

KONINKLIJK NEDERLANDS
METEOROLOGISCH INSTITUUT

Verslag V-207-VI

De concentratie van enkele chemische stoffen in
opgevangen regen en aangezogen atmosferische lucht boven Nederland,
op drie stations (1956.....1963)

door

O.A.J. Eisses

De Bilt, augustus 1968

De concentratie van enkele chemische stoffen in
opgevangen regen en aangezogen atmosferische lucht boven Nederland,
op drie stations (1956...1963)

door
O.A.J. Eisses

0. Samenvatting

Metingen van concentraties van chemische stoffen in de lucht en in de neerslag zijn vanaf 1956 verricht op een drietal Nederlandse stations (De Bilt, Witteveen en Den Helder) in het kader van een Westeuropees meetnet.

Dit verslag bevat een overzicht van de meetmethodes en de meetresultaten in het tijdvak 1956-1963, waaraan enkele globale conclusies zijn verbonden. Een uitgebreider onderzoek (Benelux, Noord-Frankrijk) zou mogelijk land/zee effecten en orografische invloeden kunnen aantonen. (Zie lit. [4_7]).

1. Inleiding

In mei 1955 kwam een 20-tal geleerden bijeen op het Meteorologisch Instituut van de Universiteit van Stockholm, Zweden. Zij bespraken de mogelijkheden van een onderzoek op het gebied van de meteorologie, oceanografie, geologie en landbouwmeteorologie en wel in het bijzonder dat, hetwelk is gericht op het aandeel van de atmosferische circulatie bij transport en redistributie van bepaalde chemische elementen. Een plan tot oprichting van een observatienetwerk in landen om de Noordatlantische Oceaan werd aanvaard. Hierbij stemde Prof. Dr. W. Bleeker voor Nederland in met een station in De Bilt, wellicht een tweede in Witteveen, terwijl er tenslotte een derde, in Den Helder, bijkwam. De chemische gegevens van het station Witteveen kunnen worden aangevuld met meteorologische gegevens van het synoptische station Eelde.

Het Westeuropees net, dat aldus tot stand kwam, sluit aan bij het in 1945 opgezette Zweedse net.

Er werd besloten, dat het Belgische "Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie" te Brussel, onder leiding van Dr. J. Bouquiaux, de chemische analyses van de Nederlandse monsters zou uitvoeren.

Dit verslag bevat een overzicht van de meetmethode en van de meetresultaten van de drie Nederlandse stations.

2. Het onderzoek

2.0 De meetmethode, de chemische analyse en de meetperiode

Een vrij opgestelde instrumentenhut, op 4 poten, bestaat uit dubbelwandige isolerende wanden, $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \text{ m}^3$, met toegangsdeur, een stevige opvangtrechter van glas met een oppervlakte van 0.0180 m^2 voor de regenvangst en een inzuigbuis voor de luchttoevoer, op een hoogte van 2 m boven het maaiveld. Scherpe punten moeten het neerstrijken van vogels tegengaan, zodat contaminaties van de steekproeven vermeden zullen worden. Bevriezing in de hut wordt vermeden door een gloeilamp en een thermostaat, afgesteld op een grenstemperatuur van $+6 \text{ }^\circ\text{C}$. De regen wordt verzameld in een fles van pyrexglas of polyethyleen.

Het bemonsteren van de aangezogen lucht geschiedt met een elektrische pomp van lage capaciteit ($30 \text{ m}^3/\text{maand}$ ongeveer) in een wasflessysteem, gewijzigd H. Cauer-model (1935) en in een zeer verdund salpeterzuur met waterstofperoxyde als wasmiddel. Het doorgepompte volume wordt met een droge gasmeter gemeten.

De opgevangen regen wordt in het laboratorium gewogen en omgerekend tot mm neerslag. De erin aangetoonde chemische stoffen worden voor de regen omgezet tot mg m^{-2} en voor de aangezogen lucht tot $\mu\text{g m}^{-3}$.

De gewichtsbepalingen in het laboratorium geschieden als volgt, voor beide soorten monsters:

- a) Een proefdeel van het monster wordt in successieve destillaties in een glazen destillatievat behandeld met een overmaat natriumhydroxyde en het mengsel van Devarda. Met behulp van een fotoelektrische colorimeter en een speciale techniek volgens Nessler wordt het ammoniakgewicht bepaald.
- b) Een ander proefdeel van het monster geeft met behulp van een pipet-elektrodevat met ongeplatiniseerde elektroden de elektrische geleidbaarheid in $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, terwijl een met glaselektroden het zuurgehalte (pH) levert. Om de hoeveelheid "vrij" zuur vast te stellen, ofwel de hoeveelheid bicarbonaat, wordt een microtitratie tot een pH-getal van 5.5 uitgevoerd met methylrood als indicator, getitreerd tot de tint van de bufferoplossing.

Deze bepalingen a) en b) moeten worden uitgevoerd met een minimaal contact van de proef met de laboratoriumatmosfeer. De resultaten van deze bepalingen worden in dit verslag niet besproken.

- c) Gewoonlijk worden de overige gewichtsbepalingen van S, Cl, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_3\text{-N}$, Na, K, Mg en Ca gedaan door evaporatie op een stoombad tot een volume van ongeveer 100 ml. Weer neemt men proefdelen hiervan om te bepalen:
- c.1 de zwavelcomponenten, geoxydeerd tot sulfaat met een speciale methode van conductometrische microtitratie met bariumtrichlooracetaat;
 - c.2 de chloriden, volgens dezelfde techniek, maar met zilvernitraat;
 - c.3 de natrium-, de kalium- en de calciumgewichten bepaalt men met een vlamfotometer (Beckman UD, acetyleenoxydevlam) en
 - c.4 het magnesiumgewicht met een spectrofotometer (Beckman B, colorimetrisch met thiarolgeel volgens Hunter (1950)).

Voor het luchtmonster vervallen de bepalingen van pH, van de geleidbaarheid, het bicarbonaat-ion gehalte en het $\text{NH}_3\text{-N}$ gehalte.

Sinds de inwerkingstelling van het station De Bilt (april 1956) en van de beide andere stations (juli 1957) zijn de maandcijfers op maandelijkse staten vastgelegd en nu tot en met november 1963 bekend. Een bewerking van het waarnemingsmateriaal van de stofneerslag met de regen, x_r , en van het stofgehalte in de atmosferische lucht, x_a , samen met enkele weerelementen, is verbeeld in twee overzichtstabellen en twaalf grafieken, die het verloop in de tijd aangeven.

