijk onderzoek de correlatiefactor empirisch te worden vastgelegd. Dit houdt in dat op een significant aantal afvalwater monsters de *in situ* gecorrigeerde CZV wordt bepaald (methode 1) alsook de TOC waarde. Vervolgens kan men op basis van de verhouding tussen deze twee waarden een correlatiefactor (en variantie) berekenen voor het afvalwater.

Deze werkwijze levert naar routine analyse toe de beste (goedkoopste) benadering gezien eenmaal de correlatiefactor werd vastgelegd enkel de TOC waarde dient bepaald. Er dient hierbij wel opgemerkt dat TOC dient te worden uitgevoerd volgens katalytische verbranding en niet door bv. de persulfaat methode gezien deze eveneens onderhevig is aan interferenties door hoge zoutbelasting.

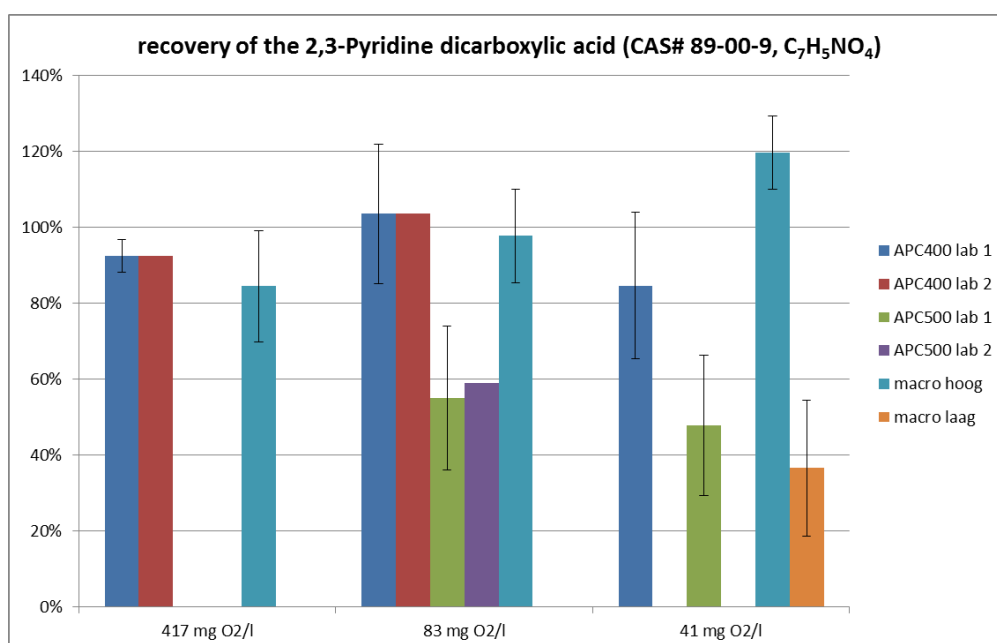
2.1.4. RENDEMENTEN IN HOOG EN LAAG CZV MEETGEBIED

In 2014-2015 werden door een aantal erkende laboratoria verschillen in CZV vastgesteld op eenzelfde monster in functie van het gebruikte meetbereik van de kleinschalige gesloten buis CZV methode. De concentratie van het dichromaats dat wordt toegevoegd is operationeel gedefinieerd in WAC en ISO 15705. Echter, in tegenstelling tot de macro methode, was voor de kleinschalige gesloten buis CZV methode geen meetgebied gedefinieerd in het WAC. In de werkgroep werd besloten om volgende aanpassing aan het WAC door te voeren, om de historiek met de huidige CZV data maximaal te behouden:

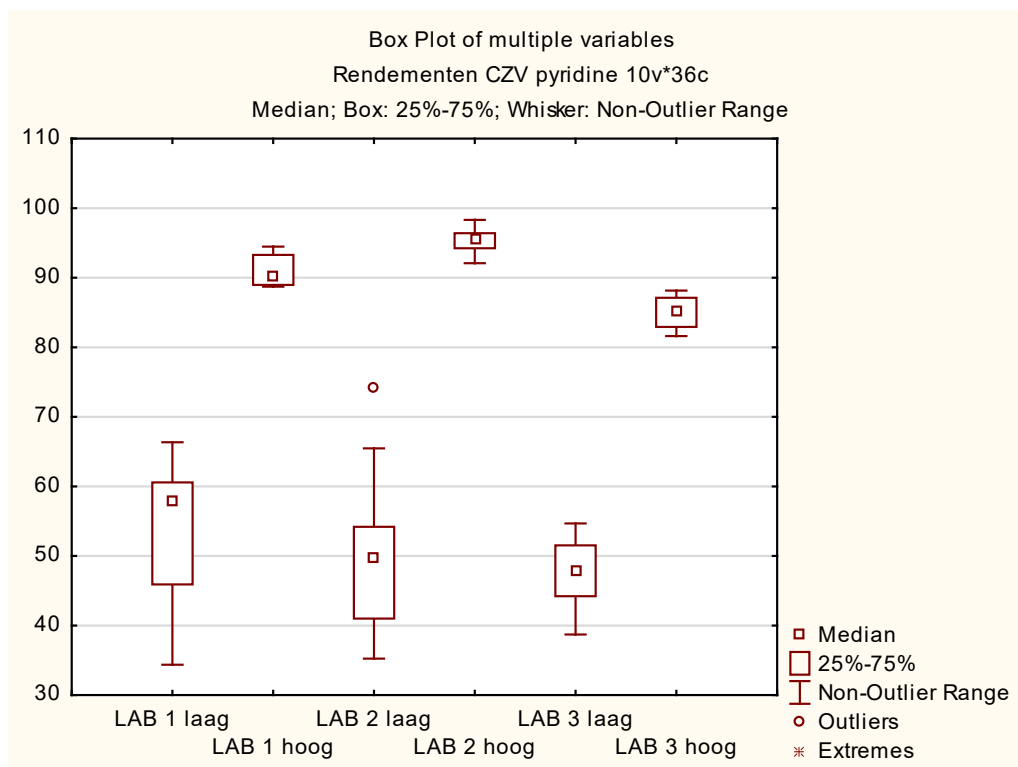
WAC: 7 – 70 mg O₂ /l => macro methode laag + ISO 15705 laag

WAC: 70 – 700 mg O₂ /l => macro methode hoog + ISO 15705 hoog

Aan de erkende laboratoria werd eveneens gevraagd om 2,3-Pyridine dicarboxylic zuur als onafhankelijke controle mee te nemen in plaats van kaliumwaterstoftalaat. Uit een aantal testen is gebleken dat deze component een verminderd rendement geeft in het laag gebied en dit zowel voor de macro methode als de kleinschalige gesloten buis CZV methode.



Deze resultaten werden naderhand door erkende laboratoria bevestigd.



Figuur 1 : CZV terugvinding van 2,3-Pyridine dicarboxylic zuur (controlestandaarden: laag 38,2 of 41,6 mg O₂/l; hoog 382,25 of 417 mg O₂/l; Aantal resultaten (laag/hoog): LAB 1: n=15/15 (kuvettentest), LAB 2: n=31/26 (macromethode), LAB 3: n=17/17 (kuvettentest))

Uit deze testen blijkt dat het oxiderend vermogen in het laag meetgebied kleiner is dan het hoog meetgebied. Om deze reden werd bijkomend gesteld in het WAC dat bij gebruik van de ISO 15705 methode, eerst in het hoog meetgebied wordt geanalyseerd (rekening houdend met mogelijke verdunning voor CI > 1000 mg/l). Wanneer het gehalte < 70 mg O₂ /l, wordt een analyse in het laag meetgebied uitgevoerd.

2.2. BAN OP GEBRUIK DICHROMAAT / EUROPESE AANPAK

Als gevolg van de toxiciteit van kaliumdichromaat zal de EU in september 2017 een verbod afdwingen op het toepassen ervan, zoals is opgenomen in bijlage XIV of Regulation (EC) No 1907/2006 REACH-verordening (Commissie verordening nr 348/2013 van 17 april 2013 tot wijziging van Bijlage XIV van REACH). Echter wordt een uitzondering gemaakt voor het gebruik van kaliumdichromaat in analytische activiteiten.

ECHA <http://echa.europa.eu/qa-display/-/qadisplay/5s1R/view/reach/authorisation>

[585] Does the exemption for the use of Annex XIV substances in scientific research and development under Article 56(3) REACH also apply to analytical activities such as monitoring and quality control?

Yes, it does. Under Article 3(23) REACH, scientific research and development means any scientific experimentation, analysis or chemical research carried out under controlled conditions in a volume less than one tonne per year. Thus, scientific research and development can cover analysis, and a substance may be exempted from authorisation under Article 56(3) REACH if used, on its own or in a mixture, in analytical activities such as

monitoring and quality control. For instance, routine quality control or release tests in laboratory scale using the substance as extraction solvent or analytical standard fall into the definition of 'scientific research and development' under Article 3(23) REACH and in the scope of the exemption foreseen in Article 56(3) REACH, as long as the quality control or release tests are carried out under controlled conditions and in a volume not exceeding one tonne per year and per legal entity.

De effecten van dit verbod zijn vooralsnog onbekend maar het is zeer waarschijnlijk dat dit de prijs en het aanbod van kaliumdichromaat zal beïnvloeden. Bijgevolg kan dit nog steeds leiden tot de noodzaak de Kaliumdichromaat CZV-proef te vervangen door een alternatieve methode. Door Rijkswaterstaat werd recent (2015) een bevattelijk overzicht gemaakt over de mogelijke alternatieven: *The upcoming prohibition of Potassium Dichromate: A review of alternative pollution indicators* (Internship Thesis, James Pickups Master Water Science & Management). In deze studie werden vier alternatieven vergeleken met de CZV referentiemethode, namelijk BZV, PeCOD, TOC en UVAS. Voor een verdere bespreking van de alternatieven wordt verwezen naar HOOFDSTUK 4. Hieronder, wordt een overzicht gegeven van de evaluatie van deze methodes.

	Criteria										
	Economic		Time (min)	Quality				Continuity	Standardised		Green Method (Y/N)
	Investment Cost (€)	Cost per test (€)	Duration of test	Reporting Limit (mg/l)	Accuracy % of ThOD	Reproducibility % difference between Repetitions	Relative Standard Deviation (%)	Correlation Factor			
Potassium Dichromate COD (Baseline)	2000 - 15000	3.45 - 10.5	121 - 180	5	104	8	5 - 10	N/A	NEN-ISO 15705:2003, NEN 6633:2006/A1:2007, N6634, DIN 38409, Teil 41/43/44, ISO 6060, EPA 410.4, DIN ISO 15705		N
Biological Oxygen Demand (5 day)	1750 - 3500	4.84 - 16.8	7200	1	90	12	5 - 15	1.3 – 2	ISO 5815-1:2003 ISO 5815-2:2003 NEN-EN 1899-1:1998 NEN-EN 1899-2:1998 ISO 5815-1:2003 ISO 5815-2:2003 NEN-EN 1899-1:1998 NEN-EN 1899-2:1998 NEN-EN 1899-1:1998, NEN-EN 1899-2:1998, ISO 5815-1:2003, ISO 5815-2:2003, N1899_2, DIN EN 1899-1, DIN EN 1899-2, ISO 5815, EPA 405.1, Standard Method 5210B		Y
	20,000 - 70,000	6.12 - 17.76	13 - 30	0.1	96	10	5 - 10	2.41 - 9.21	NEN-EN 1484:1997, NEN-EN 15936:2012, NWIP (NP 20236), N1485, Standard Method 5310B, EPA 415.1, EPA 9060A, ASTM D2579, ISO 8245, EN 1484 (replace of the DIN 38409-3)		Y
PeCOD	14,000 - 70,000	< 1.4	7 - 10	0.2	Not enough data	Not enough data	Not enough data	C/D*	Non-Known		Y
UVAS	6,000 - 7,500	0.006 - 0.14	>4	>0,1	Not enough data	Not enough data	Not enough data	C/D*	Non-Known		Y
Investment Cost (€)	Cost per test (€)	Duration of test	Reporting Limit (mg/l)	Accuracy % of ThOD	Reproducibility % difference between Repetitions (R ²)		Relative Standard Deviation (%)	Correlation Factor	Standard	Green Method	
A range of costs for a selection of different equipment types and setups.	A Range of costs per test, showing the differences between equipment types as well as in house and external testing	How much time does the test take	The minimum detectable limit in milligrams per litre. Each method does have a maximum limit but samples can be diluted to overcome this. Thus not reported in the Tables and Figures.	The accuracy of the method for a particular substance. (Expressed as a percentage, the optimum value is 100%)	Relative within laboratory reproducibility. The spreading (inaccuracy) of results from the method. (Expressed as a percentage, the optimum value being 0%)		The Standard Deviation given as a percentage	There is historical data concerning the water quality. Is it possible for this method to compare with this data	Has the Method been standardised and what is the standard	Is the Method Environmentally friendly? Does it utilise hazardous chemicals, with the potential to cause environmental damage.	
*C/D = Calibration Dependent = Best result											

Bijkomend, kan worden vermeld dat in Nederland een Commissie werd ingesteld (Commissie Aanpassing Belasting stelsel) onder de Unie van Waterschappen, die onderzoek doet naar aanpassing van het “heffing” stelsel. Hierbij wordt er o.a. gekeken naar TOC als alternatief voor CZV. De onderzoeken, waarbij de verhouding tussen CZV en TOC wordt bestudeerd, zijn nog lopende.

In recente Best available techniques Reference documenten (BREFs⁵) wordt ook TOC als alternatief voor COD vermeld. *“There is a tendency to replace COD with TOC for economic and environmental reasons. A correlation between the two parameters should be established on a site-specific basis”*.

Bij de revisie van de Urban Waste Water Treatment Directive werd een onderzoek opgestart naar alternatieve methodes voor CZV. Hierbij werden finaal volgende opties voorgesteld:

The following options to manage the need to revise use of potassium dichromate within the UWWTD have been studied, and were summarised in the presentation at the 5th Expert Group Meeting:

- A) To make no amendment and to leave the decision up to individual EU Member States to use an alternative method (including a suggestion to use online COD analysis);*
- B) For all EU Member States to use a single different COD method, such as the Manganese(III)-COD method;*
- C) To change the UWWTD and replace COD with Total Organic Carbon (TOC);*
- D) To set a ratio between a measurement parameter (such as TOC) and COD, which may be generally applied, or specified for each wastewater treatment plant based on existing Cr VI-COD measurements;*
- E) To further modify the UWWTD by complete replacement of BOD and SS parameters by a chosen single lumped measurement method replacing the Cr VI-COD method.*
- F) To remove COD completely from UWWTD*

2.3. BESLUIT

Aan de WAC methode voor de bepaling van het CZV gehalte zijn door de jaren heen een aantal wijzigingen aangebracht om deze parameter aan te passen aan de eisen van de Vlaamse Milieuwetgeving, interferenties van halogenen, automatisatie en vermindering gebruik van toxische reagentia.

Het ziet er naar uit dat de “macro” CZV methode in een uitdoofscenario zit en de kleinschalige gesloten buis CZV methode enkel een volwaardig alternatief is wanneer er ook cuvetmethoden op de markt zullen komen die kunnen gebruikt worden voor gehalten aan Cl > 1000 mg/l (in combinatie met een laag CZV gehalte). Binnen ISO/TC 147/SC 2 en DIN (NA 119-01-03-01-06 AK CSB) is de revisie lopende van de ISO 15705 methode, waarbij deze aspecten zullen worden meegenomen.

In een Europese context (BREF, UWWTD) wordt TOC als alternatief voor de bepaling van het CZV-gehalte naar voor geschoven.

⁵ COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2015/2119 of 20 November 2015 establishing best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council, for the production of wood-based panels

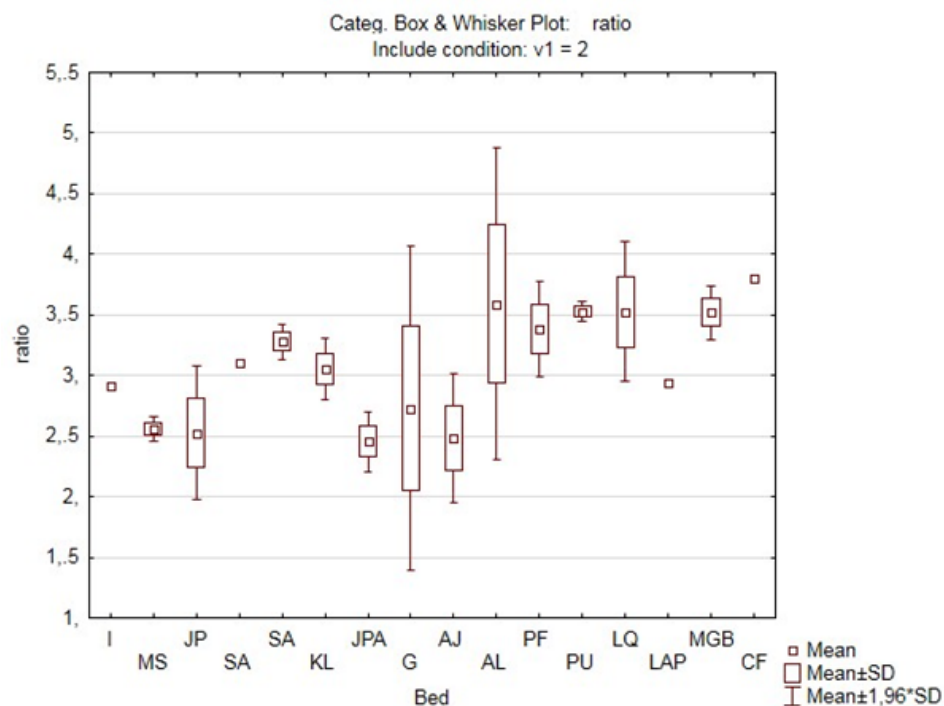
HOOFDSTUK 3. CZV /TOC RATIO

3.1. INLEIDING

Door VMM werden datasets aangeleverd van (1) CZV- en NPOC-waarden voor lozingspunten voor de sectoren: Baggerbedrijven, Farmacie, Tankreiniging, Verg en IMJV (periode 2015) enerzijds en (2) vergelijkende CZV en DOC analyses in oppervlaktewater (periode 2001 -2016) verdeeld over 64 monsterplaatsen en 11 Vlaamse Hydrografische Atlas (VHA)-bekkens anderzijds.