2.1 Het bewerkte materiaal

De compositie van de regen en de atmosferische lucht, beschikbaar als maandcijfers, kan hoogstens met maandcijfers van het weer vergeleken worden. Het meest in aanmerking komen dan de regensom R (mm) en de gemiddelde 24h-temperatuur T_m ($^{\circ}\text{C}$). Zo gauw men windwaarnemingen in aanmerking wil nemen, zal men de windrichting, D, in rekening willen brengen; dit leidt tot het gebruik van windrichting-frekwenties, P_D , in % voor halfhorizon (D = 1, landwind, D = 2, zeewind) of voor kwadranten (DD = NE, SE, SW, NW), voor de eenvoudigste indeling.

Het materiaal is nu als volgt tabellarisch of grafisch in beeld gebracht:

I. Stofneerslag in regen (index r)

Tabel r 1 : Voor alle 8 stoffen het verloop over de 6 of 7 jaar lange meetreeks als zomer- en winterstofneerslag.

Fig. r 1 : De gemiddelde jaarlijkse gang voor alle 8 stoffen.

Fig. r 2, db, dh, wv : De voornaamste 4 stoffen (S, Cl, Na, Ca) per station over de gehele meetperiode, naast een drietal weerelementen, nl. de maandelijkse regensom R, de gemiddelde temperatuur T_m en de windrichtingfrequentie per land resp. zee halfhorizon p_l, p_z (= 1- p_l).

Fig. r 3, db : 2 stoffen (S, Cl) naast uitgetelde frequenties van windrichtingen op uren, dat er regen viel; voor land- en zee halfhorizon en voor 4 kwadranten $r_1 = NE, r_2 = SE, r_3 = SW, r_4 = NW$.

II. Aangezogen stof in atmosferische lucht (index a)

Tabel a 1 : Voor 7 stoffen^{x)} over de 6 of 7 jaar lange meetreeks het verloop van de concentraties als zomer- en wintermaanden.

Fig. a 1 : De gemiddelde jaarlijkse gang voor 7 stoffen.

Fig. a 2, db, dh, wv : De 4 stoffen (S, Cl, Na, Ca) op 3 stations naast R, T_m en p_d, p_z .

Fig. a 3, db 1 : 7 stoffen in 7 klimatologische winters (dec., jan., feb.); dit zijn de hoogste maandwaarden in de reeks.

Fig. a 3, db 2, db 3 : De frequenties \overline{pw}_{dd} per windrichting-kwadrant van de weertypen volgens Pasquill/Schmidt. [2].

Het verloop van de frequenties in de figuren a 3, db 2 en db 3 moet worden vergeleken met het verloop van de stofconcentraties in a 3 db 1.

3. Bijzonderheden en conclusies

Bij nadere beschouwing van de tabellen en figuren valt vóór alles op, dat de concentraties van Na en Cl en enigermate ook van Mg in Den Helder veel groter zijn dan in de andere stations. Dit is zowel in de neerslag als in de lucht het geval; echter is dit bij de neerslag in aanzienlijk grotere mate het geval dan in de lucht. Het ligt voor de hand de grote concentraties te Den Helder in verband te brengen met zeezoutverstuiving langs de kust.

Te verwachten zou zijn, in dit verband, dat er samenhang tussen land-zeewind verhouding en de Na-Cl concentraties is te constateren in fig. r 2, dh en a 2, dh. Dit blijkt echter niet het geval te zijn, althans niet duidelijk. We moeten echter wel bedenken, dat de gehalten behalve door de windrichting (land-zeewind) ook sterk beïnvloed worden door de windsnelheid en, vóór de neerslag, door de aard van de neerslagsystemen.

x) NO_3-N wordt in lucht niet bepaald.

Aan de jaarlijkse gang grafieken fig. r 1 en a 1 valt weinig bijzonders op te merken. Alleen is er een duidelijke jaarlijkse gang ('s winters hoog, 's zomers laag) van Na en Cl in de neerslag, in alle drie stations en van S in de lucht, ook in alle drie stations.

Ten slotte valt in fig. a 3, db 1 een toename van de concentraties voor de laatste jaren (vooral 1963) te constateren. Samenhang met de weertypen lijkt niet aanwezig.