3.2. CZV/NPOC PER BEDRIJFSSECTOR

De data betreffen de CZV- en NPOC-waarden voor lozingspunten voor de sectoren: Baggerbedrijven (1), Farmacie (2), Tankreiniging (3), Verg (4) en IMJV (5). Op basis van deze statistische analyse (zie bijlage A) kan aangetoond worden dat de ratio CZV/NPOC - gemiddeldes voor de sectoren (1), (2), (3) en (5) **niet van elkaar verschillend zijn** met een confidentie van $\alpha = 0.01$. Binnen de sector zelf kan er tussen de afzonderlijke lozingspunten geen onderscheid gemaakt worden. Dat heeft te maken met de grote spreiding binnen de sector zelf. Dit is hieronder bijvoorbeeld geïllustreerd voor de data van de farmacie sector, waarbij kan worden vastgesteld dat tussen de lozingspunten (verschillende box and whiskers) er een groot verschil is, maar ook de spreiding binnen één lozingspunt groot kan zijn (per box and whisker zelf). Dat er per lozingspunt een groot verschil kan zijn, heeft hoogstwaarschijnlijk te maken met discontinue bedrijfsvoering en/of andere productieprocessen.



Figuur 2: CZV/NPOC ratio voor lozingspunten farmacie sector.

Wanneer we, op basis van deze data, een gemiddelde ratio zouden willen gebruiken, dan wordt een gemiddelde ratio voor de sectoren (1), (2), (3) en (5) van **2.85** berekend. Voor groep 4 kan statistisch worden gerechtvaardigd dat een andere ratio wordt genomen, nl. 3.58.

3.3. CZV/DOC OPPERVLAKEWATER

Deze dataset werd statistisch verwerkt (zie bijlage B) met aandacht voor:

- Is er een statistisch verschil in CZV/DOC tussen de 11 bekkens ?
- Is er een statistisch verschil in CZV/DOC tussen de monsternamenpunten in een bekken ?

Volgende criteria werden toegepast om data te verwijderen uit deze dataset:

- CZV/DOC ratio > 5,3 verwijderd
- Cl > 2000 mg/l verwijderd (mogelijke positieve bias bij lage CZV-gehaltenes).

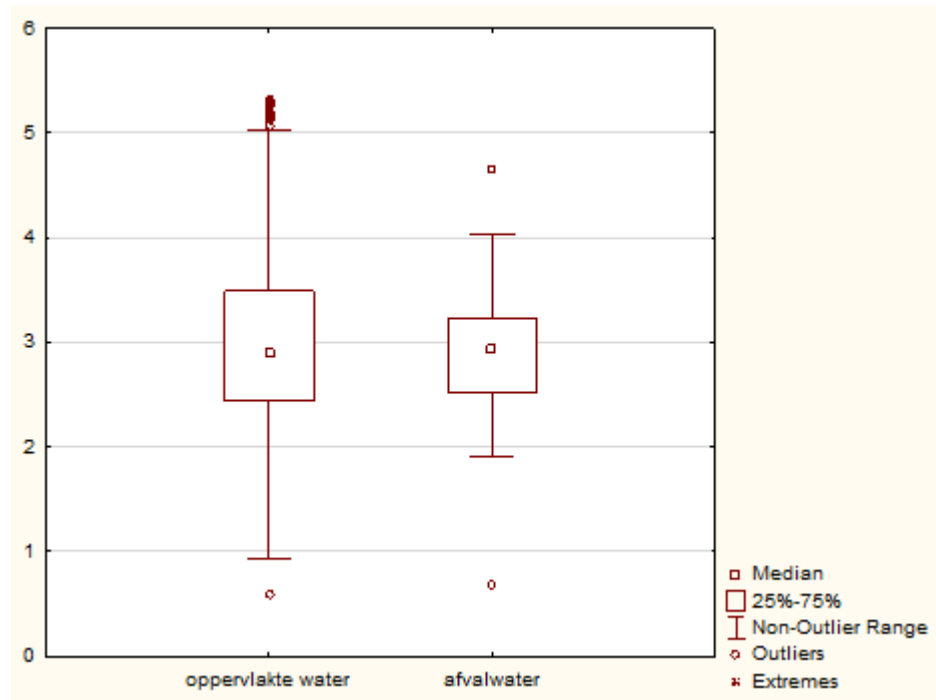
Berekend voor de gehele populatie (1882 waarnemingen, 64 monsterplaatsen verdeeld over 11 VHA-bekken) werd een ratio CZV/DOC gelijk aan 3.00 ± 0.81 met $0.583 < \text{CZV/DOC} < 5.324$ berekend.

De analyse geeft aan dat de 11 gemiddelde ratio's, berekend per VHA-bekken, niet gelijk zijn en verschillend zijn van het gehele populatiegemiddelde (CZV/DOC = 3.00). De ratio voor de Brugse Polders en de IJzer scoren significant lager ($\alpha = 0.01$) dan het populatiegemiddelde (resp. 2.68 en 2.64), terwijl voor de Demer daarentegen een hogere ratio wordt berekend (3.46). De gemiddelde CZV en DOC waarden voor Brugse Polders en IJzer liggen echter hoger dan de gemiddelde waarden voor de overige VHA bekkens. De grotere meetonzekerheid bij de bepaling van lage CZV gehaltenes is waarschijnlijk de verklaring voor het vastgestelde verschil in de CZV/DOC-ratio tussen de verschillende bekkens.

Binnen de bekkens zelf is de variantie in de ratio CZV/DOC eveneens groot. Voor enkele bekkens, i.c. Beneden- en Boven-Schelde, bekken van de Leie en bekken van de Nete, worden één of meer monsternamenpunten gevonden, die significant afwijken ($\alpha = 0.01$) van het bekkengemiddelde. Ook hier kan een grotere meetonzekerheid bij de bepaling van lage CZV gehaltenes een verklaring zijn voor het vastgestelde significante verschil in de CZV/DOC-ratio.

3.4. OPPERVLAKEWATER VERSUS AFVALWATER

De gemiddelde CZV/DOC ratio afgeleid voor oppervlaktewater (3.00 ± 0.81 , N = 1882) is dus in lijn met de gemiddelde CZV/NPOC ratio afgeleid voor afvalwater (2.95 ± 0.52 , N = 169). De grotere variatie in CZV/DOC ratio vastgesteld voor oppervlaktewater (in vergelijking met CZV/NPOC afvalwater) is zeer waarschijnlijk te wijten aan de grotere meetonzekerheid bij de bepaling van lage CZV gehaltenes. Gezien theoretisch $\text{CZV/DOC} \geq \text{CZV/NPOC}$, laat de afgeleide CZV/DOC ratio voor oppervlaktewater vermoeden dat voor oppervlaktewater $\text{DOC} \sim \text{NPOC}$.



Figuur 3: gemiddelde CZV/DOC ratio afgeleid voor oppervlaktewater (3.00 ± 0.81 , $N = 1882$) en gemiddelde CZV/NPOC ratio afgeleid voor afvalwater (2.95 ± 0.52 , $N = 169$).

HOOFDSTUK 4. ALTERNATIEVE METHODES

4.1. INLEIDING

Het (gedeeltelijk) verbod op het gebruik van kaliumdichromaat heeft de belangstelling (her)opend naar alternatieve methodes. Door Rijkswaterstaat Nederland werd recent (2015) een bevattelijk overzicht gemaakt over de mogelijke alternatieven: *The upcoming prohibition of Potassium Dichromate: A review of alternative pollution indicators* (Internship Thesis, James Pickups Master Water Science & Management). Om de alternatieven te beoordelen en te kunnen vergelijken werd gebruik gemaakt van volgende lijst van criteria:

- **Economics** – This refers to the costs incurred due to the employment of the test. Including the initial investment cost along with the cost per test.
- **Quality** – This criteria is derived from the accuracy, reproducibility and the reporting limit of the methods.
- **Continuity** – It is important to find trends and monitor progress when looking at policy implementation.
- **Feasibility** – This criteria needed information regarding, the implementation, as well as how simple the test is to administer and maintain, e.g. online options or complicated chemical processes requiring technically trained staff.
- **Time** – An assessment of the time from the start of the test till the result is derived.
- **Green Test** – Considering whether the test is environmentally friendly.
- **Standardised** – Has the test methodology been standardised by a relevant organisation? This indicates whether the test methodology follows a consistent technique.

Het besluit van dit rapport was “*out of the four finalists assessed on the criteria as per the research question, the top candidate was TOC*”.

Op basis van dit onderzoek werden volgende alternatieven voor de toekomst geëvalueerd:

- TOC/NPOC
- peCOD
- UV
- TOD

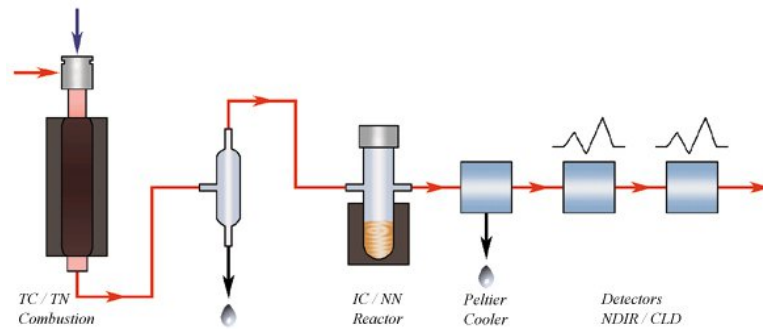
In dit hoofdstuk worden bondig de belangrijkste pro en contra van de belangrijkste alternatieve methodes besproken.

4.2. NPOC

De bepaling van het totaal organisch koolstofgehalte (TOC/NPOC) wordt momenteel als eenvoudigst analytisch te implementeren alternatief naar voor geschoven. Deze instrumenten worden commercieel aangeboden door verschillende leveranciers.



Figuur 4 : voorbeelden van TOC instrumenten (Analytik Jena, Shimadzu, Skalar)



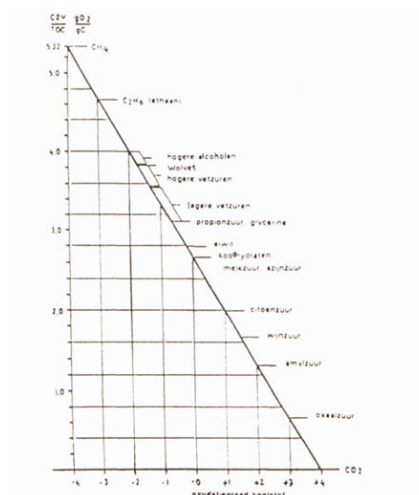
Figuur 5 : TOC analyzer principle : TOC and NPOC analysis in liquid samples, catalytic combustion at a temperature of 850°C in an oxygen atmosphere, followed by infrared detection (NDIR) of the CO₂ released (bron Skalar Formacs TOC)

PRO:

- automatiseerbaar (ook on-line toepasbaar)
- gestandaardiseerd (EN 1472)
- geen interferentie van chloride (bromide)
- gevoelig (~1 mg C/l)

CONTRA:

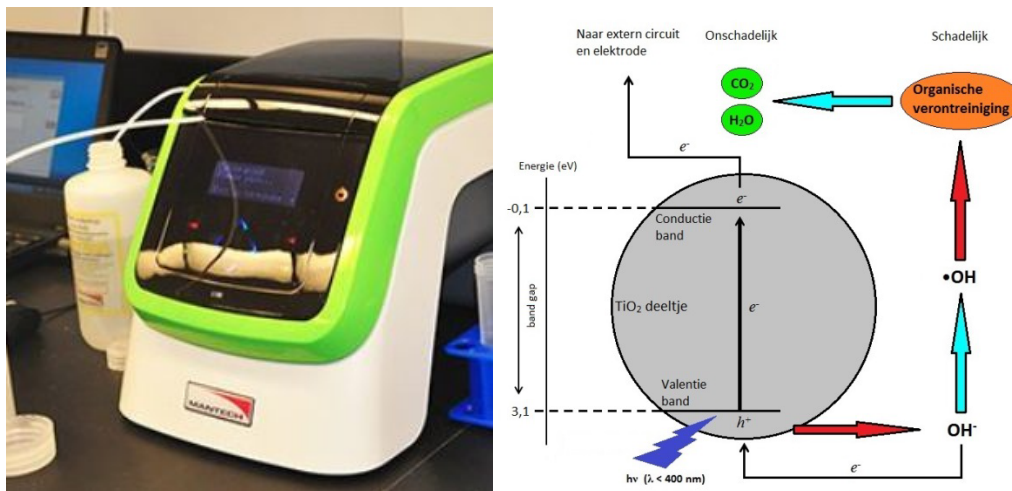
- geen eenduidig verband met historiek CZV (zie HOOFDSTUK 3), de CZV/TOC ratio varieert theoretisch tussen 0 en 5,33 (zie ook bijlagen A en B).



Figuur 6 : Theoretische CZV/TOC ratio (STOWA, vervanging van CZV door TOC, 1998) :

4.3. PHOTOELECTROCHEMICAL COD - PECOD METHODE

Door Rijkswaterstaat Nederland werd deze methode, die verdeeld wordt door [Mantech](#), als alternatief onderzocht. Bijkomende informatie werd eveneens aangeleverd door Ria Waegeman en Ronald Van De Laak, BRS.



Figuur 7 : PeCOD analyser van Mantech en principe.

Het UV-licht slaat een elektron aan in de valentie band. Het elektron verplaatst zich naar de conductie band, in de valentie band blijft een “electron hole” over. Dit wordt aangeduid als h^+ . Het heeft de kracht om van OH^- ionen in het monster een elektron op te nemen, hierbij wordt een hydroxyl radicaal gevormd. Het hydroxyl radicaal heeft een oxidatie potentiaal hoger dan dichroomaat. Dit betekent dat alle organische vervuiling volledig geoxideerd wordt in kortere tijd dan bij de dichroomaat methode. Het elektron in de conductie band kan gemeten worden in de vorm van een stroom in een extern circuit. Dit is mogelijk omdat elk monster gemengd wordt met een ondersteunende electrolyte oplossing. Hierin staat de stroom die gemeten wordt representatief aan het aantal gevormde radicalen. Vanuit hier kan de CZV berekend worden. Besluiten van dit onderzoek zijn (persoonlijke communicatie Rick van den Hurk, René Geerdink, Rijkswaterstaat Nederland) :

PRO:

- Weinig verbruik reagentia
- Automatiseerbaar
- snel

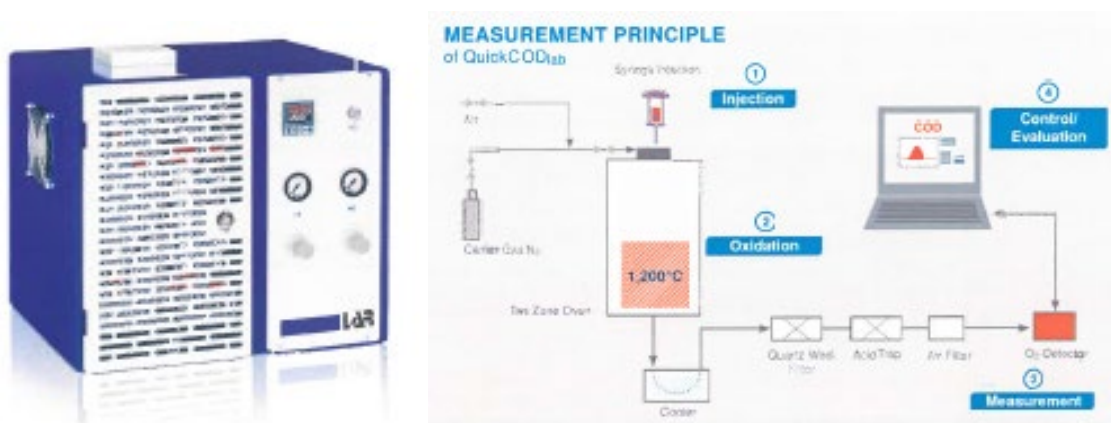
CONTRA:

- Voorafgaandelijke filtratie (m.a.w. enkel opgelost CZV-gehalte)
- Geen internationaal gestandaardiseerde methode (uitzondering: *The PeCOD® conforms to the Ontario Ministry of the Environment and Climate Change (Method E3515), where it is used exclusively for COD analysis. In May 2016, MISA (Municipal/Industrial Strategy for Abatement) updated the Protocol for the Sampling and Analysis of Industrial/Municipal Wastewater, which now includes PeCOD® as an approved alternate COD method).*
- De pH van monsters dient gecorrigeerd te worden (toevoegen NaOH)

- Chloride interferentie is acceptabel tot en met 350 mg/L voor CZV concentraties boven de 5 mg/L.
- Een gemiddelde recovery van $73 \pm 28\%$ werd behaald (t.o.v. CZV cuvette test). Dit voldoet niet aan het gestelde criterium van $80 < \text{rec}(\%) < 120$.
 - Dit ligt in lijn met Zweedse studie Pre-Commercial Procurement of a Mercury Free COD analysis method for Wastewater and Waste Products (SP Urban Water Management, SPRapport 2016:39), waar een gemiddelde bias van -36% werd gevonden op effluënten (in vergelijking met cuvette test).

4.4. TOTAL OXYGEN DEMAND - TOD METHODE

Door VMM zal deze methode, verdeeld door [LAR](#), worden onderzocht in 2017. Bijkomende informatie werd eveneens aangeleverd door Frank Zorn, LAR.



Figuur 8 : TOD analyser van LAR en principe: oxidatie van het waterig monster bij 1200°C en opvolgen (sensor) van het zuurstof verbruik.

De voorlopige besluiten zijn:

PRO:

- automatiseerbaar (ook on-line toepasbaar)
- snel
- eenduidig verband met historiek CZV
- geen interferentie van chloride, bromide

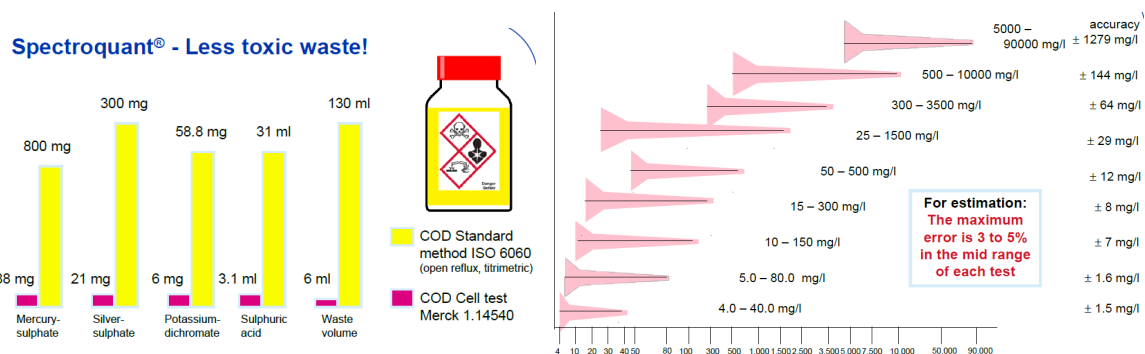
CONTRA:

- Niet internationaal gestandaardiseerd (wel ASTM)
- gevoeligheid ($\sim ?$ mg /l)
- interferentie van sulfaat en nitraat (positieve bias)

4.5. CUVETTEN

Verschillende leveranciers (Hach Lange, Merck, ...) leveren cuvette tests voor de bepaling van het CZV gehalte. In volgende figuur zijn de meetbereiken van een aantal commercieel verkrijgbare kits

weergegeven, alsook het verbruik aan verschillende reagentia (in vergelijking met de macro methode ISO 6060).



Figuur 9 : meetbereiken van een aantal commercieel verkrijgbare kits en verbruik aan verschillende reagentia (bron :ISO 15705 – Determination of the COD index – Small-scale sealed-tube method, Gunter Decker, June 04th 2015, Meeting of ISO ISO/TC 147/SC 2 AHG in Conshohocken, US

De cuvettentest (cfr. ISO 15705) is momenteel opgenomen in WAC (zie § 2.1).

PRO:

- automatiseerbaar
- internationaal gestandaardiseerd (ISO 15705) en opgenomen in WAC
- eenduidig verband met historiek CZV

CONTRA:

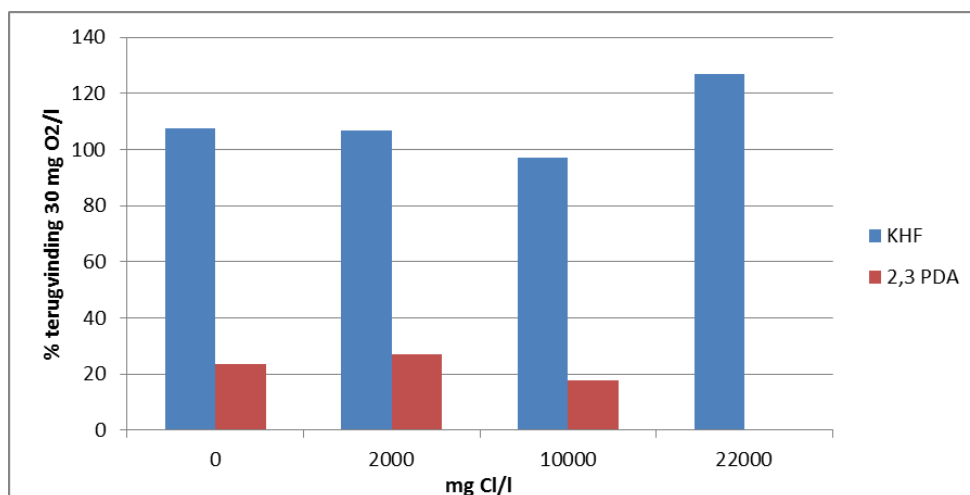
- nog steeds gebruik van kaliumdichroomaat en kwik (wordt gerecycleerd)
- interferentie van chloride (bromide)

Voor het elimineren van de chloride interferentie bij de CZV bepaling, werd recent een voorbehandelingsstap commercieel aangeboden voor de cuvettentest. Deze methode is gebaseerd op DIN 38409-41-2, waarbij het chloride gehalte voorafgaandelijk uit de oplossing wordt verwijderd door toevoegen van zwavelzuur en het absorberen van het vrijgekomen HCl. Vervolgens wordt deze oplossing in een (speciaal hiervoor aangepaste) cuvet overgebracht voor de CZV bepaling.



Figuur 10 : NaOH absorber, principe spectroquant COD cell Test, Merck.

Binnen het VITO laboratorium werden een beperkt aantal testen uitgevoerd met de spectroquant COD cell Test van Merck. In Figuur 11 zijn de procentuele terugvindingen weergegeven van een 30 mg O₂/l kaliumwaterstoftalaat (KHF) respectievelijk 2,3-Pyridine dicarboxylic zuur (2,3 PDA) standaard bij een stijgende concentratie aan chloride. Bij het uitvoeren van eenzelfde test bij hogere gehalten aan CZV, werden geen reproduceerbare gehalten teruggevonden (mogelijks werd een gedeelte van de standaardcomponent reeds omgezet door toevoegen van zwavelzuur tijdens de voorbehandeling). De resultaten worden nog verder besproken met de fabrikant.



Figuur 11: procentuele terugvinding van een 30 mg O₂/l kaliumwaterstoftalaat (KHF) respectievelijk 2,3-Pyridine dicarboxylic zuur (2,3 PDA) standaard bij een stijgende concentratie aan chloride.

HOOFDSTUK 5. BESLUIT

De inperking van het gebruik van kaliumdichromaat vanaf september 2017, zoals opgenomen in bijlage XIV of Regulation (EC) No 1907/2006 REACH-verordening, heeft een vernieuwde belangstelling gecreëerd naar alternatieve methodes voor de bepaling van het Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV). Bij de bepaling van het Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV) wordt namelijk een welbepaalde hoeveelheid kaliumdichromaat als oxidans aan het monster toegevoegd.

In een aantal Europese/internationale richtlijnen wordt reeds geanticipeerd op deze ban van kaliumdichromaat, bv. :

- in recente Best available techniques Reference documenten (BREFs) wordt momenteel aangegeven “There is a tendency to replace COD with TOC for economic and environmental reasons. A correlation between the two parameters should be established on a site-specific basis”.
- bij de revisie van de Urban Waste Water Treatment Directive werd een onderzoek opgestart naar alternatieve methodes voor CZV.

In dit rapport wordt een stand van zaken gegeven over alternatieve methodes voor de bepaling van het CZV-gehalte, dit omvat:

- historiek CZV methode (zoals opgenomen in WAC)
- evaluatie van CZV/TOC ratio op basis van data VMM voor oppervlakte water en afvalwater (per sector)
- overzicht alternatieve methodes om de organische vuilvracht te bepalen

Bij het finaliseren van dit rapport (december 2016) is geen eenduidig Europees antwoord voorhanden op de vraag welke alternatieve methode voor de klassieke CZV-methode zal worden voorgesteld. Op basis van de beschikbare rapporten en communicatie met betrokken partijen, kan worden gesteld dat:

- Op korte termijn de continuïteit van de CZV bepaling gegarandeerd wordt door gebruik van de kleinschalig gesloten buismethode (opgenomen in WAC) en waar nodig (bv. hoog Cl-gehalte) de TOC methode als alternatieve methode kan ingezet worden (ook opgenomen in WAC).
- Op middellange termijn (< 3 jaar) wordt verwacht dat de kleinschalig gesloten buismethode zal worden uitgebreid voor water met Chloride-gehaltes > 1000 mg/l (ontwikkeling binnen werkgroep ISO TC 190 SC 2).
- Op langere termijn wordt verwacht dat (on-line) TOC (en/of TOD) instrumentatie zal worden ingezet voor het opvolgen van de organische belasting.

BIJLAGE A : STATISTISCHE VERWERKING CZV/NPOC RATIO PER BEDRIJFSSECTOR1.a Beschikbare data

De data betreffen de CZV- en NPOC-waarden voor lozingspunten voor de sectoren: Baggerbedrijven (1), Farmacie (2), Tankreiniging (3), Verg (4) en IMJV (5).

De data werden vooraf gehomogeniseerd en in de statistische analyse werden 169 records weerhouden die als volgt over de verschillende sectoren zijn verdeeld (Tabel 1) :

	Sector	aantal	aantal punten
1	Baggeraar	32	12
2	Farmacie	56	16
3	Tankcleaning	49	14
4	verg	9	1
5	IMJV	23	7
	Totaal	169	

Tabel 1: verdeling van de data naar bedrijfsector

1.b Doelstelling

Per sector wordt genalyseerd in hoeverre de gemiddelde ratio uniek is voor de gegeven sector.

Alle berekeningen werden uitgevoerd met het pakket Statistica 12.

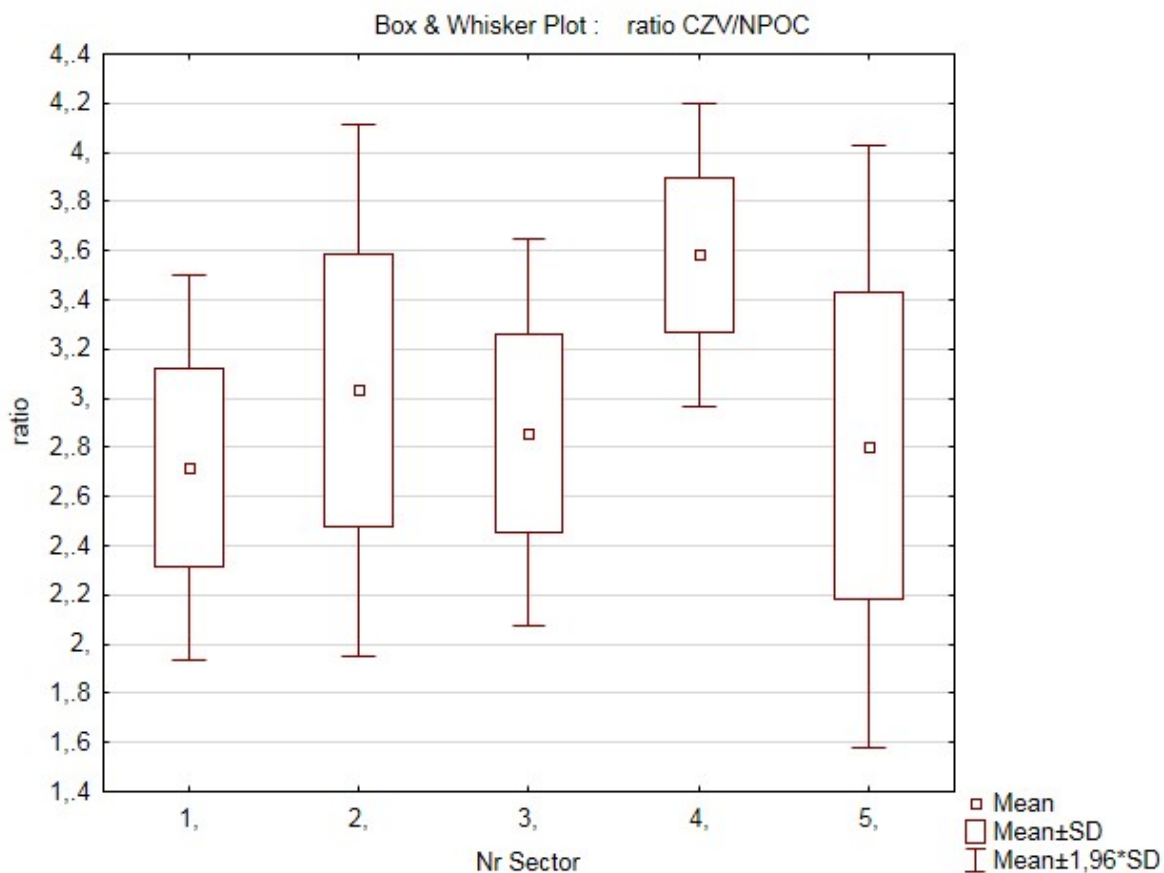
Bij de testen werd altijd een confidentieniveau gelijk aan $\alpha = 0,99$ hetzij $p \leq 0,01$ gebruikt. Aan de voorwaarden (o.a. gelijkheid variantie : Levene-test) is voor elke test voldaan.

1.c Gemiddelde ratio per bedrijfsector

Een snel overzicht van de ratio's binnen de vijf sectoren wordt gegeven d.m.v. een BW-test, waarbij voor elke sector het gemiddelde en de spreiding rond het gemiddelde grafisch wordt uitgezet (Figuur 12). Op de BW-plot worden geen 'uitbijters' aangegeven.

Uit de BW-plot kan alvast worden afgeleid dat de gemiddeldes per sector weinig van elkaar verschillen, maar dat sector 4 in grote mate afwijkt. Belangrijk hierbij is dat deze sector slechts 1 enkel lozingspunt betreft.

De verschillen worden numerisch geanalyseerd met een variantietest.



Figuur 12: B-W plot voor verloop en spreiding CZV/NPOC-ratio naargelang bedrijfssector

1.d Variantietest op totale dataset

De variantie-test is een F-toets waarbij onderzocht wordt of de verschillen tussen de steekproef-gemiddelden significant zijn.

De gemiddelde ratio en standaardafwijking per bedrijfssector is gegeven in Tabel 2 :

NrSEc	2-Way Tables of Descriptive Statistics N=169 (No missing data in dep. var. list)		
	Ratio mean	N	Ratio Std. Dev.
1	2.718915	32	0.400499
2	3.032447	56	0.551733
3	2.861047	49	0.403151
4	3.582634	9	0.314490
5	2.803902	23	0.624132
All grps	2.921580	169	0.519335

Tabel 2: Gemiddelde ratio per bedrijfssector

De volledige set van berekende ratio's wordt beschouwd als één populatie die onderverdeeld is in 5 klassen. De variantie- of F-test bestudeert de gelijkheid van de gemiddeldes van de corresponderende deelpopulaties. Met de F-toets wordt m.a.w. bestudeerd of de variantie tussen de 5 steekproeven groter is dan de variantie binnen de steekproef zelf.

De variantieanalyse bevestigt de BW-plot : niet alle gemiddeldes zijn aan elkaar gelijk (Tabel 3) :

Variable	Analysis of Variance (Alles.sta) Marked effects are significant at p < .05000							
	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
ratio	6,.433649	4	1,.608412	38,.87748	164	0,.237058	6,.784894	0,.000044

Tabel 3: variantietest ratio CZV/NPOC naar bedrijfssector

1.d Contrast-toets van Scheffé

De variantie-analyse geeft aan dat de 5 steekproefgemiddelden niet aan elkaar gelijk zijn.

Indien een steekproef onderverdeeld wordt in aparte klassen, dan kan na de variantieanalyse, de contrasttoets van Scheffé gebruikt worden om na te gaan welke klassegemiddelde(n) significant verschillen van de andere gemiddelde waarden. De uitkomst van de Scheffé-test is gecompileerd in Tabel 4.

NrSEc		Scheffe Test; Variable: ratio (Alles.sta)				
		{1} Bagger	{2} Farma	{3} Tank	{4} Verg	{5} IMJV
1	Bagger {1}		0.081713	0.799533	0.000337	0.981676
2	Farma {2}	0.081713		0.520653	0.046333	0.466545
3	Tank {3}	0.799533	0.520653		0.003019	0.994533
4	Verg {4}	0.000337	0.046333	0.003019		0.003212
5	IMJV {5}	0.981676	0.466545	0.994533	0.003212	

Tabel 4 : Contrasttoets Scheffé gemiddelde ratio per bedrijfstak

De Scheffé-test bevestigt de BW-plot (Fig. 1) : op het confidentieniveau $\alpha = 0.05$ verschilt de gemiddelde ratio voor groep 4 van alle andere gemiddelden. Het gemiddelde voor groep 4 - dat slechts 1 lozingspunt omvat - verschilt sterk van groep 1, groep 3 en groep 5 ($\alpha < 0.005$). De gemiddelden voor de bedrijfstakken (1),(2),(3) en (5) zijn niet van elkaar verschillend.

Verloop van de CZV/NPOC-ratio binnen de bedrijfsector

2.a Aard van de data

Binnen een bedrijfsector zijn voor sommige lozingspunten meerdere metingen beschikbaar. Voor de verdeling van de lozingspunten per sector wordt verwezen naar Tabel 1.

2.b Doel van de test

De bedoeling is om voor die lozingspunten, waarvoor meer dan 1 waarneming in het bestand aanwezig is, na te gaan in hoeverre het gemiddelde afwijkt van het sectorgemiddelde.

Hiervoor werden - per bedrijfsector - verschillende testen uitgevoerd :

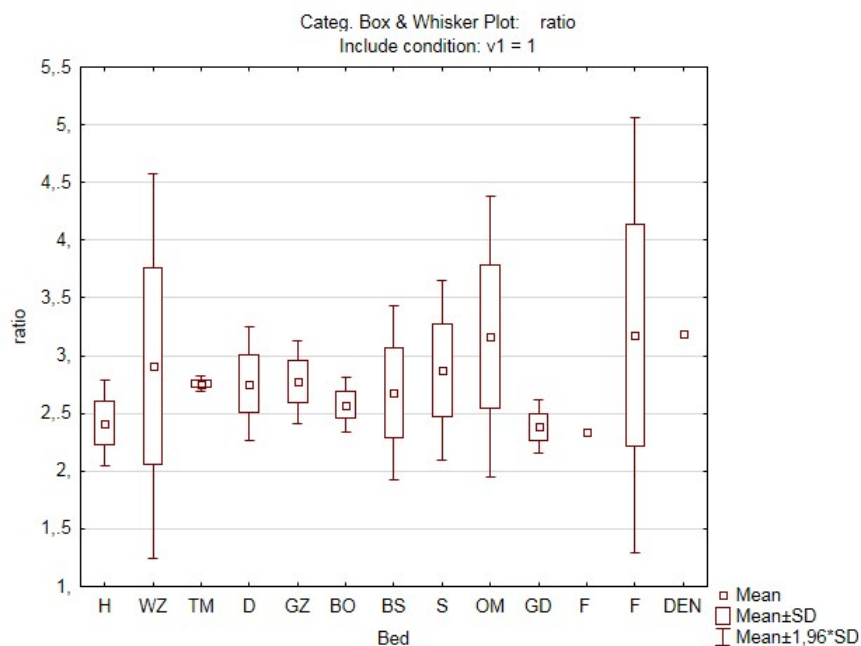
- BW-plot (alle data)
- Variantie-test (groepering naar bedrijf)
- Voor die bedrijven/lozingspunten met minstens 4 individuele waarnemingen werd een T-test uitgevoerd waarbij het sectorgemiddelde/sectorvariantie vergeleken is met het gemiddelde/variantie van het lozingspunt.

De BW-plots geven in regel aan dat de variantie binnen een bedrijfsector te groot is om een lozingspunt te kunnen discrimineren.