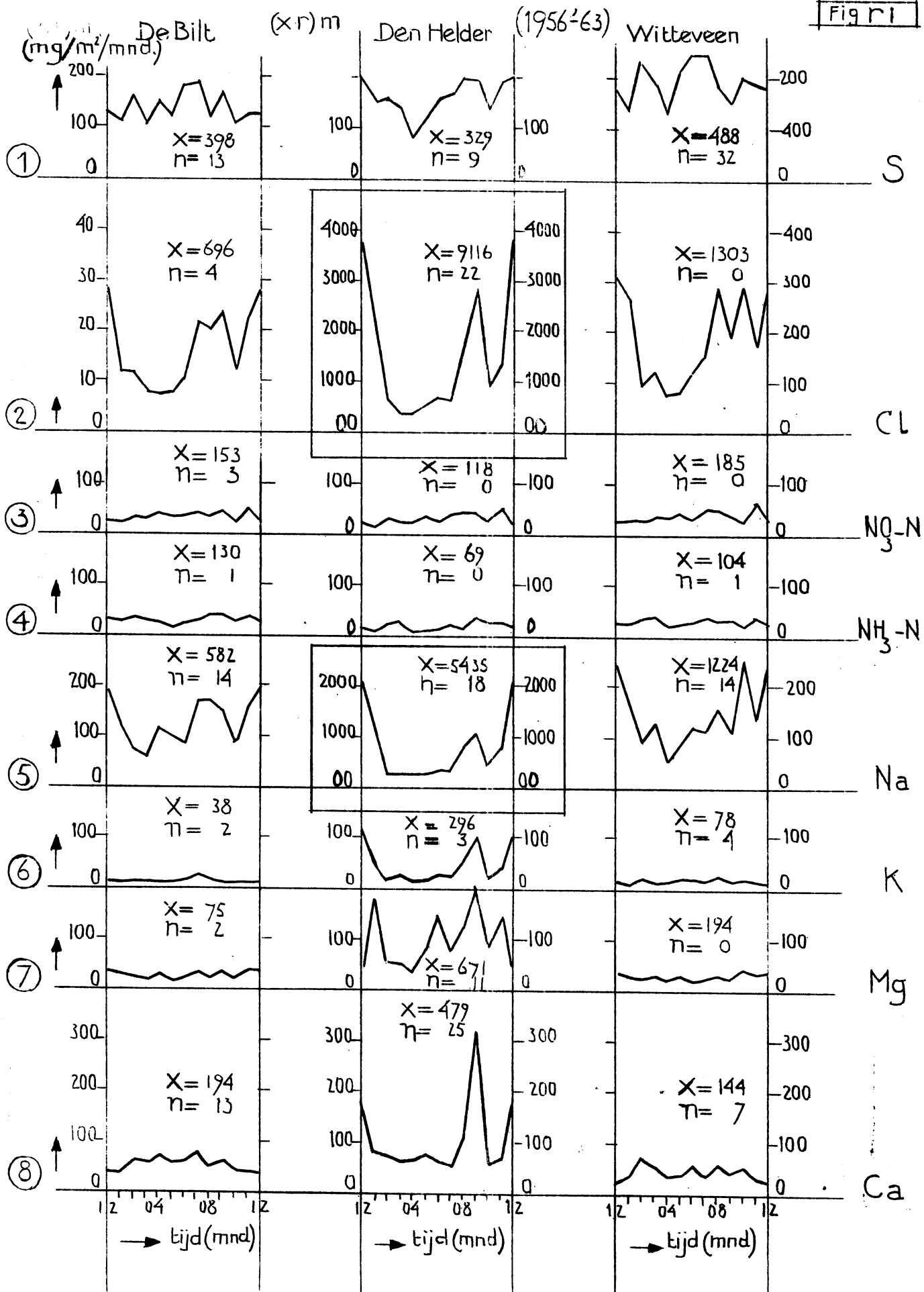
Literatuur

- [1_] Egnér, H, Eriksson, E. Current data on the chemical composition of air and precipitation. Tellus 7-134, 1955.
- [2_] Eisses, O.A.J. Schattingen van het zwaveldioxyde-niveau en de hinderduur (methode Pasquill/Schmidt) rondom de raffinaderij van de Mobil-Oil, Nederland, in het Noordzeekanaalgebied. KNMI-verslag V 194-II, De Bilt, Okt. 1966.
- [3_] Eriksson, E. Report on the second informal conference on atmospheric chemistry, held at the Meteorological Institute, University of Stockholm, May 31-June 4, 1955. Tellus 7-388, 1955.
- [4_] Stevenson, C.M. An analysis of the chemical composition of rain-water and air over the British Isles and Eire for the years 1959-1964. Q.J. Roy.Met.Soc. London, U.K. 94-(399): 035-043; 1968-01.

TABEL r 1.

Chemische stoffen in opgevangen regen (mg/m^2) of (kg/km^2);
gemiddelde waarde per seizoen; verloop in de periode (1956-04)..(1963-03)

station	seizoen	stofnummer	1	2	3	4	5	6	7	8
		stof	S	Cl	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_3\text{-N}$	Na	K	Mg	Ca
De Bilt (06260)	1956-04/09 10/03	zo	135	114	37	43	79	17	13	76
		wi	104	178	27	45	106	14	15	44
	1957-04/ 10/	zo	182	286	32	52	223	19	17	78
		wi	103	202	21	29	131	10	16	41
	1958-04/ 10/	zo	114	133	24	12	83	11	15	52
		wi	121	301	29	29	151	12	26	38
	1959-04/ 10/	zo	91	67	23	6	51	7	12	56
		wi	131	125	18	21	99	6	22	51
	1960-04/ 10/	zo	116	84	33	13	94	10	14	49
		wi	183	59	39	42	110	9	30	64
	1961-04/ 10/	zo	210	66	48	28	162	19	29	64
		wi	128	139	53	15	187	12	40	49
	1962-04/ 10/03	zo	165	135	46	22	100	18	42	78
		wi	174	300	35	35	111	12	37	43
Den Helder (06230)	1956-04/09 10/03	zo	-	-	-	-	-	-	-	-
		wi	-	-	-	-	-	-	-	-
	1957-04/ 10/	zo	202	1450	25	29	819	50	89	102
		wi	156	2785	27	24	1721	64	213	110
	1958-04/ 10/	zo	138	732	38	20	441	25	149	69
		wi	119	1991	32	24	953	39	110	57
	1959-04/ 10/	zo	86	404	18	8	172	13	41	41
		wi	190	1444	21	17	863	76	131	131
	1960-04/ 10/	zo	124	475	27	10	266	21	51	54
		wi	144	1303	24	16	521	31	125	99
	1961-04/ 10/	zo	141	602	16	8	357	27	51	101
		wi	197	1956	44	25	976	87	195	283
	1962-04/ 10/03	zo	132	818	42	19	435	24	126	62
		wi	191	1322	50	31	611	25	142	57
Witteveen (06281)	1956-04/09 10/03	zo	-	-	-	-	-	-	-	-
		wi	-	-	-	-	-	-	-	-
	1957-04/ 10/	zo	137	286	33	20	182	20	13	59
		wi	87	215	23	31	133	13	19	31
	1958-04/ 10/	zo	145	162	40	31	87	15	23	38
		wi	137	197	26	32	110	11	21	35
	1959-04/ 10/	zo	139	76	38	30	52	17	17	37
		wi	144	146	19	20	150	14	31	44
	1960-04/ 10/	zo	220	28	35	30	114	19	14	39
		wi	301	10	29	35	104	14	20	42
	1961-04/ 10/	zo	243	16	38	31	126	27	10	51
		wi	197	412	61	29	363	29	66	57
	1962-04/ 10/03	zo	256	222	53	35	139	16	36	46
		wi	167	281	51	22	91	21	29	35