2.c Bedrijfssectoren

2.c.1 Baggeraars

De BW-plot (Figuur 13) toont een grote variatie binnen de sector zelf.



Figuur 13 : BW Baggeraars

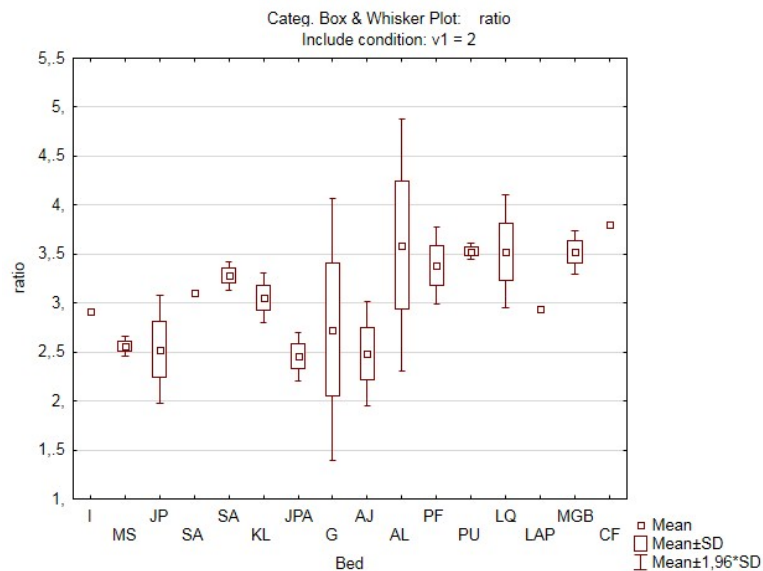
Omdat de variantie binnen de sector groot is, geeft de variantieanalyse en een aansluitende Scheffé-toets (Tabel 5) aan, dat de gemiddeldes per lozingspunt niet van elkaar verschillen.

		Scheffe Test; Variable: ratio (Alles.sta) Marked differences are significant at $p < .01000$ Include condition: $v1 = 1$											
CB		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}	{11}	{12}
3039	{1}		1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.93	0.99
3119	{2}	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
3216	{3}	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
3405	{4}	0.99	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00
3567	{5}	1.00	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
70056	{6}	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00
76531	{7}	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
86450	{8}	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00
86695	{9}	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00		1.00	0.94	0.99
90175	{10}	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00
95498	{11}	0.93	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	0.94	1.00		1.00
102598	{12}	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	

Tabel 5 : Contrasttoets sector Baggeraars (naar lozingspunt)

De t-test geeft voor de groepen 3039 (GHA) en 7056 (BO) geen verschil met het sectorgemiddelde.

2.c.2 Farmacie



Figuur 14 : BW-plot farmacie

Ook voor de farmacie is de inwendige variantie te groot om een lozingspunt te discrimineren.

Omdat de variantie binnen de sector groot is, geeft de variantieanalyse en een aansluitende Scheffé-toets (Tabel 6) aan, dat de gemiddeldes per lozingspunt niet van elkaar verschillen.

CB	Scheffe Test; Variable: ratio (Alles.sta) Marked differences are significant at p < .01000 Include condition: v1 = 2															
	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}	{11}	{12}	{13}	{14}	{15}	{16}
98		0.20	1.00	1.00	1.00	0.75	0.99	0.09	0.45	0.71	1.00	1.00	1.00	0.43	0.56	1.00
147	0.20		0.19	1.00	0.17	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.25	0.68	0.69	1.00	1.00	1.00
297	1.00	0.19		1.00	1.00	0.70	0.99	0.09	0.41	0.66	1.00	1.00	1.00	0.39	0.52	1.00
420	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1071	1.00	0.17	1.00	1.00		0.67	0.98	0.08	0.38	0.64	1.00	1.00	1.00	0.37	0.49	1.00
1337	0.75	1.00	0.70	1.00	0.67		1.00	1.00	1.00	1.00	0.82	0.97	0.99	1.00	1.00	1.00
1346	0.99	1.00	0.99	1.00	0.98	1.00		0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1521	0.09	1.00	0.09	1.00	0.08	1.00	0.99		1.00	1.00	0.12	0.53	0.49	1.00	1.00	1.00
1986	0.45	1.00	0.41	1.00	0.38	1.00	1.00	1.00		1.00	0.51	0.81	0.87	1.00	1.00	1.00
2202	0.71	1.00	0.66	1.00	0.64	1.00	1.00	1.00	1.00		0.75	0.85	0.92	1.00	1.00	1.00
2485	1.00	0.25	1.00	1.00	1.00	0.82	1.00	0.12	0.51	0.75		1.00	1.00	0.50	0.64	1.00
3021	1.00	0.68	1.00	1.00	1.00	0.97	1.00	0.53	0.81	0.85	1.00		1.00	0.80	0.90	1.00
3147	1.00	0.69	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	0.49	0.87	0.92	1.00	1.00		0.85	0.94	1.00
3401	0.43	1.00	0.39	1.00	0.37	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.50	0.80	0.85		1.00	1.00
69512	0.56	1.00	0.52	1.00	0.49	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.64	0.90	0.94	1.00		1.00
101097	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	

Tabel 6 : Contrasttoets sector Farmacie (naar lozingspunt)

De T-test voor de lozingspunten met tenminste 4 individuele waarnemingen geeft aan dat de gemiddelde ratio-waarden aan elkaar gelijk zijn. In de laatste kolom van Tabel 7 is de berekende T-waarde gegeven. Deze is overal kleiner dan de grenswaarde bij $\alpha = 0.01$ ($t_{0.01,n} = 2.66$)

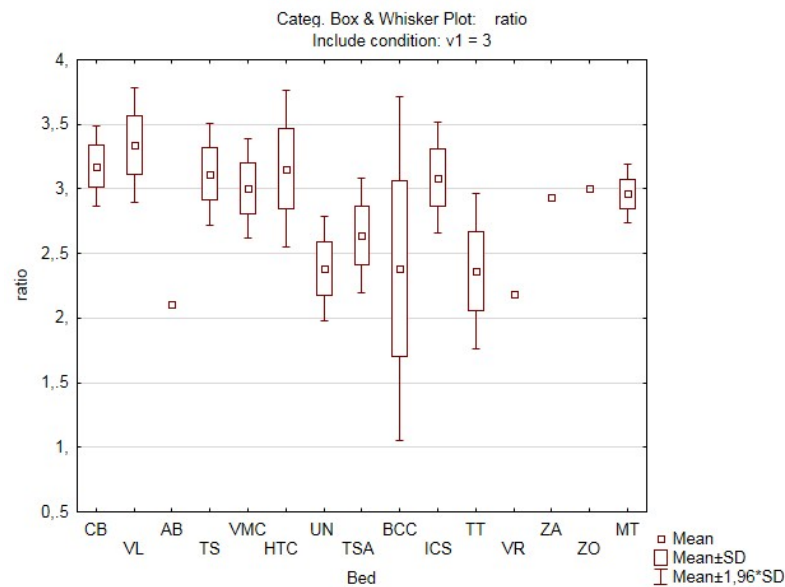
sector F	3.032447	Gem MS	2.558021	-1.907
		Gem SA	3.243	0.846
		Gem AJ	2.52282	-2.026
		Gem AL	3.589058	2.309
		Gem PF	3.382404	1.254
		Gem LQ	3.526229	1.966
		Gem AJ	2.438021	-2.127

Tabel 7 : Resultaten T-test binnen groep Farmacie

2.c.3 Tankcleaning

De BW-plot voor de sector tankcleaning is gegeven op Figuur 15.

Ook hier is de variantie binnen de groep groot zodat lozingspunten niet kunnen gediscrimineerd worden.



Figuur 15 BW-plot Tankcleaning

Omdat de variantie binnen de sector groot is, geeft de variantieanalyse en een aansluitende Scheffé-toets (Tabel 8) aan, dat de gemiddeldes per lozingspunt niet van elkaar verschillen.

		Scheffe Test; Variable: ratio (Alles.sta)												
		Marked differences are significant at $p < .01000$												
CB		Include condition: v1 = 3												
		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}	{11}	{12}	{13}
122	{1}		0.27	0.84	0.98	1.00	1.00	1.00	0.51	0.22	0.61	1.00	1.00	1.00
472	{2}	0.27		1.00	1.00	0.67	0.15	0.20	1.00	1.00	1.00	0.40	0.13	0.41
1515	{3}	0.84	1.00		1.00	0.99	0.66	0.62	0.99	1.00	1.00	0.94	0.60	0.90
2198	{4}	0.98	1.00	1.00		1.00	0.93	0.85	0.98	0.99	1.00	1.00	0.91	0.99
2405	{5}	1.00	0.67	0.99	1.00		1.00	1.00	0.74	0.60	0.88	1.00	1.00	1.00
2757	{6}	1.00	0.15	0.66	0.93	1.00		1.00	0.40	0.12	0.45	1.00	1.00	1.00
2998	{7}	1.00	0.20	0.62	0.85	1.00	1.00		0.31	0.17	0.39	1.00	1.00	1.00
3430	{8}	0.51	1.00	0.99	0.98	0.74	0.40	0.31		1.00	1.00	0.63	0.36	0.55
3436	{9}	0.22	1.00	1.00	0.99	0.60	0.12	0.17	1.00		1.00	0.34	0.10	0.36
62532	{10}	0.61	1.00	1.00	1.00	0.88	0.45	0.39	1.00	1.00		0.75	0.41	0.68
81111	{11}	1.00	0.40	0.94	1.00	1.00	1.00	1.00	0.63	0.34	0.75		1.00	1.00
89967	{12}	1.00	0.13	0.60	0.91	1.00	1.00	1.00	0.36	0.10	0.41	1.00		1.00
100163	{13}	1.00	0.41	0.90	0.99	1.00	1.00	1.00	0.55	0.36	0.68	1.00	1.00	

Tabel 8 : Contrasttoets sector Tankcleaning (naar lozingspunt)

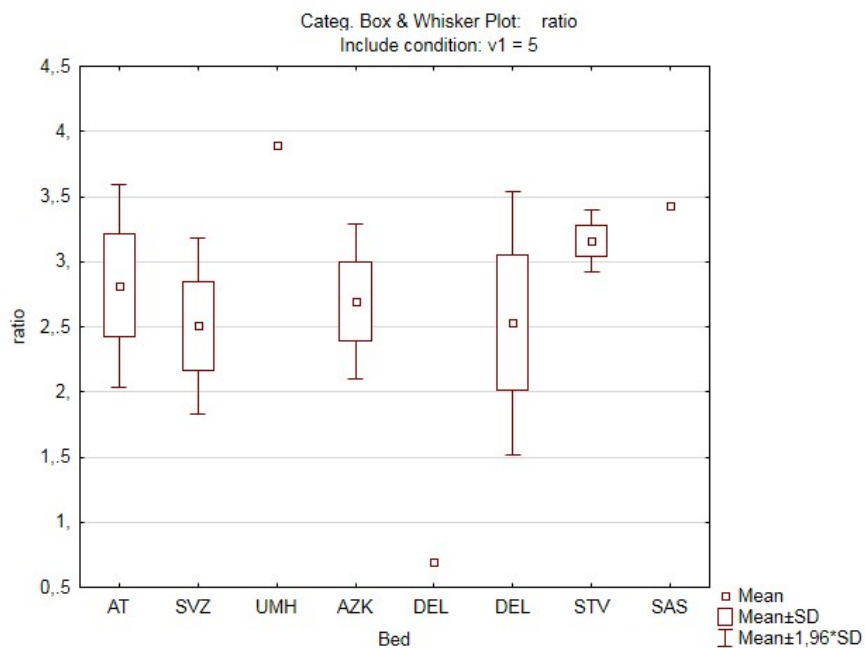
De t-toets geeft geen verschil tussen individuele waarden en het sectorgemiddelde (Tabel 9).

In de laatste kolom van Tabel 9 is de berekende T-waarde gegeven. Deze is overal kleiner dan de grenswaarde bij $\alpha = 0.01$ ($t_{0.01,n} = 2.67$)

sector T	2.861047	Gem CB	3.177027	1.726
		Gem VMC	3.0056	0.860
		Gem HTC	3.156504	1.586
		Gem UN	2.387137	-2.311
		Gem TSA	2.639555	-1.202
		Gem ICS	3.086034	1.222
		Gem TT	2.362374	-2.408
		Gem MT	2.962813	0.499

Tabel 9 : Resultaten T-test binnen groep Tankcleaning

2.c.4 IMVJ



Figuur 16 :Box plot IMVJ

De Boxplot geeft aan dat de variantie in deze groep kleiner is.

De variantieanalyse en een aansluitende Scheffé-toets (Tabel 10) geven aan, dat de gemiddeldes per lozingspunt niet van elkaar verschillen.

De T-test (Tabel 11) geeft geen verschil aan tussen de lozingspunten.

In de laatste kolom van Tabel 11 is de berekende T-waarde gegeven. Deze is overal kleiner dan de grenswaarde bij $\alpha = 0.01$ ($t_{0.01,n} = 2.77$)

CB		Scheffe Test; Variable: ratio (Alles.sta) Marked differences are significant at p < .01000 Include condition: v1 = 5						
		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}
49	{1}		0.67	1.00	1.00	0.97	0.45	0.96
457	{2}	0.67		0.51	0.49	0.91	0.10	1.00
3357	{3}	1.00	0.51		1.00	0.81	0.53	0.90
73871	{4}	1.00	0.49	1.00		0.82	0.93	0.86
77130	{5}	0.97	0.91	0.81	0.82		0.09	1.00
81058	{6}	0.45	0.10	0.53	0.93	0.09		0.33
81225	{7}	0.96	1.00	0.90	0.86	1.00	0.33	

Tabel 10 : Contrasttoets sector IMVJ (naar lozingspunt)

sector IMVJ	2.803902	Gem AT	2.815991	0.037
		Gem AZK	2.693201	-0.382
		Gem STV	3.161382	1.378

Tabel 11 : T-test binnen groep IMVJ

Besluit

Aangetoond wordt de ratio-gemiddeldes voor de sectoren (1), (2), (3) en (5) zijn niet van elkaar verschillend zijn met een confidentie van $\alpha = 0.01$.

Binnen de sector zelf kan er tussen de afzonderlijke lozingspunten geen onderscheid gemaakt worden. Dat heeft te maken met de grote spreiding binnen de sector zelf.

Daarom kan worden voorgesteld om voor de sectoren (1), (2), (3) en (5) een uniforme ratio te gebruiken van **2.85**, zijnde de gemiddelde ratio voor de groepen 1,2,3 en 5.

Voor groep 4 kan statistisch worden gerechtvaardigd dat een andere ratio wordt genomen, nl. **3.58**.

BIJLAGE B : STATISTISCHE VERWERKING CZV/DOC RATIO OPPERVLAKTEWATER

Statistiek Ratio CZV/DOC naar VHA-Bekken

1.a Beschikbare Data

De dataset omvat 1882 records met als inhoud :

A : VHA-bekken, B : Nummer, C : Datum Monstername, E : DOC (mg/l), G : CZV (mgO₂/l),
 H : Cl (mg/l), I : NH₄ (mg/l), L : DOC ratio (G/E), M : omschrijving monsternamepunt,
 N : X - Lambert, O : Y-lambert, P : gemeentenaam, R : provincie, T : regio,
 V : kaartbald, W : zuiveringsgebied, X : VHA-Bekken Y: code VHA zone
 Z : omschrijving VHA-zone, AA tot AM : informatie over monsternamepunt (segment code,
 bevaarbaarheid, code en omschrijving waterlichaam, status en categorie waterlichaam

De kolom L (CZV/DOC-ratio) bevat alleen de ratio's CZV/DOC < 5.3 en uit het oorspronkelijk VMM-bestand zijn ook alle records met Cl > 2000 mg/l verwijderd.

Voor de statistische analyse die volgt werden uit het gefilterde bestand weerhouden : A: VHA-Bekken, B: Nummer monsternameplaats, L : CZV/DOC ratio. Voor de verwerking werden de namen van VHA-bekkens gecodeerd (Tabel 12). Andere informatie is bij de analyse niet gebruikt.

De verdeling van de data naar VHA-bekken en monsternameplaats (1882 records) zijn als volgt verdeeld :

VHA-bekken	code	Aantal rec	Aantal plaatsen
Beneden-Schelde	1	234	9
Boven-Schelde	2	160	5
Brugse Polders	3	153	5
Demer	4	47	2
Dender	5	35	2
Dijle-Zenne	6	155	7
Gentse Kanalen	7	16	1
Ijzer	8	84	4
Leie	9	222	9
Maas	10	390	9
Nete	11	334	10
Onbekend	12	52	1
Totaal		1882	64

Tabel 12: verdeling van CZV/DOC data naar VHA-bekken en monsternameplaats

De categorie onbekend bevat eigenlijk maar 1 monsternamepunt (Warcoing, Pecq) uit het Waals gewest en zou kunnen toegewezen worden. Maar omdat voor deze categorie de kolommen X-AM niet aangevuld zijn, is deze categorie niet in de statistiek opgenomen.

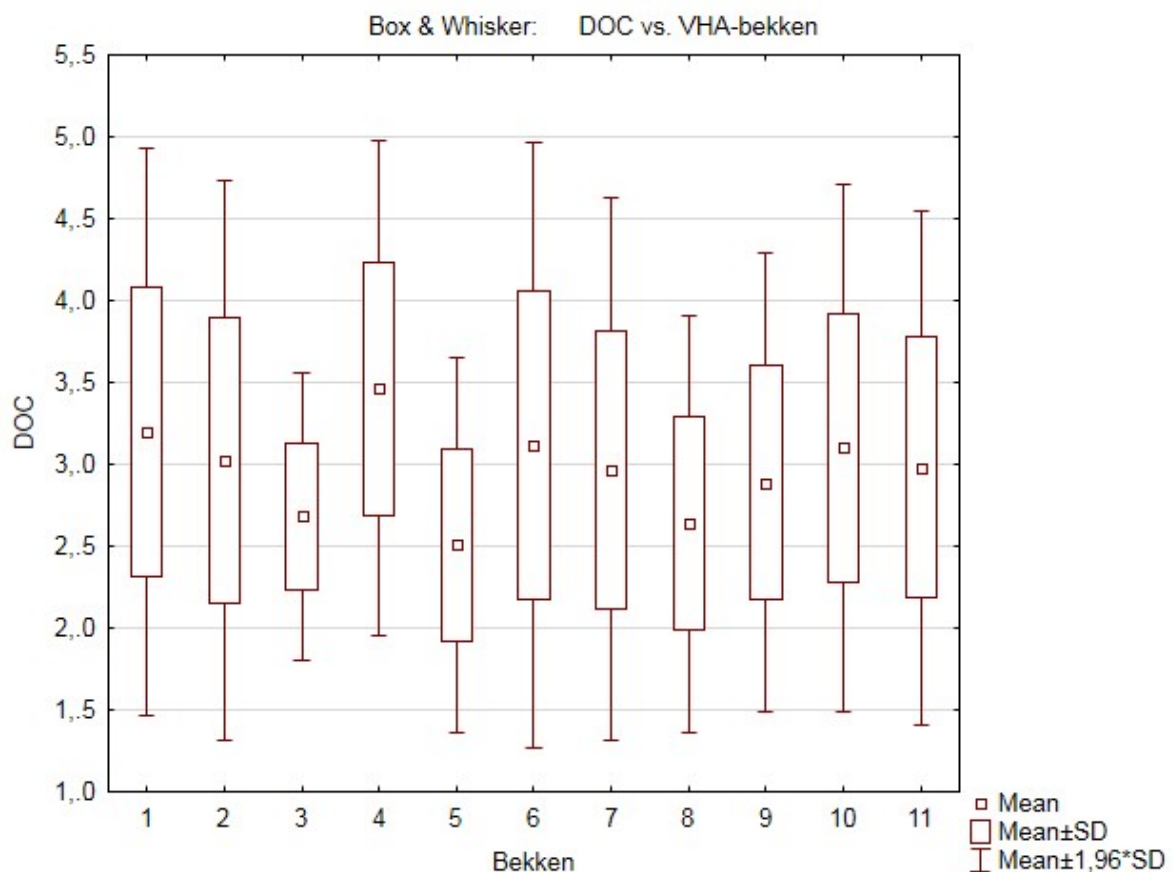
1.b Doelstelling

Er wordt onderzocht in hoeverre de CZV/DOC-ratio's per VHA-bekken van elkaar verschillen en in tweede orde wordt ook de variantie van CZV/DOC-ratio binnen één enkel VHA-bekken onderzocht. Alle berekeningen zijn uitgevoerd met het pakket Statistica 12. Bij de testen werd altijd een confidentieniveau gelijk aan $\alpha = 0,99$ hetzij $p \leq 0,01$ gebruikt.

1.c Gemiddelde CZV/DOC-ratio (r_g) per VHA-bekken

Een snel overzicht van de ratio's binnen de 11 VHA_bekken wordt gegeven d.m.v. een BW-test, waarbij voor elk bekken het gemiddelde en de spreiding rond het gemiddelde, grafisch wordt uitgezet (Figuur 17). Op de BW-plot worden geen 'uitbijters' aangegeven.

Uit de BW-plot wordt afgeleid dat per bekken het ratiogemiddelde $2.5 < r_g < 3.5$, met voor elk bekken een vergelijkbare spreiding rond het gemiddelde. De verschillen worden numerisch geanalyseerd met een variantietest.



Figuur 17 : BW-test CZV/DOC ratio versus VHA-bekken

1.d Analyse van de dataset over alle VHA-bekkens

Voor de gehele populatie is de gemiddelde CZV/DOC-ratio (r_t) gelijk aan 3.00 ± 0.812 (Tabel 13).

De gemiddelde CZV/DOC-ratio (r_g) per VHA-bekken, is gecompileerd in Tabel 13 en bevestigt het beeld van de grafische BW-test: en voor wat de 11 bekken betreft, is de gemiddelde ratio.

r_g : $2.5 < r_g < 3.5$ met een standaardafwijking van om en nabij 0.812.

In Tabel 13 zijn per VHA-bekken ook de extrema opgenomen: voor de gehele populatie geldt dat $0.58 < r_i < 5.32$.

Descriptive Statistics N=1830 (No missing data in list)					
Bekken	CZV/DOC Means	N	CZV/DOC Std.Dev.	CZV/DOC Minimum	CZV/DOC Maximum
1	3.20114	234	0.88303	1.05389	5.27273
2	3.02196	160	0.87085	0.58333	5.26316
3	2.68390	153	0.44818	1.82645	3.93548
4	3.46125	47	0.77170	1.41177	5.00000
5	2.50910	35	0.58499	1.24638	3.98851
6	3.11436	155	0.94413	0.93590	5.19231
7	2.96929	16	0.84714	1.66667	4.86842
8	2.63656	84	0.64994	1.52000	4.91713
9	2.88900	222	0.71327	1.55073	5.01389
10	3.10110	390	0.82189	1.00000	5.32407
11	2.98173	334	0.80049	1.10959	5.30000
All Grps	3.00115	1830	0.81227	0.58333	5.32407

Tabel 13: Gemiddelde CZV/DOC -ratio (r_g) naar VHA-bekken

Als de volledige dataset van CZV/DOC-ratios als één enkele populatie wordt beschouwd, die onderverdeeld is in 11 klassen (bekken), dan kan met de variantie of F-test worden nagegaan in hoeverre de gemiddeldes van de bekkenpopulaties van elkaar verschillen. Met de F-toets wordt m.a.w. bestudeerd of de variantie tussen de 11 steekproeven groter is dan de variantie binnen de steekproef zelf.

De variantieanalyse bevestigt dat de 11 gemiddeldes, berekend per VHA-bekken, niet gelijk zijn (Tabel 14) en verschillend zijn van het gehele populatiegemiddelde ($r_t = 3.00$)

	Analysis of Variance Marked effects are significant at $p < .01000$							
	SS	df	MS	SS	df	MS	F	p
CZV/DOC	63.23383	10	6.323383	1143.506	1819	0.628645	10.05874	0.000000

Tabel 14 : variantietest (F-test) voor de ratio CZV/DOC naar VHA-bekken

1.e Contrastoets van Scheffé

De variantietoets geeft aan dat de 11 gemiddeldes r_g niet aan elkaar gelijk zijn. Met de contrasttoets van Scheffé kan post hoc worden nagegaan welke bekkengemiddelde(n) significant verschillen van de overige waarden. De uitkomst van de Scheffé-test is gecompileerd in Tabel 15.

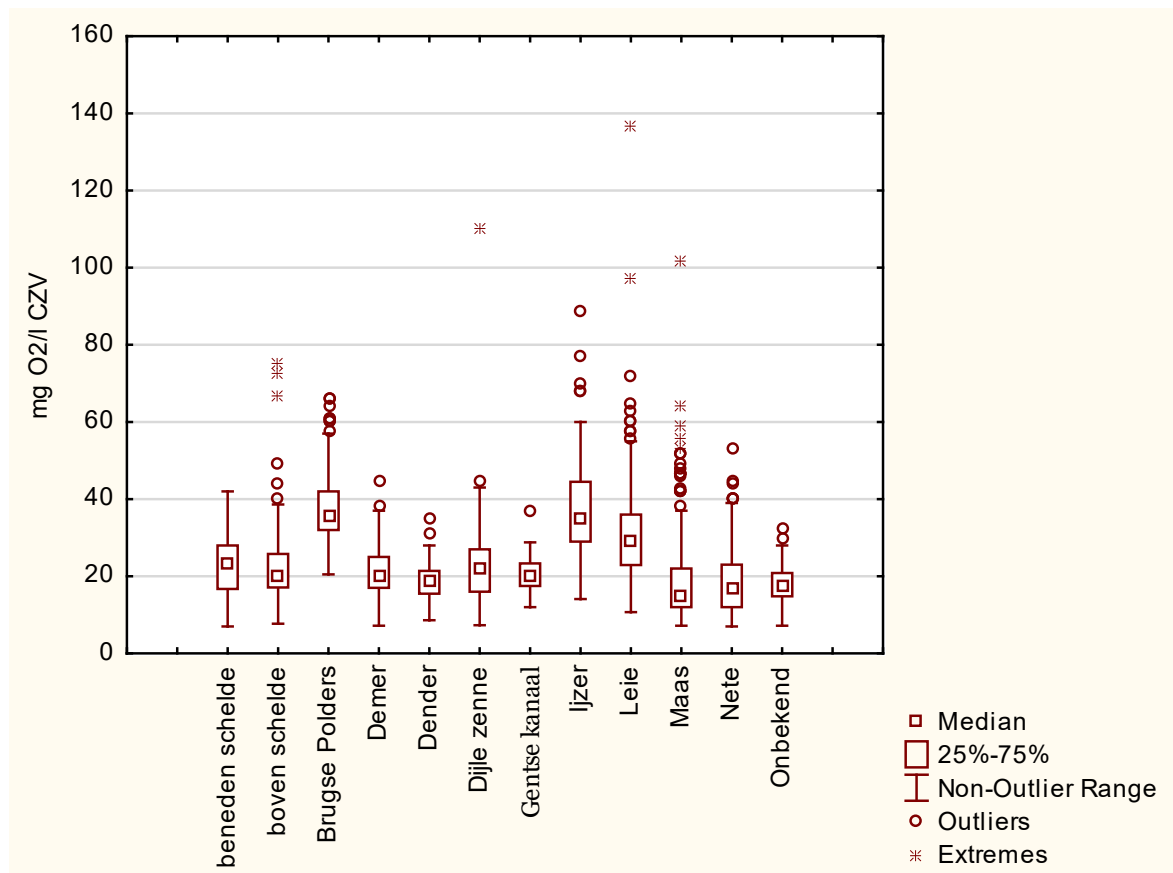
	Scheffe Test; Variable: DOC (COD_TOC1.sta) Marked differences are significant at $p < .01000$										
bekken	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}	{11}
	M=3.2011	M=3.0220	M=2.6839	M=3.4613	M=2.5091	M=3.1144	M=2.9693	M=2.6366	M=2.8890	M=3.1011	M=2.9817
1 {1}		0.9005	0.0000	0.9370	0.0104	0.9997	0.9995	0.0006	0.0619	0.9931	0.3953
2 {2}	0.9005		0.1643	0.3465	0.2849	0.9998	1.0000	0.2238	0.9890	0.9997	1.0000
3 {3}	0.0000	0.1643		0.0002	0.9992	0.0123	0.9972	1.0000	0.8098	0.0008	0.1403
4 {4}	0.9370	0.3465	0.0002		0.0014	0.7343	0.9163	0.0003	0.0280	0.5653	0.1306
5 {5}	0.0104	0.2849	0.9992	0.0014		0.0837	0.9597	1.0000	0.7308	0.0574	0.3386
6 {6}	0.9997	0.9998	0.0123	0.7343	0.0837		1.0000	0.0320	0.6897	1.0000	0.9822
7 {7}	0.9995	1.0000	0.9972	0.9163	0.9597	1.0000		0.9926	1.0000	1.0000	1.0000
8 {8}	0.0006	0.2238	1.0000	0.0003	1.0000	0.0320	0.9926		0.7998	0.0087	0.2407
9 {9}	0.0619	0.9890	0.8098	0.0280	0.7308	0.6897	1.0000	0.7998		0.4302	0.9975
10 {10}	0.9931	0.9997	0.0008	0.5653	0.0574	1.0000	1.0000	0.0087	0.4302		0.9436
11 {11}	0.3953	1.0000	0.1403	0.1306	0.3386	0.9822	1.0000	0.2407	0.9975	0.9436	

Tabel 15 : Contrasttoets Scheffé : gemiddelde CZV/DOC ratio (r_g) per VHA-bekken

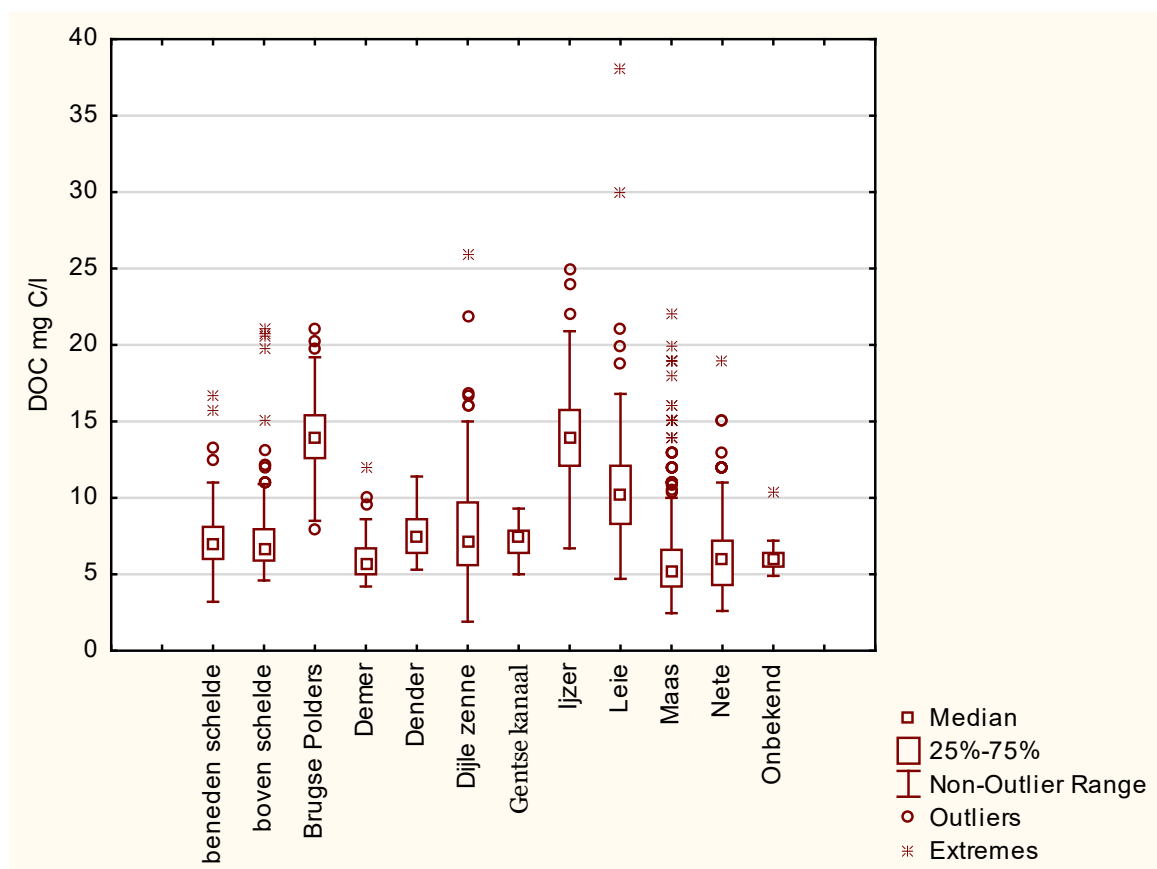
Beneden-Schelde	1	Gentse Kanalen	7
Boven-Schelde	2	Ijzer	8
Brugse Polders	3	Leie	9
Demer	4	Maas	10
Dender	5	Nete	11
Dijle-Zenne	6		

De Scheffé-toets geeft aan dat de CZV/DOC-ratio voor de Brugse Polders (3), IJzer (8) en Demer (4) afwijken van het populatiegemiddelde ($r_t = 3.00$) : de r_g voor de Brugse Polders en de IJzer scoren significant lager ($\alpha = 0.01$) dan het populatiegemiddelde (resp. 2.683 en 2.636), terwijl voor de Demer daarentegen een hogere ratio wordt berekend (3.461).

De gemiddelde CZV en DOC waarden voor Brugse Polders en IJzer liggen hoger dan de gemiddelde waarden voor de overige VHA bekkens. De grotere meetonzekerheid bij de bepaling van lage CZV gehalten kan mogelijks een verklaring zijn voor het verschil in de CZV/DOC-ratio tussen de verschillende bekkens.



Figuur 18 : De gemiddelde CZV waarden



Figuur 19: De gemiddelde DOC waarden

Statistiek van de CZV/DOC Verloop binnen een VHA-bekken

2.a Aard van de data

De data zijn gelijk aan deze van de eerste verwerking (1), maar in deze tweede analyse gebeurt de verwerking per VHA-stroombekken waarbij het nummer van het monsternamepunt (kolom B) als groeps- identificatie wordt gebruikt. De verdeling van het aantal monsternamepunten per VHA-bekken is opgelijst in Tabel 12.

2.b Doel van de analyse

De bedoeling is om na te gaan in hoeverre de CZV/DOC-ratio voor monsternamepunten afwijkt van de CZV/DOC-ratio berekend voor het gehele VHA-stroombekken.

Hiervoor werden - per bedrijfsector - verschillende testen uitgevoerd :

- BW-plot (alle data)
- Variantie-test (groepering naar monsternamepunt)
- Sheffé-test of T-test om afwijkende individuele monsternamepunten te identificeren

De BW-plots geven in regel aan dat de variantie binnen een stroombekken groot is : afwijkingen t.o.v. het gemiddelde moeten dus ook groot zijn om een monsternamepunt te kunnen discrimineren.

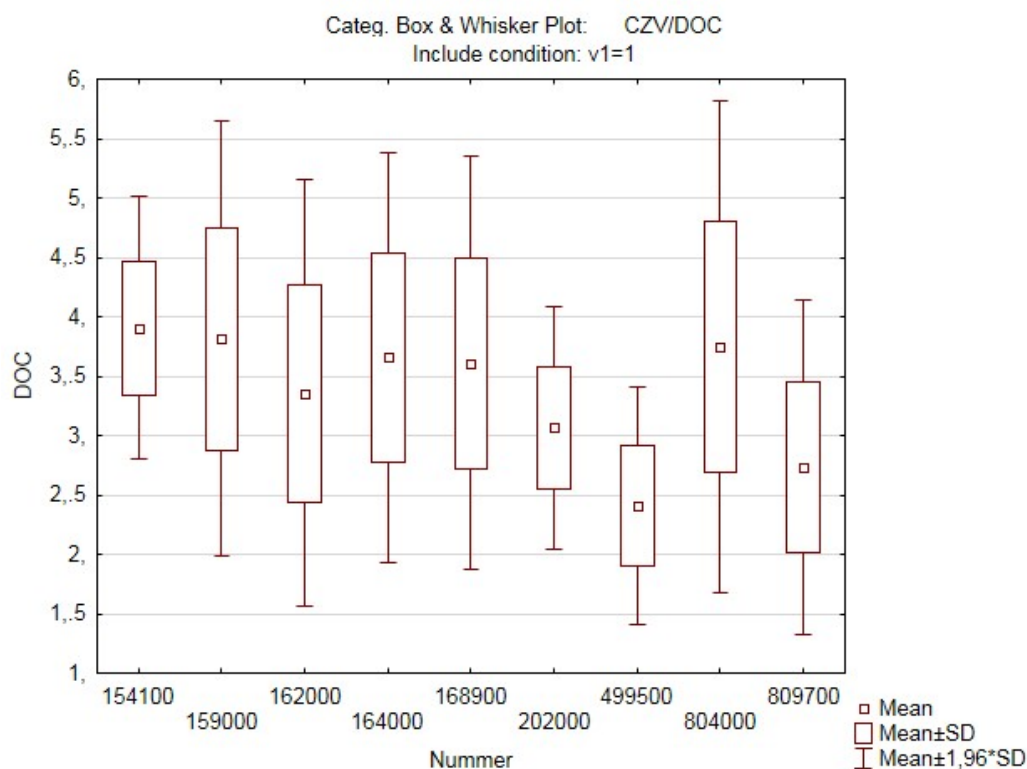
2.c VHA-bekken

2.c.1 Bekken Beneden-Schelde (1)

De BW-plot voor het VHA-bekken Beneden-Schelde (Fig. 2) toont voor de CZV/DOC ratio een grote variatie tussen de monsterpunten van hetzelfde bekken : $2.40 < r_{g1} < 3.91$. Hieraan moet wel toegevoegd dat de monsterpunten 154100 en 159000 slechts 2 waarnemingen bevatten (Tabel 16).