X = maximum, n = minimum

In opgevangen regen

Fig r 2. db

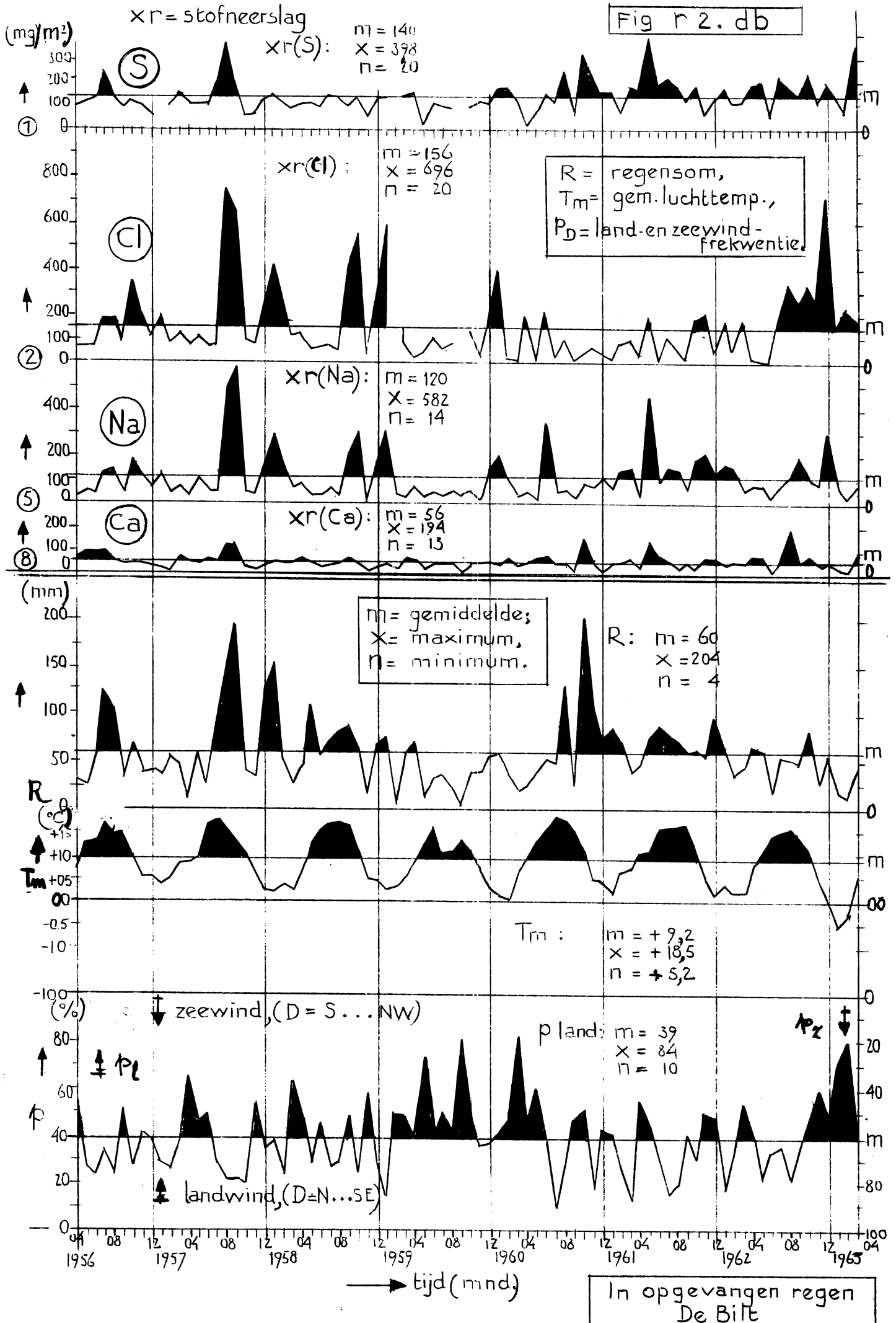
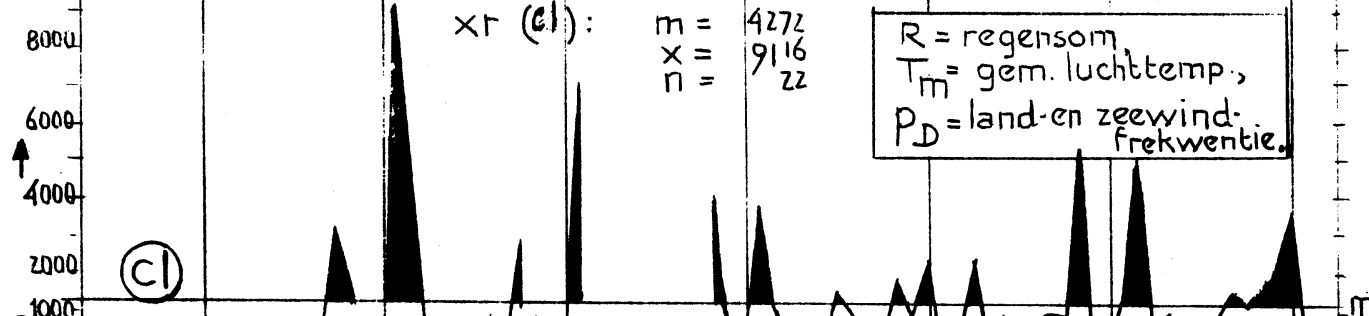
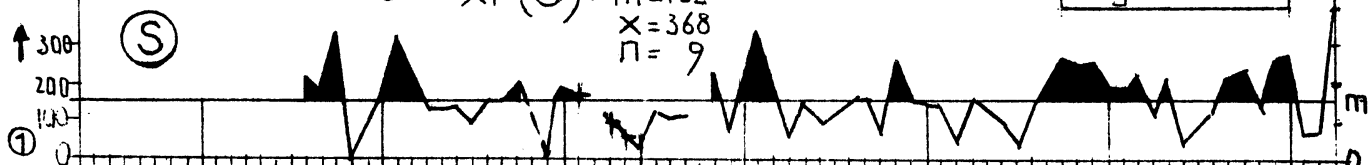


Fig. r 2. dh

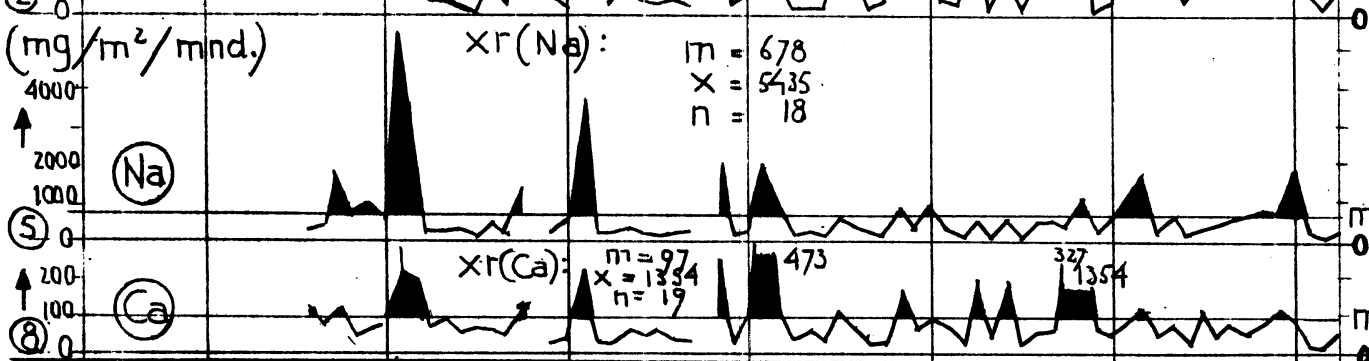
xr = stofneerslag

xr(S): m=152
x=368
n=9

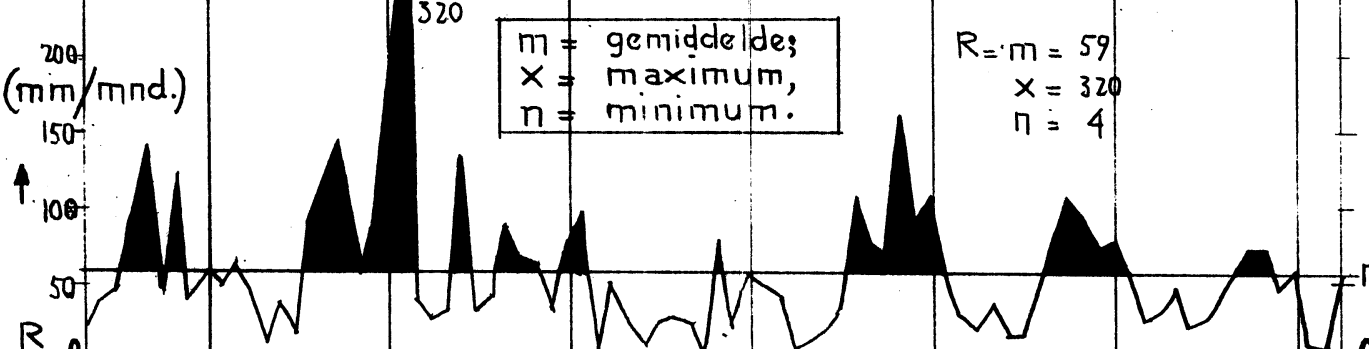


xr(Cl): m=4272
x=9116
n=22

R = regensom
T_m = gem. luchttemp.
P_D = land- en zeevindh.
frequentie.