Nummer V1 = 1	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
154100	3.9051	2	0.5638	3.5065	4.3038
159000	3.8157	2	0.9360	3.1538	4.4776
162000	3.3554	42	0.9151	1.6377	5.1351
164000	3.6599	32	0.8809	1.7797	5.2000
168900	3.6107	47	0.8868	1.1268	5.2727
202000	3.0658	36	0.5185	1.4474	4.1379
499500	2.4058	24	0.5090	1.0539	3.6552
804000	3.7459	4	1.0561	2.5714	4.8387
809700	2.7287	45	0.7194	1.3607	5.1786
All Grps	3.2011	234	0.8830	1.0539	5.2727

Tabel 16 : CZV/DOC ratio voor Bekken Beneden-Schelde



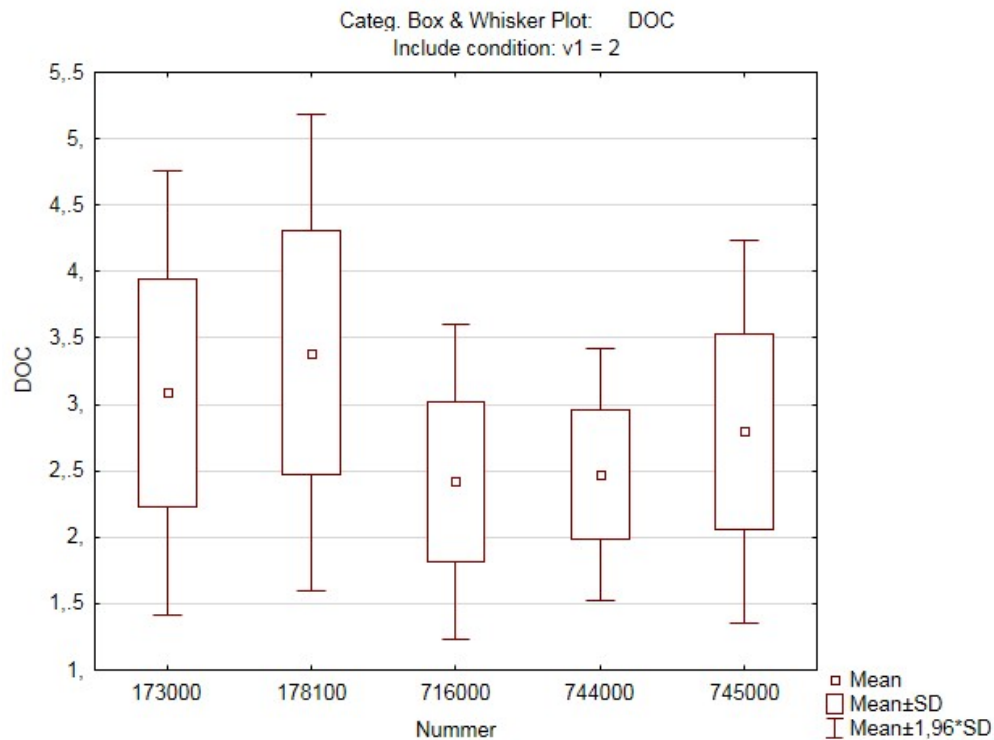
Figuur 20 : BW-diagram CZV/DOC-ratio Beneden-Schelde

Niettegenstaande de hoge variantie binnen het stroombekken zelf, geeft de Scheffé-test aan dat enkele monsternamenpunten significant afwijken van het bekkengemiddelde. Dat is het geval voor o.a. monsternamenpunt 7 (499500, Dendermonde) en in mindere mate nr. 9 (Merksem), die beide een lagere CZV/DOC -ratio laten optekenen.

Nummer	Scheffe Test; Variable: Marked differences are significant at $p < .01000$ Include condition: v1 = 1								
	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}
	M=3.9051	M=3.8157	M=3.3554	M=3.6599	M=3.6107	M=3.0658	M=2.4058	M=3.7459	M=2.7287
154100 {1}		1.0000	0.9985	1.0000	1.0000	0.9740	0.5593	1.0000	0.8232
159000 {2}	1.0000		0.9996	1.0000	1.0000	0.9874	0.6454	1.0000	0.8808
162000 {3}	0.9985	0.9996		0.9474	0.9667	0.9526	0.0053	0.9987	0.0885
164000 {4}	1.0000	1.0000	0.9474		1.0000	0.2852	0.0001	1.0000	0.0013
168900 {5}	1.0000	1.0000	0.9667	1.0000		0.2766	0.0000	1.0000	0.0005
202000 {6}	0.9740	0.9874	0.9526	0.2852	0.2766		0.2521	0.9491	0.8793
499500 {7}	0.5593	0.6454	0.0053	0.0001	0.0000	0.2521		0.2647	0.9521
804000 {8}	1.0000	1.0000	0.9987	1.0000	1.0000	0.9491	0.2647		0.6217
809700 {9}	0.8232	0.8808	0.0885	0.0013	0.0005	0.8793	0.9521	0.6217	

Tabel 17 : Scheffe-test Bekken Beneden-Schelde

2.c.2 Bekken Boven-Schelde (2)



Figuur 21 : BW-plot Boven-Schelde

Breakdown Table of Descriptive Statistics (COD_TOC1.sta) N=160 Include condition: v1 = 2					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
173000	3.0863	54	0.8540	1.3239	5.2632
178100	3.3898	54	0.9148	1.7313	5.1563
716000	2.4184	12	0.6047	1.4412	3.6047
744000	2.4739	22	0.4854	1.5781	3.6036
745000	2.7976	18	0.7353	0.5833	3.8889
All Grps	3.0220	160	0.8709	0.5833	5.2632

Tabel 18 : CZV/DOC-ratios voor bekken : Boven-Schelde

Scheffe Test; Variable: DOC (COD_TOC1.sta) Include condition: v1 = 2					
Nummer	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
173000 {1}		0.435452	0.157901	0.066635	0.786118
178100 {2}	0.435452		0.008433	0.000782	0.128983
716000 {3}	0.157901	0.008433		0.999832	0.810863
744000 {4}	0.066635	0.000782	0.999832		0.810292
745000 {5}	0.786118	0.128983	0.810863	0.810292	

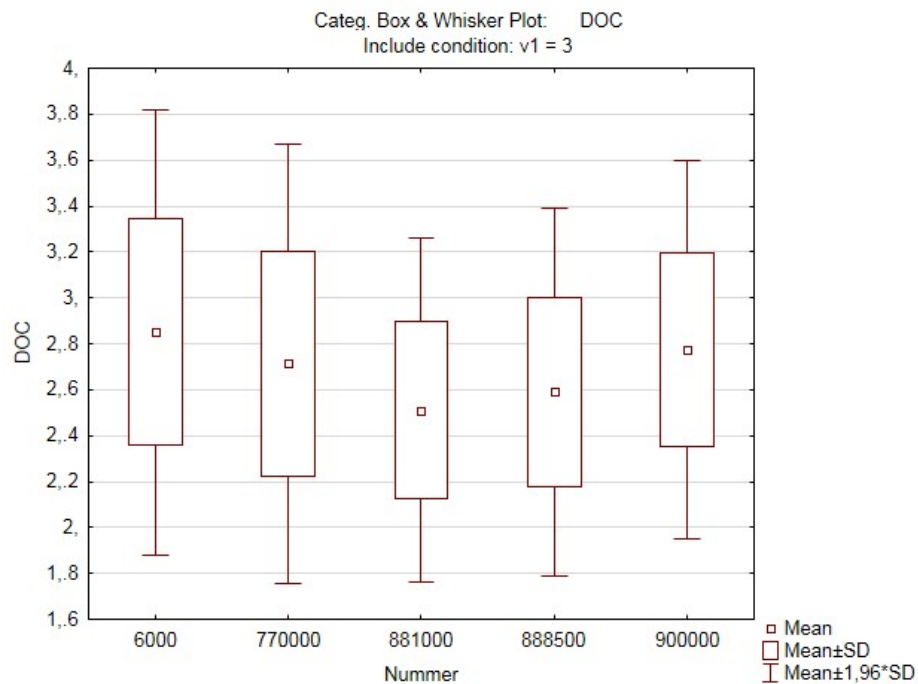
Tabel 19 : Sheffé-test CZV/DOC-ratio Boven-Schelde

Voor de Boven-Schelde (met 160 waarnemingen verdeeld over 5 monsternamepunten) zijn er blijkbaar twee groepen : Spiere en Nederzwalm met een lage CZV/DOC ratio ($r_{g2} < 3$) en Nederzwalm en Helkijn met een ratio $r_{g2} > 3$.

2.c.3 Bekken Brugse Polders

Breakdown Table of Descriptive Statistics (COD_TOC1.sta) N=153 Include condition: v1 = 3					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
6000	2.8514	36	0.4947	2.2353	3.9355
770000	2.7135	11	0.4885	2.0800	3.5789
881000	2.5112	36	0.3834	1.8264	3.8095
888500	2.5897	35	0.4096	1.8281	3.8961
900000	2.7742	35	0.4216	1.9084	3.7179
All Grps	2.6839	153	0.4482	1.8264	3.9355

Tabel 20 : CZV/DOC Brugse Polders



Figuur 22 : BW-plot Brugse Polders

Scheffe Test; Variable: DOC (COD_TOC1.sta) Marked Include condition: v1 = 3					
	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
	M=2.8514	M=2.7135	M=2.5112	M=2.5897	M=2.7742
6000 {1}		0.9310	0.0296	0.1736	0.9669
770000 {2}	0.9310		0.7665	0.9532	0.9968
881000 {3}	0.0296	0.7665		0.9649	0.1697
888500 {4}	0.1736	0.9532	0.9649		0.5326
900000 {5}	0.9669	0.9968	0.1697	0.5326	

Tabel 21 : Scheffé-test : Brugse Polders

Voor wat het VHA-bekken van de Brugse Polders betreft, intern zijn er geen discriminerende monsternamenpunten : de CZV/DOC waarden van de monsternamenpunten liggen dicht bijeen met een kleine spreiding voor het gehele bekken en binnen de deelpopulaties.

2.c.4 Bekken Demer (4)

Het stroombekken van de Demer omvat slechts 2 monsternamenpunten. In plaats van een Sheffé-contrasttoets is voor de Demer een T-test uitgevoerd, die nagaat of de twee gemiddelde CZV/DOC waarden van elkaar verschillen.

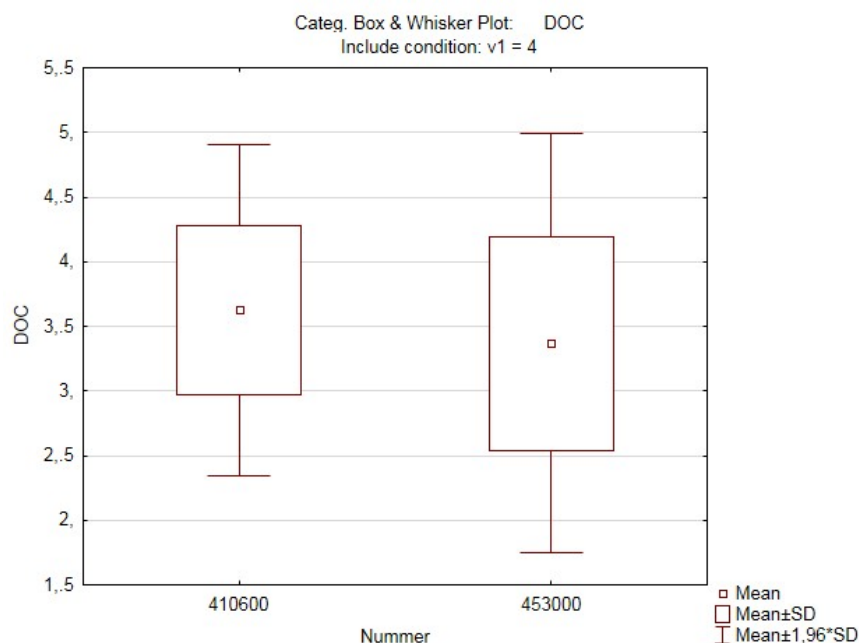
Breakdown Table of Descriptive Statistics (COD_TOC1.sta) N=47 Include condition: v1 = 4					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
410600	3.6278	17	0.6529	2.6761	4.8052
453000	3.3669	30	0.8270	1.4118	5.0000
All Grps	3.4613	47	0.7717	1.4118	5.0000

Tabel 22 : CZV/DOC Demerbekken

Variable	T-tests; Grouping: Nummer (COD_TOC1.sta) Group 1: 410600 Group 2: 453000 Include condition: v1 = 4										
	Mean	Mean	t-value	df	p	Valid N	Valid N	Std.Dev.	Std.Dev.	F-ratio	p
	410600	453000				410600	453000	410600	453000	Variances	Variances
DOC	3.6278	3.3669	1.1171	45	0.2699	17	30	0.6529	0.8270	1.6042	0.3219

Tabel 23 : T-test CZV/DOC ratios Demerbekken

De CZV/DOC-ratios voor de 2 monsternamenpunten in het Demerbekken zijn niet van elkaar verschillend ($p=0.322$). Hoger (§1.e) is wel aangegeven dat de gemiddelde CZV/DOC ratio voor het Demer-bekken hoger is dan voor de gehele populatie ($r_{g4} = 3.46$).



Figuur 23 : BW plot voor Demerbekken

2.c.5 Bekken Dender (5)

Het stroombekken van de Dender omvat 35 staalnames, verspreid over slechts 2 monsternamepunten. Daarom is in plaats van een Sheffé-contrastrtoets een T-test uitgevoerd, die nagaat of, rekening houdend met de spreiding rond het gemiddelde, de twee gemiddelde CZV/DOC waarden van elkaar verschillen.

Breakdown Table of Descriptive Statistics (COD_TOC1.sta) N=35 Include condition: v1 = 5					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std. Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
507600	2.446882	12	0.549490	1.246377	3.187500
511000	2.541566	23	0.612119	1.649123	3.988506
All Grps	2.509103	35	0.584989	1.246377	3.988506

Tabel 24 : CZV/DOC -ratios Denderbekken

Variable	T-tests; Grouping: Nummer (COD_TOC1.sta) Group 1: 507000 Group 2: 511000 Include condition: v1 = 5										
	Mean	Mean	t-value	df	p	Valid N	Valid N	Std.Dev.	Std.Dev.	F-ratio	p
	507600	511000				507600	511000	507600	511000	Variances	Variances
DOC	2.4469	2.5416	-0.449	33	0.6563	12	23	0.5495	0.6121	1.2409	0.7315

Tabel 25 : T-test CZV/DOC-ratios Denderbekken

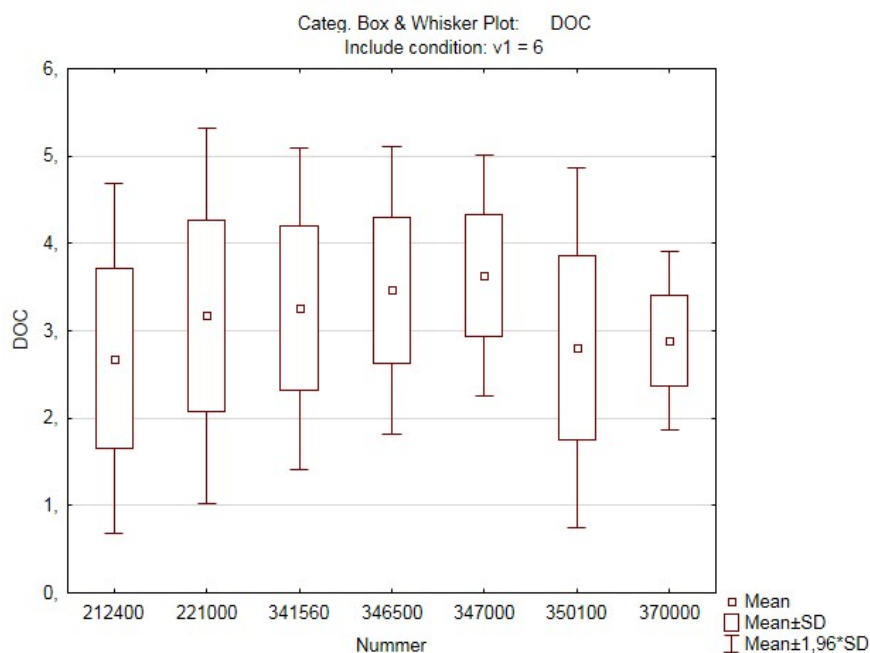
De CZV/DOC ratios voor de 2 monsternamenpunten in het Denderbekken zijn niet van elkaar verschillend ($p = 0.7315$).

2.c.6 Bekken Dijle-Zenne (6)

Het bekken Dijle_Zenne omvat 155 individuele staalnames, verdeeld over 7 monsternamenpunten.

Breakdown Table of Descriptive Statistics (COD_TOC1.sta) N=155 Include condition: v1 = 6					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
212400	2.6835	23	1.0242	0.9524	5.0000
221000	3.1710	19	1.0942	1.2782	4.7826
341560	3.2567	23	0.9380	1.6667	5.1923
346500	3.4634	34	0.8392	1.1163	4.8214
347000	3.6350	11	0.7032	2.8358	4.7059
350100	2.8070	23	1.0495	0.9359	4.0541
370000	2.8887	22	0.5188	1.0824	3.4615
All Grps	3.1144	155	0.9441	0.9359	5.1923

Tabel 26 : CZV/DOC - ratios Bekken Dijle-Zenne



Figuur 24 : BW-plot Bekken Dijle-Zenne

Scheffe Test; Variable: DOC (COD_TOC1.sta) Marked differences are significant at p < .01000 Include condition: v1 = 6							
Nummer	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}
	M=2.6835	M=3.1710	M=3.2567	M=3.4634	M=3.6350	M=2.8070	M=2.8887
212400 {1}		0.8078	0.5997	0.1282	0.2339	0.9998	0.9967
221000 {2}	0.8078		1.0000	0.9730	0.9345	0.9463	0.9858
341560 {3}	0.5997	1.0000		0.9941	0.9715	0.8297	0.9322

Scheffe Test; Variable: DOC (COD_TOC1.sta) Marked differences are significant at p < .01000 Include condition: v1 = 6							
Nummer	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}
	M=2.6835	M=3.1710	M=3.2567	M=3.4634	M=3.6350	M=2.8070	M=2.8887
346500 {4}	0.1282	0.9730	0.9941		0.9995	0.3123	0.5029
347000 {5}	0.2339	0.9345	0.9715	0.9995		0.4076	0.5520
350100 {6}	0.9998	0.9463	0.8297	0.3123	0.4076		1.0000
370000 {7}	0.9967	0.9858	0.9322	0.5029	0.5520	1.0000	

Tabel 27 : Scheffé-test CZV/DOC-ratios Bekken Dijle-Zenne

Tabel 27 en Figuur 24 : BW-plot Bekken Dijle-Zenne Figuur 24 geven aan dat de inwendige variantie groot is. Naar verwachting geven de variantieanalyse en de aansluitende Scheffétoets aan, dat de gemiddeldes per monsternamepunt niet van elkaar verschillen ($\alpha = 0.01$).

2.c.7 Gentse kanalen (7)

Het bestand voor de Gentse Kanalen bestaat uit 16 individuele opnames in 1 enkel monsterpunt (Zelzate). 11 opnames zijn van 2014, de 5 overige van 2011.

Breakdown Table of Descriptive Statistics (COD_TOC1.sta) N=16 Include condition: v1 = 7					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
30000	2.9693	16	0.8471	1.6667	4.8684
All Grps	2.9693	16	0.8471	1.6667	4.8684

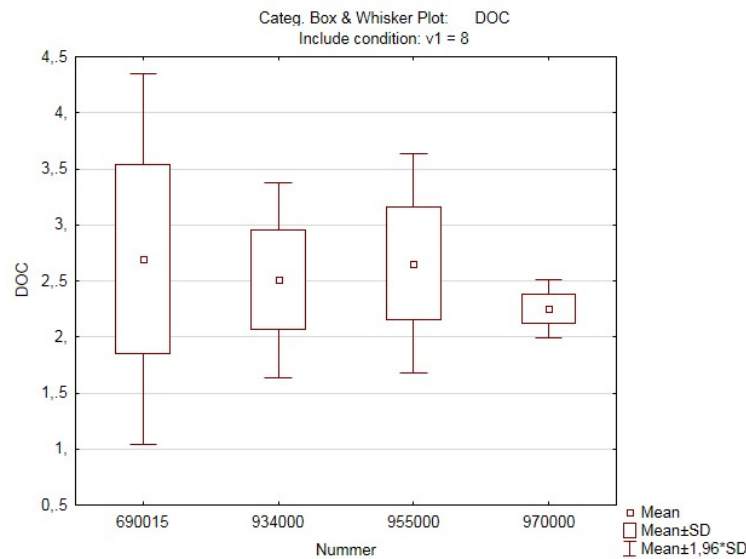
Tabel 28 : CZV/DOC ratio voor Gentse Kanalen

Er zijn geen verdere analyses uitgevoerd.

2.c.8 Bekken van de IJzer (8)

Breakdown Table of Descriptive Statistics (COD_TOC1.sta) N=84 Include condition: v1 = 8					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
690015	2.6949	34	0.8456	1.5200	4.9171
934000	2.5082	12	0.4442	1.6766	3.5811
955000	2.6568	35	0.4998	1.7431	3.9496
970000	2.2528	3	0.1310	2.1045	2.3529
All Grps	2.6366	84	0.6499	1.5200	4.9171

Tabel 29 : CZV/DOC Bekken van de IJzer



Figuur 25 : BW-plot CZV/DOC ratios IJzerbekken

Zoals hoger aangegeven in §1.e is het globale ratio-gemiddelde voor het IJzerbekken laag t.o.v. de gehele populatie ($\alpha = 0.01$). Binnen de groep IJzerbekken zijn de gemiddelde r_{g8} -waarden aan elkaar gelijk (Tabel 30).

Scheffe Test; Variable: DOC (COD_TOC1.sta)				
Include condition: v1 = 8				
Nummer	{1}	{2}	{3}	{4}
	M=2.6949	M=2.5082	M=2.6568	M=2.2528
690015 {1}		0.8680	0.9963	0.7398
934000 {2}	0.8680		0.9272	0.9470
955000 {3}	0.9963	0.9272		0.7887
970000 {4}	0.7398	0.9470	0.7887	

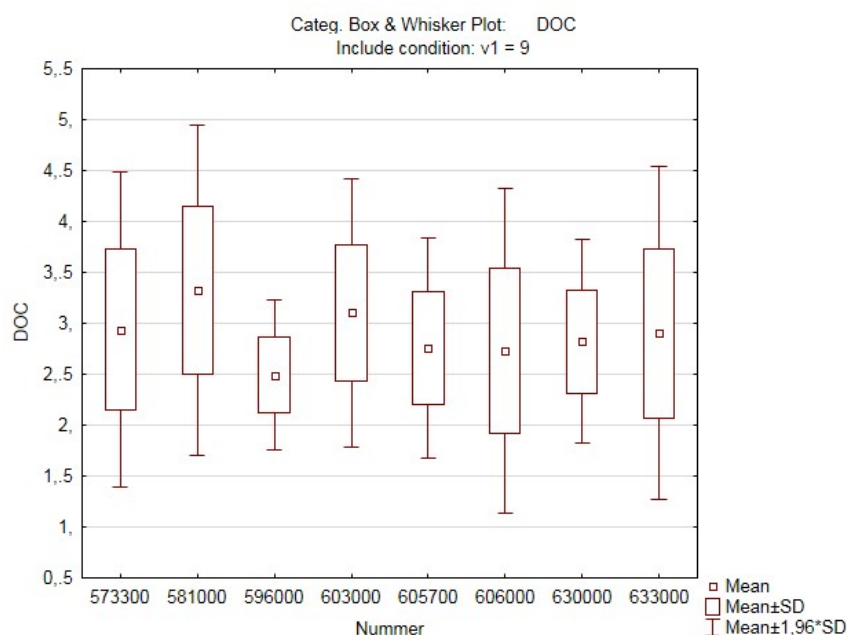
Tabel 30 : Scheffé-test CZV/DOC Bekken van de IJzer

2.c.9 Bekken van de Leie (9)

N=222 Include condition: v1 = 9					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
573300	2.9383	36	0.7917	1.7500	4.8649
581000	3.3243	24	0.8289	2.0870	5.0139
596000	2.4911	35	0.3753	1.7857	3.5714
603000	3.1022	33	0.6745	2.0635	5.0000
605700	2.7599	12	0.5525	1.8250	3.5714
606000	2.7314	12	0.8124	1.6162	4.3939
630000	2.8211	35	0.5090	1.7549	4.3243
633000	2.9029	35	0.8327	1.5507	4.7191

N=222 Include condition: v1 = 9					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
All Grps	2.8890	222	0.7133	1.5507	5.0139

Tabel 31 : CZV/DOC-ratios bekken van de Leie



Figuur 26 : BW-plot CZV/DOC-ratios van het bekken van de Leie

Nummer	Scheffe Test; Variable: DOC (COD_TOC1.sta) Marked differences are significant at p < .01000 Include condition: v1 = 9							
	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}
	M=2.9383	M=3.3243	M=2.4911	M=3.1022	M=2.7599	M=2.7314	M=2.8211	M=2.9029
573300 {1}		0.7098	0.3744	0.9949	0.9989	0.9971	0.9993	1.0000
581000 {2}	0.7098		0.0048	0.9831	0.6060	0.5400	0.3635	0.6111
596000 {3}	0.3744	0.0048		0.0651	0.9858	0.9928	0.7701	0.5025
603000 {4}	0.9949	0.9831	0.0651		0.9467	0.9193	0.8956	0.9838
605700 {5}	0.9989	0.6060	0.9858	0.9467		1.0000	1.0000	0.9997
606000 {6}	0.9971	0.5400	0.9928	0.9193	1.0000		1.0000	0.9992
630000 {7}	0.9993	0.3635	0.7701	0.8956	1.0000	1.0000		0.9999
633000 {8}	1.0000	0.6111	0.5025	0.9838	0.9997	0.9992	0.9999	

Tabel 32 : Scheffé-test voor de CZV/DOC-ratios van het bekken van de Leie

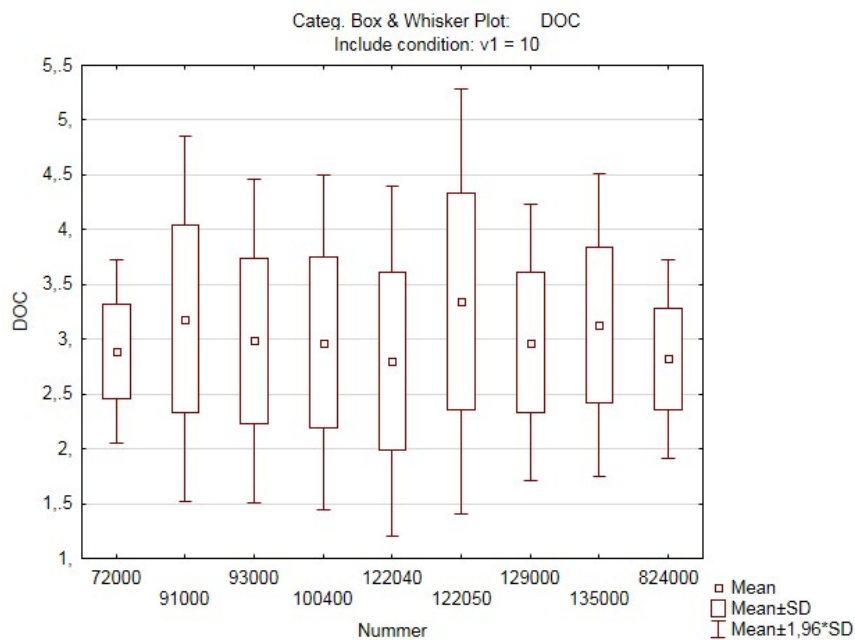
Voor het bekken van de Leie zijn er 222 waarnemingen verspreid over 8 monsternamenpunten. Er is geen verschil in de opnamepunten, behalve voor punt 581000 (2) waarvoor een lage CZV/DOC-ratio wordt berekend (2.49), met voor de 35 analyses een kleine spreiding ($s < 0.38$).

2.c.10 Bekken van de Maas (10)

Voor het bekken van de Maas zijn er 390 waarnemingen geteld, verspreid over 9 monstername punten.

Breakdown Table of Descriptive Statistics (COD_TOC1.sta)					
N=390 Include condition: v1 = 10					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
72000	2.8891	36	0.4295	2.1429	4.6364
91000	3.1865	48	0.8499	1.6667	5.0000
93000	2.9859	47	0.7543	1.4500	4.4643
100400	2.9665	36	0.7792	1.3103	4.7500
122040	2.8003	21	0.8171	1.9184	4.9730
122050	3.3425	117	0.9898	1.0000	5.3241
129000	2.9698	45	0.6442	1.3455	4.7059
135000	3.1308	29	0.7053	2.2222	4.7887
824000	2.8205	11	0.4612	2.0244	3.9535
All Grps	3.1011	390	0.8219	1.0000	5.3241

Tabel 33 : CZV/DOC ratios van het bekken van de Maas



Figuur 27 : BW-plot CZV/DOC ratios bekken van de Maas

Uit de Scheffé-test wordt afgeleid dat er geen statistische verschillen optreden tussen de monsternamepunten in het bekken van de Maas (Tabel 34).

Nummer	Scheffe Test; Variable: DOC (COD_TOC1.sta) Marked differences are significant at p < .01000 Include condition: v1 = 10								
	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}
	M=2.8891	M=3.1865	M=2.9859	M=2.9665	M=2.8003	M=3.3425	M=2.9698	M=3.1308	M=2.8205
72000 {1}		0.9466	1.0000	1.0000	1.0000	0.3752	1.0000	0.9936	1.0000
91000 {2}	0.9466		0.9932	0.9922	0.9109	0.9959	0.9893	1.0000	0.9854
93000 {3}	1.0000	0.9932		1.0000	0.9993	0.5899	1.0000	0.9998	1.0000
100400 {4}	1.0000	0.9922	1.0000		0.9998	0.6528	1.0000	0.9996	1.0000
122040 {5}	1.0000	0.9109	0.9993	0.9998		0.4352	0.9997	0.9796	1.0000
122050 {6}	0.3752	0.9959	0.5899	0.6528	0.4352		0.5479	0.9909	0.8387
129000 {7}	1.0000	0.9893	1.0000	1.0000	0.9997	0.5479		0.9995	1.0000
135000 {8}	0.9936	1.0000	0.9998	0.9996	0.9796	0.9909	0.9995		0.9968
824000 {9}	1.0000	0.9854	1.0000	1.0000	1.0000	0.8387	1.0000	0.9968	

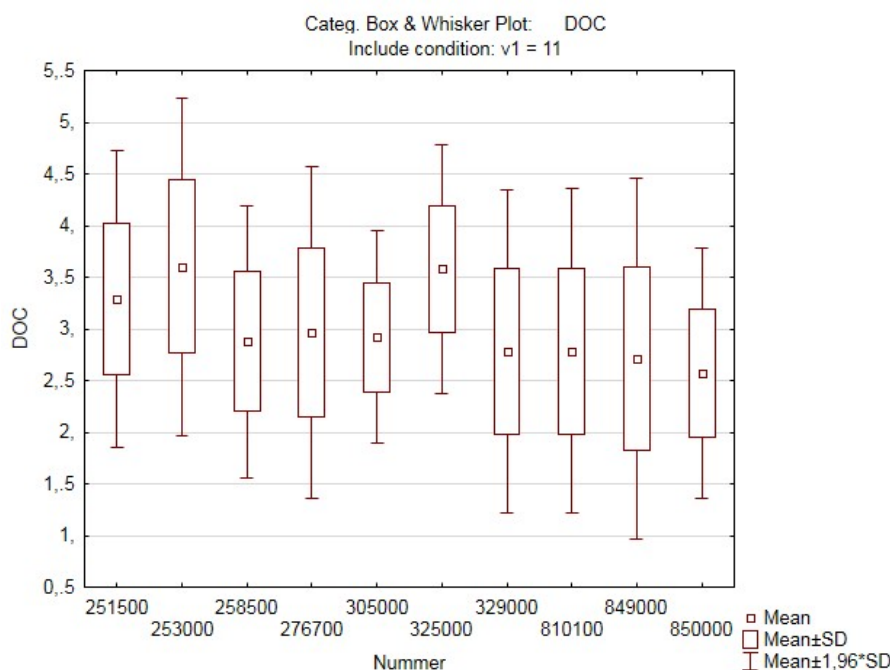
Tabel 34 : Scheffé test CZV/DOC ratios van het Maasbekken

2.c.11 Bekken van de Nete (11)

Volgens de omschrijving in kolom Z en AB bevat de serie 11 voor het Bekken van de Nete gegevens van de Grote Nete (bron in Kempisch plateau), Kleine Nete (bron: talud Kempisch plateau) , Wamp (bron: Zanden Brasschaat, Arendonk), de Laak (bron: Diestiaanheuvels) en het Albertkanaal (Maaswater, inname Lontin) en kanaal van Beverlo (maaswater < Albertkanaal).

N=334 Include condition: v1 = 11					
Nummer	DOC Means	DOC N	DOC Std.Dev.	DOC Minimum	DOC Maximum
251500	3.2862	35	0.7311	1.9178	5.1852
253000	3.6040	35	0.8337	2.1385	5.2703
258500	2.8773	47	0.6725	1.1096	5.1667
276700	2.9620	36	0.8186	1.2381	5.3000
305000	2.9195	34	0.5255	1.5833	4.1237
325000	3.5828	19	0.6147	2.8571	5.2778
329000	2.7850	11	0.7994	1.5584	4.2373
810100	2.7859	38	0.8003	1.3115	5.0000
849000	2.7149	41	0.8905	1.5962	4.7619
850000	2.5718	38	0.6170	1.3621	4.4737
All Grps	2.9817	334	0.8005	1.1096	5.3000

Tabel 35 : CZV/DOC-ratios in het Netebekken



Figuur 28 : BW plot CZV/DOC ratios voor Netebekken

De heterogene oorsprong verklaart wellicht de grote interne variantie (Fig. 10) en de grote verschillen in de r_{g10} -waarden : $1.1 < r_{g11} < 5.3$.

De Scheffé-test geeft aan dat alleen monsternamepunt 253000 door zijn relatief hoge ratio ($r_g = 3.6$) van enkele andere waarden in het bekken van de Nete afwijkt (Tabel 36).

Besluit

Berekend voor de gehele populatie (1882 waarnemingen, 64 monsterplaatsen verdeeld over 11 VHA-bekken) is de ratio CZV/DOC gelijk aan 3.00 ± 0.812 met $0.583 < CZV/DOC < 5.324$.

Enkele VHA-bekken hebben een ratio die significant ($\alpha=0.01$) afwijkt van dat algemeen gemiddelde : de Brugse Polders en het bekken van de IJzer met resp. 2.68 en 2.64 ; anderzijds het bekken van de Dender waar een hogere ratio wordt berekend (3.46).

Binnen de bekken zelf is de variantie groot. Nochtans worden voor enkele bekken, i.c. Beneden- en Boven-Schelde, bekken van de Leie en bekken van de Nete, een of meer monsternamepunten gevonden, die significant afwijken ($\alpha=0.01$) van het bekkengemiddelde r_{gn} .