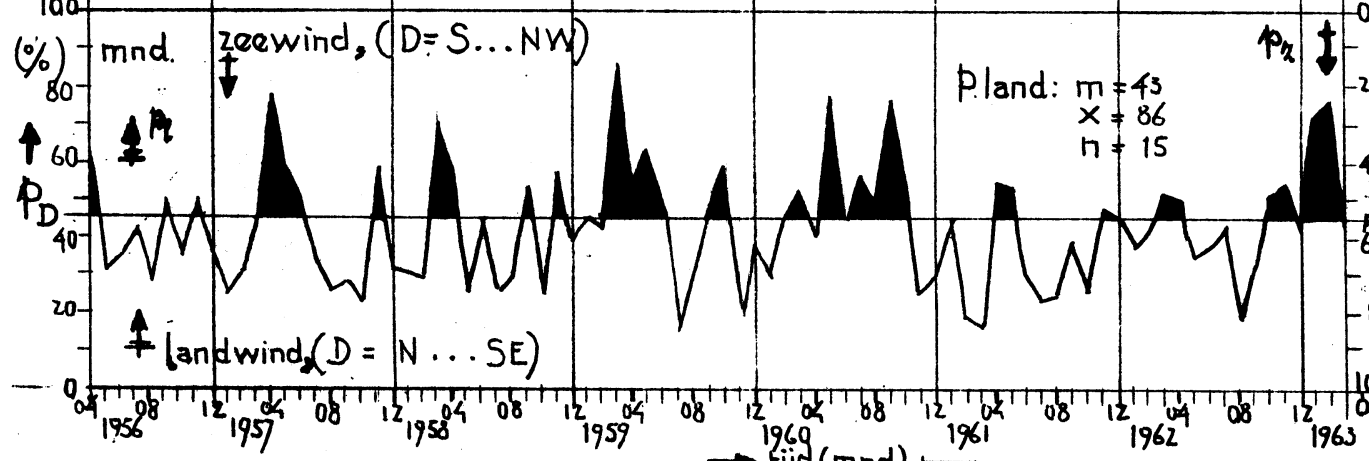
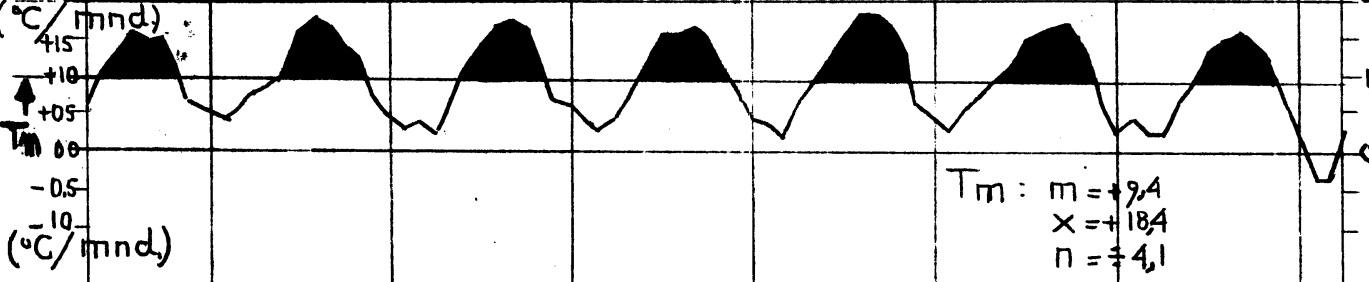
xr(Na): m=678
x=5435
n=18



xr(Ca): m=97
x=1354
n=19

m = gemiddelde;
x = maximum,
n = minimum.

R: m=59
x=320
n=4



T_m: m=9,4
x=+18,4
n=-4,1

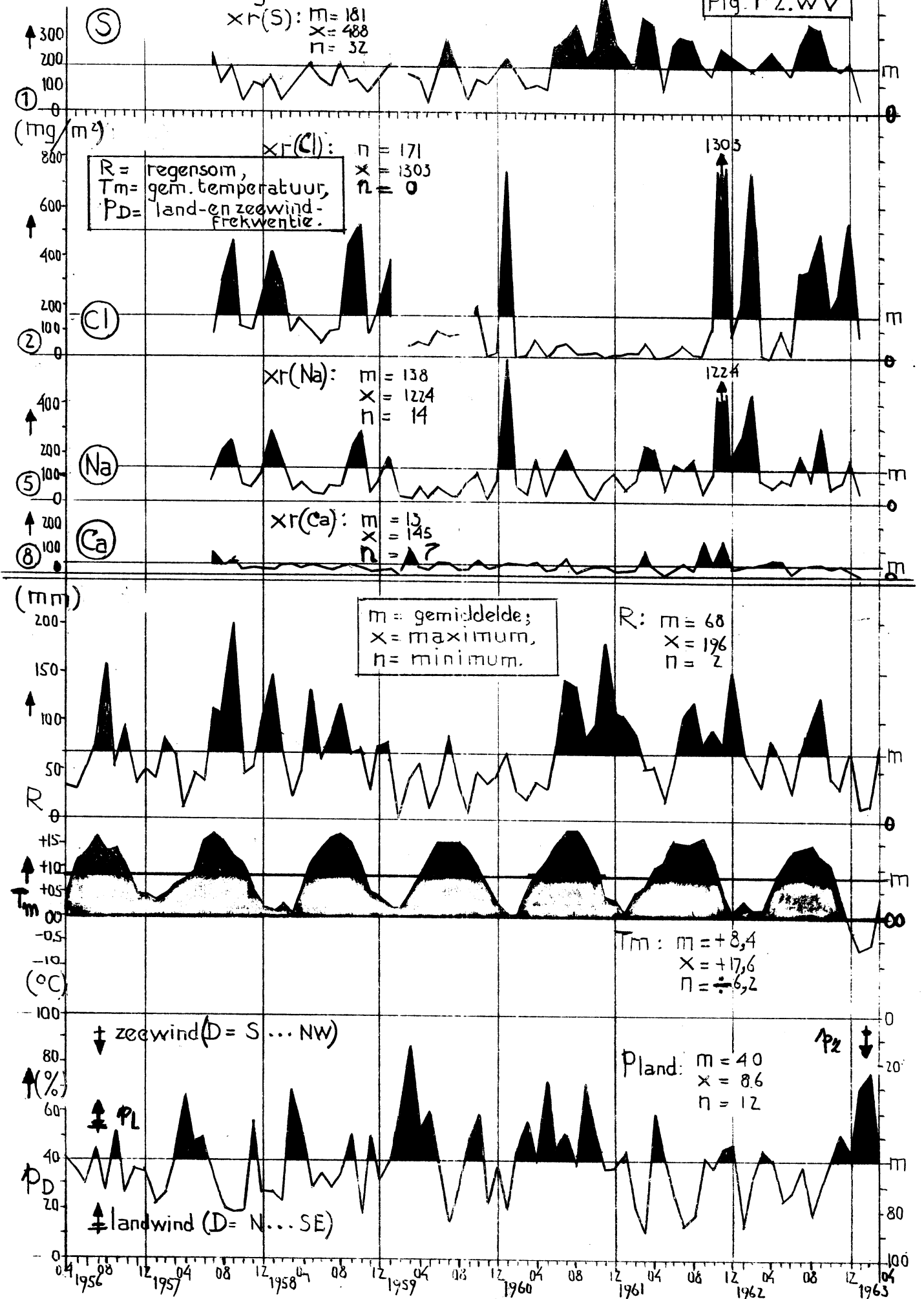


P_{land}: m=43
x=86
n=15

In opgevangen regen
Den Helder

Xr = stofneerslag

Fig. 2. WV



In opgevangen regen Witteyeen

tijd (mnd)

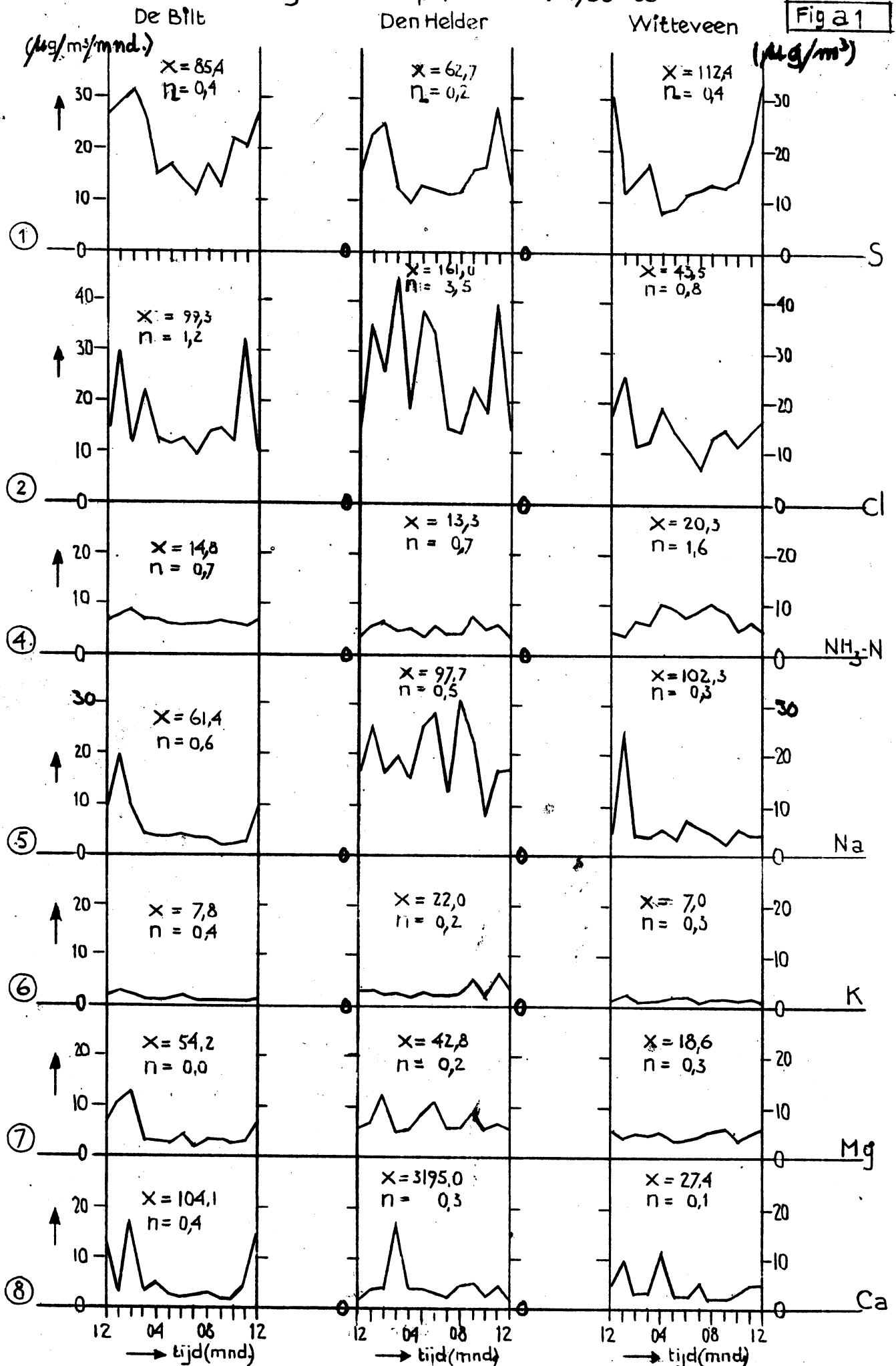
TABEL a 1.

Chemische stoffen in aangezogen atmosferische lucht ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of (kg/km^3);
gemiddelde waarde per seizoen; verloop in de periode (1956-04) .. (1963-03)