Scheffe Test; Variable: DOC (COD_TOC1.sta) Marked differences are significant at $p < .01000$										
Nummer	Include condition: v1 = 11									
	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
	M=3.2862	M=3.6040	M=2.8773	M=2.9620	M=2.9195	M=3.5828	M=2.7850	M=2.7859	M=2.7149	M=2.5718
251500 {1}		0.9541	0.7281	0.9455	0.8948	0.9916	0.9212	0.5052	0.2654	0.0538
253000 {2}	0.9541		0.0257	0.1539	0.1042	1.0000	0.3365	0.0098	0.0018	0.0001
258500 {3}	0.7281	0.0257		1.0000	1.0000	0.2040	1.0000	1.0000	0.9993	0.9362
276700 {4}	0.9455	0.1539	1.0000		1.0000	0.4647	1.0000	0.9993	0.9889	0.8217
305000 {5}	0.8948	0.1042	1.0000	1.0000		0.3731	1.0000	0.9999	0.9976	0.9133
325000 {6}	0.9916	1.0000	0.2040	0.4647	0.3731		0.5279	0.1061	0.0411	0.0062
329000 {7}	0.9212	0.3365	1.0000	1.0000	1.0000	0.5279		1.0000	1.0000	0.9999
810100 {8}	0.5052	0.0098	1.0000	0.9993	0.9999	0.1061	1.0000		1.0000	0.9963
849000 {9}	0.2654	0.0018	0.9993	0.9889	0.9976	0.0411	1.0000	1.0000		0.9998
850000 {10}	0.0538	0.0001	0.9362	0.8217	0.9133	0.0062	0.9999	0.9963	0.9998	

Tabel 36 : Scheffé-test CZV/DOC-ratios voor Bekken Kleine Nete

BIJLAGE C : METHODES COD EUROPESE LIDSTATEN (BRON EXPERT GROUP MEETING CONCERNING URBAN WASTEWATER TREATMENT DIRECTIVE 91/271/EEC)

Country	METHODS FOR COD (Title)	NOMENCLATURE	LINK	TYPE	COMMENT	ALTERNATIVE METHODS (Title)	NOMENCLATURE	LINK	TYPE	COMMENT
SPAIN	Water quality. Determination of the chemical oxygen demand (COD). Dichromate method	UNE 77004:2002	http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0026986&PDF=Si#.VK5rhNKXGDO	Link to AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación)	Equivalent to ISO 6060:1989	Water analysis. Guidelines for the determination of Total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).	UNE-EN 1484:1998	http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0009787&PDF=Si#.VK5ldKXGDR	Link to AENOR	Equivalent to EN 1484:1997
			-					-		
ITALY	IRSA-CNR NUMERO 5130. Potassium Dichromate Method	IRSA-CNR 5130			COD-Cr(VI) method	Determination of total organic carbon		http://www.iss.it/binary/aqua/cont/TOC_14aprile2005.161254593.pdf	Link to National Institute of Health	TOC method for non-waste water using UV-persulphate
	Chemical oxygen demand (COD)	APAT-IRSA 5130	http://www.irsar.it/Docs/Capitoli/5130.pdf	Link to Water Research Institute (IRSA)	COD-Cr(VI) method					
	Method 5135. Chemical oxygen demand (COD) in aqueous matrix by cell tests.	5135 Method	http://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/manuali-lineeguida/MLG_117_14.pdf	Link to The Institute for Environmental Protection and Research (ISPRA)	COD-Cr(VI) method					
Denmark	Water analysis - Determination of the chemical oxygen demand (dichromate method)	DS 217:1991	https://webshop.dss.dk/Files/Files/Products/14916_attachmentsPV.pdf	Link to Danish Standard		A novel and quick method to avoid H ₂ O ₂ interference on COD measurement in Fenton system by Na ₂ SO ₃ reduction and O ₂ oxidation		http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24135101		Method described for using Fenton reaction for COD measurements, not specifically Danish
			-			NVOC/TOC		http://www.referece-lab.dk/media/2792874/cod-toc_rapport_2004.pdf	Link to Eurofins	5 works 3 weeks COD vs NVOC, 2.46-3.23 SD10%. Ref to similar results for Norway & Germany. Recommend 10 measurements and taking median value. Factor needs to be determined for each site
Poland	Water Quality - Determination Of The Chemical	PN ISO 6060:2006	http://infostore.sai-global.com/EMEA/Details.aspx?Produ	Link to SAI GLOBAL		Water Analysis - Guidelines For The Determination Of	PN-EN 1484:1999	http://infostore.sai-global.com/EMEA/Details.aspx?Produ	Link to SAI GLOBAL	

Bijlage C : Methodes COD Europees lidstaten (BRON EXPERT GROUP MEETING CONCERNING URBAN WASTEWATER TREATMENT DIRECTIVE 91/271/EEC)

	Oxygen Demand		ctID=408076			Total Organic Carbon (toc) And Dissolved Organic Carbon (doc)		ctID=406690		
	Water Quality - Determination Of The Chemical Oxygen Demand Index (st-cod) - Small-scale Sealed-tube Method	PN ISO 15705:2005	http://infostore.sai-global.com/EMEA/Details.aspx?ProductID=408254	Link to SAI GLOBAL		BOD	PN-EN 1899-1:2002 and PN-EN 1899-2:2002	http://infostore.sai-global.com/EMEA/results2.aspx?searchType=simple&publisher=All&keyword=%20PN-EN%201899-1%3A2002	Link to SAI GLOBAL	
			-			Water and wastes. Study of the carbon content. Determination of the total organic carbon (TOC)	PN-C- 04633-3	http://infostore.sai-global.com/EMEA/Details.aspx?ProductID=406690	Link to SAI GLOBAL	
France	Dichromate Potassium French Standard AFNOR 90-101	NF T90-101	http://www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Entreprise/REDEVANCES/GUIDE_VALIDATION_AUTOSURVEILLANCE/RIF400_01_annexe_3_REFERENCES_NORMATIVES.pdf	Link to L'Agence de l'eau Seine-Normandie (references normatives)	ISO 15705	A novel and quick method to avoid H ₂ O ₂ interference on COD measurement in Fenton system by Na ₂ SO ₃ reduction and O ₂ oxidation		http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24135101		Method described for using Fenton reaction for COD measurements, not specifically French
	Water quality - Determination of chemical oxygen demand (COD)	NF T90-101	http://www.boutique.afnor.org/norme/nf-t90-101/qualite-de-l-eau-determination-de-la-demande-chimique-en-oxygene-dco/article/778836/fa111555	Link to French Standard	COD-Cr(VI) method			-		
	SERES monitor				Similar to ISO 6060 COD-Cr(VI) method. Unclear what SERES monitor is.					
Portugal	Potassium dichromate method	ISO 6060:1989	-							
Scandinavian	Pulps (dried market pulps) AOX, COD and TOC	ISO 6060	http://www.pfi.no/Documents/Scan_test_methods/C_C	Link to Paper and Fibre research Institute	Scandinavian pulp, paper and board Testing Committee	TOC	ISO 8245	http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=	Link to ISO	

Bijlage C : Methodes COD Europees lidstaten (BRON EXPERT GROUP MEETING CONCERNING URBAN WASTEWATER TREATMENT DIRECTIVE 91/271/EEC)

	removable by washing		M M/CM 44-97.pdf		referencing ISO 6060, SS 02 81 42 (Swedish standard), SFS 5504 (Finnish standard and NS4748-2 (Norwegian standard)		29920		
	Determination of chemical oxygen demand in water - CODCr oxidation with dichromate	SS 28142	http://www.sis.se/milj%C3%B6-och-h%C3%A4lsoskydds%C3%A4kerhet/vattenkvalitet/avloppsvatten/ss-28142	Link to Swedish Standards Institute			https://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/hor_desk_17_TOC.pdf		Ways to determine DOC
	Potassium dichromate method with closed tube	SF 5504	http://www.pfi.no/Documents/Scan_test_methods/C_C_M_M/CM_44-97.pdf	Link to Paper and Fibre research Institute					
	Potassium dichromate method	NS 4748-2 replaced by ISO 6060	http://www.standa.no/no/Nettbutikk/produktkatalogen/Produktpresentation/?ProductID=146579	Link to Standards Norway					
Turkey	Potassium dichromate method					TOC	http://mimoza.marmara.edu.tr/~bilge.alpaslan/ENVE%20302/Chp1.pdf	Link to Marmara University, background information to measurements	BOD/TOC of untreated domestic wastewater 1.2-2 mg O ₂ /mg C
	Titration method with Ferrous Ammonium Sulphate		http://www.trifas.org/pdf/issue_5_1/35_42.pdf	Link to Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences	Link not working				
	Wavelet decomposition and neural networks		http://www.researchgate.net/publication/227723921_Prediction_of_Chemical_Oxygen_Demand_(COD)_Based_on_Wavelet_Decomposition_and_Neural_Networks	Link to Research gate	Prediction of Chemical Oxygen Demand (COD) Based on Wavelet Decomposition and Neural Networks				
	ANNs, ANFIS and K-means clustering techniques		http://www.researchgate.net/publication/260189455_Modelling_of_chemical_oxygen_demand_by_using_ANNs_ANFIS_and_k-	Link to Research gate	Modelling of chemical oxygen demand by using ANNs, ANFIS and k-means clustering techniques				

Bijlage C : Methodes COD Europees lidstaten (BRON EXPERT GROUP MEETING CONCERNING URBAN WASTEWATER TREATMENT DIRECTIVE 91/271/EEC)

			means clustering techniques							
Germany	TOD		http://www.lar.com/products/cod-analysis/cod-chemical-oxygen-demand.html	Link to LAR Process Analysers AG	On-line instrumentation for TOD measurements	TOC	DIN EN 1484:1997-08 ISO 8245:1999-03 EPA 415,1	http://www.lar.com/products/toc-analysis/toc.html	Link to LAR Process Analysers AG	Measurement Range: 0.1-100 mg/l, 2-400 mg/l, 5-2,000 mg/l, 100-15,000 mg/l, 100-50,000 mg/l Highest combustion temperature available (1,200 °C)
	Potassium dichromate method	ISO 15705	ftp://ftp.mn-net.com/english/Instruction_leaflets/NANOCOLOR/9850_27en.pdf	Link to MACHERY-NAGEL GmbH & Co. KG	Reference to German standard methods for the examination of water, waste water and sludge (DIN 38 409 - H41-1 and DIN ISO 15705-H45) ISO 15 705 - H45)			http://www.bmubund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/wastewater_ordinance.pdf	Link to German waste water ordinance	In reference to Appendix 1 on urban waste water, see especially Article 6 (3))
Malta	Potassium dichromate method		-					-		
Romania	Potassium dichromate method	SR ISO 6060/96	http://www.bioaliment.ugal.ro/revista/2/paper2pfit.pdf	Link to Innovative Romanian Food Biotechnology	Link not working	TOC	ISO 8245:2000	http://www.nipne.ro/rip/2013_58_1-2/0211_0219.pdf		Validation procedure for assessing TOC

BIJLAGE D : METHODES INTERNATIONAAL (BRON EXPERT GROUP MEETING CONCERNING URBAN WASTEWATER TREATMENT DIRECTIVE 91/271/EEC)

Country	METHODS FOR COD (Title)	NOMENCLATURE	LINK	TYPE	COMMENT	ALTERNATIVE METHODS (Title)	NOMENCLATURE	LINK	TYPE	COMMENT
USA	Titrimetric	EPA-NERL 410.1	https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5261/	Link to NEMI (National Environmental Methods Index)	COD, titrimetry (detection level > 50 mg/L)	TOC	USGS-NWQL (O-3100)	https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5566/	Link to NEMI (National Environmental Methods Index)	Applicable concentration range > 0.1 mg/L
		EPA-NERL 410.2	https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5262/	Link to NEMI (National Environmental Methods Index)	COD, titrimetry (detection level 5-50 mg/L)	TOC	Standard method 5310	http://standardmethods.org/store/ProductView.cfm?ProductID=409	Link to Standard Methods	
		Standar methods 5520C	https://www.nemi.gov/methods/method_summary/7613/	Link to NEMI (National Environmental Methods Index)	COD by Closed Reflux, Titration (detection level 40 mg/L)	TOC	Colorimetric TOC	http://www.ingentaconnect.com/content/wef/wefproc/2004/00002004/00000009/art00043	Link to wef (Water Environment Federation)	Close correlation between TOC and COD
		Standard method 5520D	https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5716/	Link to NEMI (National Environmental Methods Index)	COD by Closed Reflux, Colorimetric method (detection level 50 mg/L)	Electrochemical COD measurements?	Electrochemical oxidation using OH-radicals			OH-radicals have a significantly higher oxidation potential. The OH-radicals are directly related to the COD. This method offers a fast, simple, accurate and pollution-free alternative to the common dichromate method (wet chemical method).
		Standard method 5520	http://standardmethods.org/store/ProductView.cfm?ProductID=408	Link to Standard Methods			ASTM D6238	http://www.astm.org/Standards/D6238.htm	Link to ASTM INTERNATIONAL	TOD can be correlated to both COD and BOD, providing effective on-line control
		ASTM D1252B	https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4747/	Link to NEMI (National Environmental Methods Index)	COD, Micro, by Sealed Digestion and Spectrometry (Test Method B), (detection level 5-800 mg/L)	Fenton system by Na(2)SO(3) reduction and O(2) oxidation		http://wst.iwaponline.com/content/68/7/1529	A novel and quick method to avoid H2O2 interference on COD measurement in Fenton system by Na2SO3 reduction and O2 oxidation	Independent of pH in the range 2,50-11,95
		EPA-ORD/EPA-OST 410.4	https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5261/	Link to NEMI (National Environmental Methods Index)	COD in water by colorimetry					

Bijlage D : Methodes Internationaal (bron Expert Group Meeting concerning Urban Wastewater Treatment Directive 91/271/EEC)

			od_summary/9627/L	Environmental Methods Index)	(detection level 3-900 mg/L)					
Bolivia		Standard method 5520C			Closed reflux method					There is no rule or legislation
Mexico	Potassium dichromate method	NMX-AA-030-SCFI-2001	http://dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5184479	Link to Diario Oficial de la Federación (SEGOB)	Closed Reflux /Open Reflux					
		NMX-AA-030-SCFI-2001	Error! Hyperlink reference not valid.	Link to Centro Virtual de Información del agua						
Japan	Dichromate by flow injection analysis		http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267001953346	Link to Science Direct	precision: 5 mg/l					
	Potassium permanganate		http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00032718008078020#VLUz7dKXEbp	Link to Taylor Francis Online	Flow Injection Analysis Using Potassium Permanganate: An Approach for Measuring Chemical Oxygen Demand in Organic Wastes and Waters					
		JIS K 0400-20-10:1999	http://infostore.sai-global.com/EMEA/Details.aspx?ProductID=815170	Link to SAI GLOBAL	Water Quality - Determination Of The Chemical Oxygen Demand					
China	Standard dichromate method (COD Cr)	GB 11914-89, 1990	http://english.mep.gov.cn/standards_reports/standards/water_environment/method_standard2/200807/t20080710_125434.htm	Link to Ministry of environmental protection of the people's Republic of China	applicable to various kinds of water samples with COD level higher than 30mg/L. The maximum determination limit for undiluted water sample is 700mg/L					
	Permanganate method (COD Mn)	GB 11892-89, 1990) ISO 8467-1986	http://english.mep.gov.cn/standards_reports/standards/water_environment/method_standard2/200807/t20080710_125438.htm	Link to Ministry of environmental protection of the people's Republic of China	applicable to the determination of drinking water, water at drinking water source areas and surface water with determination range of 0,5-4,5 mg/l					
	Potassium dichromate	GB/T 22597-2008	http://infostore.sai-global.com/EMEA/	Link to SAI GLOBAL						

Bijlage D : Methodes Internationaal (bron Expert Group Meeting concerning Urban Wastewater Treatment Directive 91/271/EEC)

	method		Details.aspx?ProductID=1143348							
Brazil	Potassium dichromate method	Standar methods 5520C	http://www.tratam.entodeagua.com.br/r10/Biblioteca_De_talhe.aspx?codigo=401	Link to www.tratam.entodeagua.com.br	There is no rule or legislation					
Panama	Potassium dichromate method	Method 8000 (HACH DR/2400)	http://www.utp.ac.pa/sites/default/files/PCUTP-CIHH-LSA-201-2006.pdf	Link to Technological University of Panamá						
Paraguay	Potassium dichromate method	ISO (International Standartization Organization) Estándar Methods for the Examination of Water and Wastewater- APHA-AWWA-WPCF)	http://www.matus-dubarry.com/v2/index.php/resoluciones-seam/319-resolucion-22202-por-la-cual-se-establece-el-padron-de-calidad-de	Link to resolution	There is no rule or legislation					
			Error! Hyperlink reference not valid.	Link to resolution						
Cuba	Potassium dichromate method		http://ojs.uo.edu.cu/index.php/cg/article/view/1936	Link to Analytical Laboratory of the Industrial Biotechnology Center (CEBI)	Closed reflux method with spectrometric detection and volumetric > 0,71 mg/L					
Colombia	Potassium dichromate method		http://www.alcaldiaabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=18617	Link to Alcaldia de Bogota (D 1594/1984)						
			http://www.academia.edu/7697466/VALIDACION%3%93N_DE_LOS_M%C3%89TODO_DE_ANALISIS_DQO_R_EFLUJO_CERRADO_SULFATOS_Y_NITRATOS_EN_AGUAS_EN_EL_LABORATORIO_DE_ANALISIS_DQO_MICO_DE_AGUAS_RESIDUALES_DE_L	Link to document of University Pontificia Bolivariana. Bucaramanga						

Bijlage D : Methodes Internationaal (bron Expert Group Meeting concerning Urban Wastewater Treatment Directive 91/271/EEC)

			A UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA SECCIONAL BUCARAMANGA							
Chile	Reacción Digestión/ Titulación Redox FAS	NCh 2313/24 Of.97	http://www.siss.cl/577/w3-propertyvalue-3481.html	Link to Standards national Institute of Standardization. Government of Chile	28 days					
Russia		GOST R 52708-2007	http://runorm.com/product/view/2/3_1436	Link to Russian Standards and Technical regulations						
South Africa		SANS 6048 Ed.2.02 (2010)	http://infostore.sai-global.com/EMEA/Details.aspx?productID=1106423	Link to SAI GLOBAL						