station	stofnummer		1	2	4	5	6	7	8
	seizoen	stof	S	Cl	$\text{NH}_3\text{-N}$	Na	K	Mg	Ca
De Bilt (06260)	1956-04/09 10/03	zo	11.4	9.5	7.7	3.1	0.7	1.0	2.8
		wi	20.3	12.7	5.3	1.6	0.7	1.6	1.9
	1957-04/ 10/	zo	16.8	16.4	6.6	2.0	0.7	1.8	1.2
		wi	23.6	10.2	5.6	4.5	1.0	3.3	1.4
	1958-04/ 10/	zo	16.9	11.9	5.9	3.0	0.8	1.1	1.4
		wi	20.0	13.4	6.0	1.8	0.7	2.7	0.9
	1959-04/ 10/	zo	14.6	9.9	4.7	2.2	0.8	1.5	1.6
		wi	24.5	7.7	6.6	2.3	0.9	3.0	1.5
	1960-04/ 10/	zo	22.9	18.0	5.2	6.7	1.3	5.9	2.1
		wi	12.5	34.2	6.1	6.6	1.2	4.3	3.9
	1961-04/ 10/	zo	14.2	14.4	4.9	4.9	1.2	2.1	2.1
		wi	26.3	21.0	8.8	10.7	1.7	7.1	5.6
	1962-04/ 10/03	zo	18.8	11.7	6.3	6.2	1.6	7.1	9.7
		wi	38.5	27.8	8.0	23.6	4.0	22.9	33.3
Den Helder (06230)	1956-04/09 10/03	zo	-	-	-	-	-	-	-
		wi	-	-	-	-	-	-	-
	1957-04/ 10/	zo	10.4	23.4	3.9	14.2	2.0	4.2	2.2
		wi	17.2	18.7	4.2	5.5	1.3	10.4	1.5
	1958-04/ 10/	zo	19.4	34.1	7.1	19.0	1.6	6.5	12.8
		wi	16.5	19.0	5.6	10.6	2.1	4.6	1.8
	1959-04/ 10/	zo	14.5	36.7	4.0	19.6	2.3	6.6	3.3
		wi	20.2	46.2	6.7	20.4	7.8	5.1	5.1
	1960-04/ 10/	zo	8.8	51.3	3.3	23.5	2.2	5.0	5.9
		wi	8.5	17.8	5.8	24.1	4.3	7.5	4.5
	1961-04/ 10/	zo	12.3	11.5	3.7	26.5	1.6	4.8	4.0
		wi	20.5	15.0	5.7	29.9	3.6	10.6	454.7
	1962-04/ 10/03	zo	10.6	9.4	4.2	15.0	2.9	13.4	69.6
		wi	40.5	42.7	5.8	15.6	2.6	7.4	598.5
Witteveen (06281)	1956-04/09 10/03	zo	-	-	-	-	-	-	-
		wi	-	-	-	-	-	-	-
	1957-04/ 10/	zo	9.6	12.9	3.9	5.5	1.7	3.4	0.9
		wi	20.3	18.9	4.9	9.9	1.0	5.4	2.0
	1958-04/ 10/	zo	16.1	11.6	9.0	4.1	1.5	3.8	1.7
		wi	10.5	8.5	5.7	2.9	1.0	1.9	0.7
	1959-04/ 10/	zo	14.2	19.0	5.2	7.3	1.7	6.1	11.3
		wi	22.1	14.2	3.9	3.0	1.1	4.6	1.7
	1960-04/ 10/	zo	10.3	9.9	4.9	3.3	1.2	3.0	0.8
		wi	7.4	11.7	3.6	7.3	0.8	2.7	0.8
	1961-04/ 10/	zo	9.8	9.8	10.0	5.5	1.8	3.6	1.4
		wi	12.7	16.5	7.9	22.6	2.4	5.9	10.2
	1962-04/ 10/03	zo	12.4	12.7	15.9	8.9	2.2	5.8	9.3
		wi	41.6	18.2	7.7	4.3	1.6	5.1	11.9

(X)m = Concentratiegemiddelde per maand. 1956-'63

Fig a 1



X = maximum,
n = minimum.

In aangezogen atm.-lucht

→ tijd (mnd.)

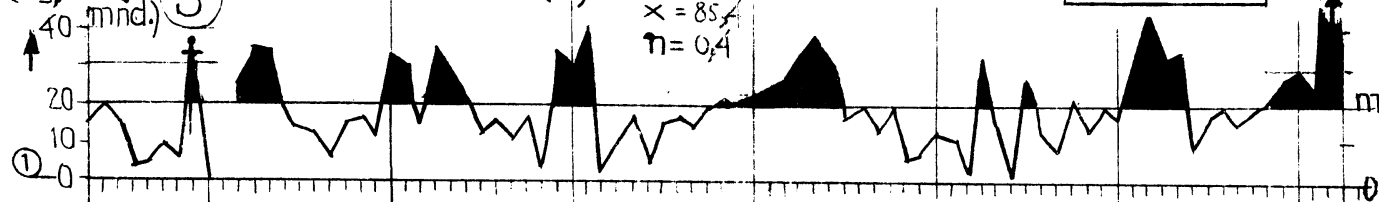
X_a $X_a = \text{stofgehalte}$

($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{mnd.}$) (S)

$X_a(S): m = 20,1$
 $x = 85,4$
 $n = 0,4$

Fig. 2. db

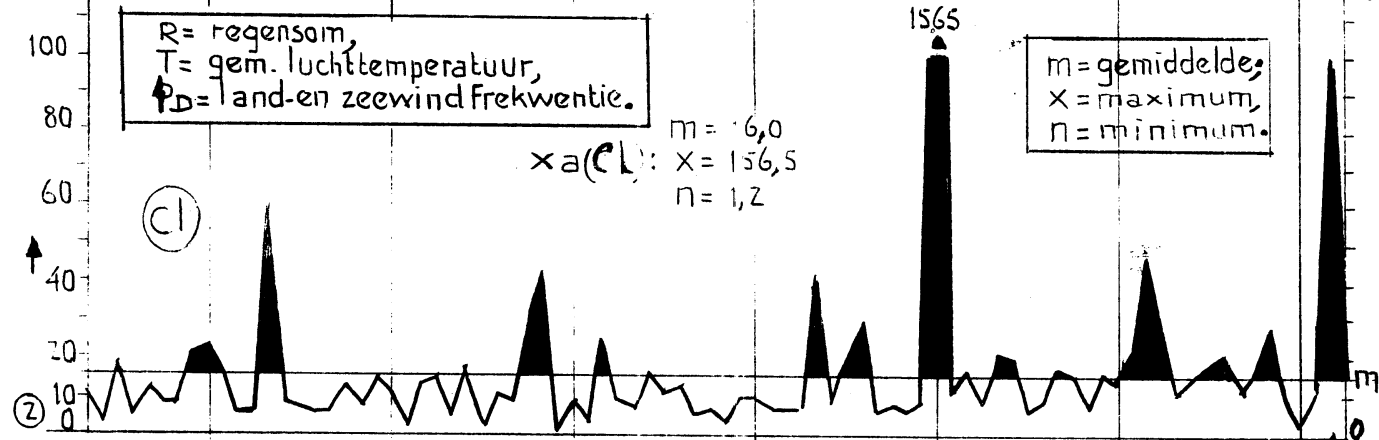
854



R = regensom,
T = gem. luchttemperatuur,
 P_D = land-en zee wind Frekwentie.

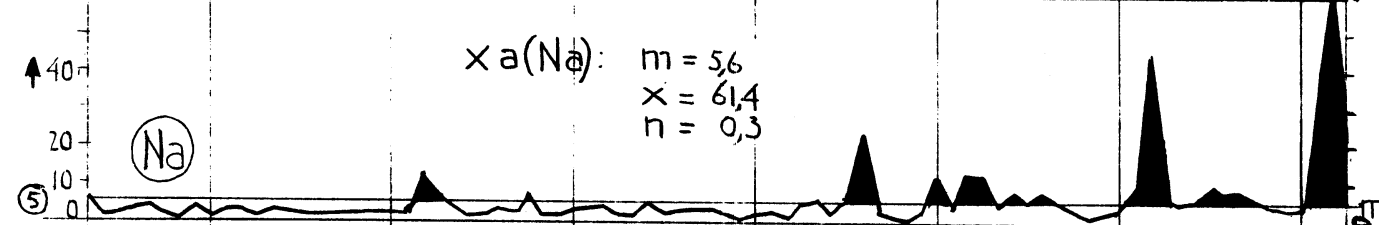
m = gemiddelde;
X = maximum,
n = minimum.

$X_a(Cl): m = 16,0$
 $x = 156,5$
 $n = 1,2$



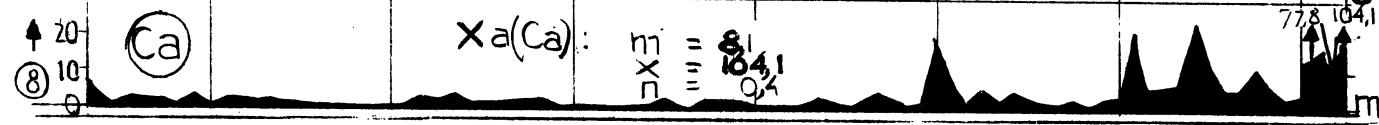
(Cl)

$X_a(Na): m = 5,6$
 $x = 61,4$
 $n = 0,3$

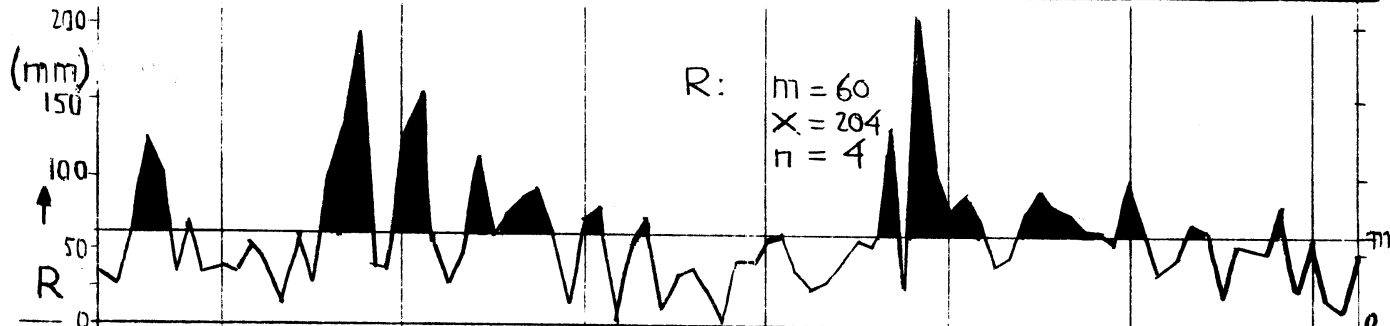


(Na)

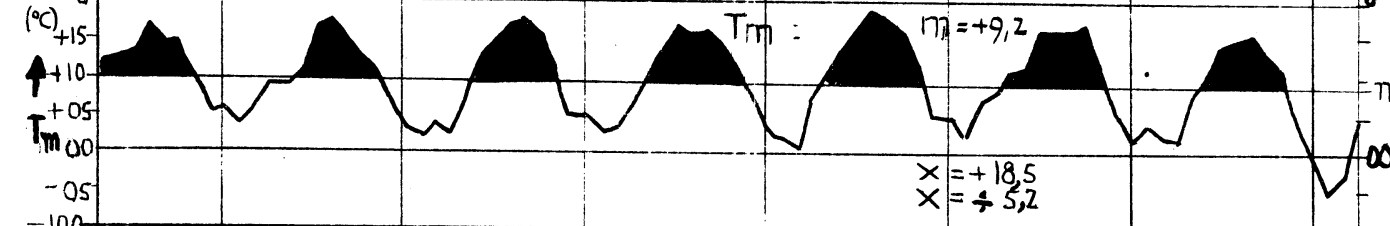
$X_a(Ca): m = 8,1$
 $x = 84,1$
 $n = 0,4$



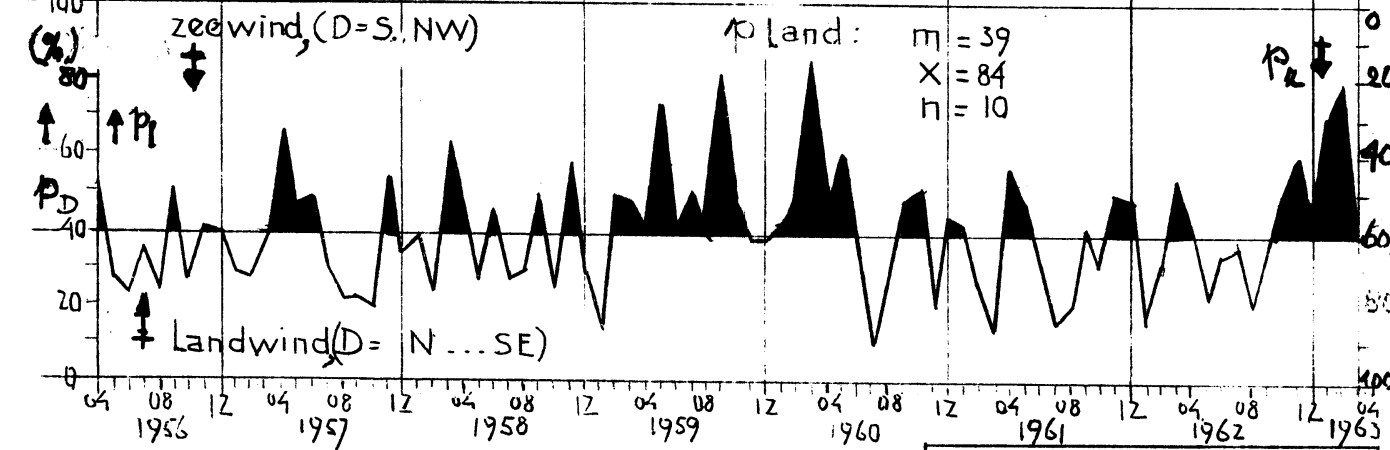
(Ca)



R: $m = 60$
 $x = 204$
 $n = 4$



$T_m: m = +9,2$
 $x = +18,5$
 $x = +5,2$

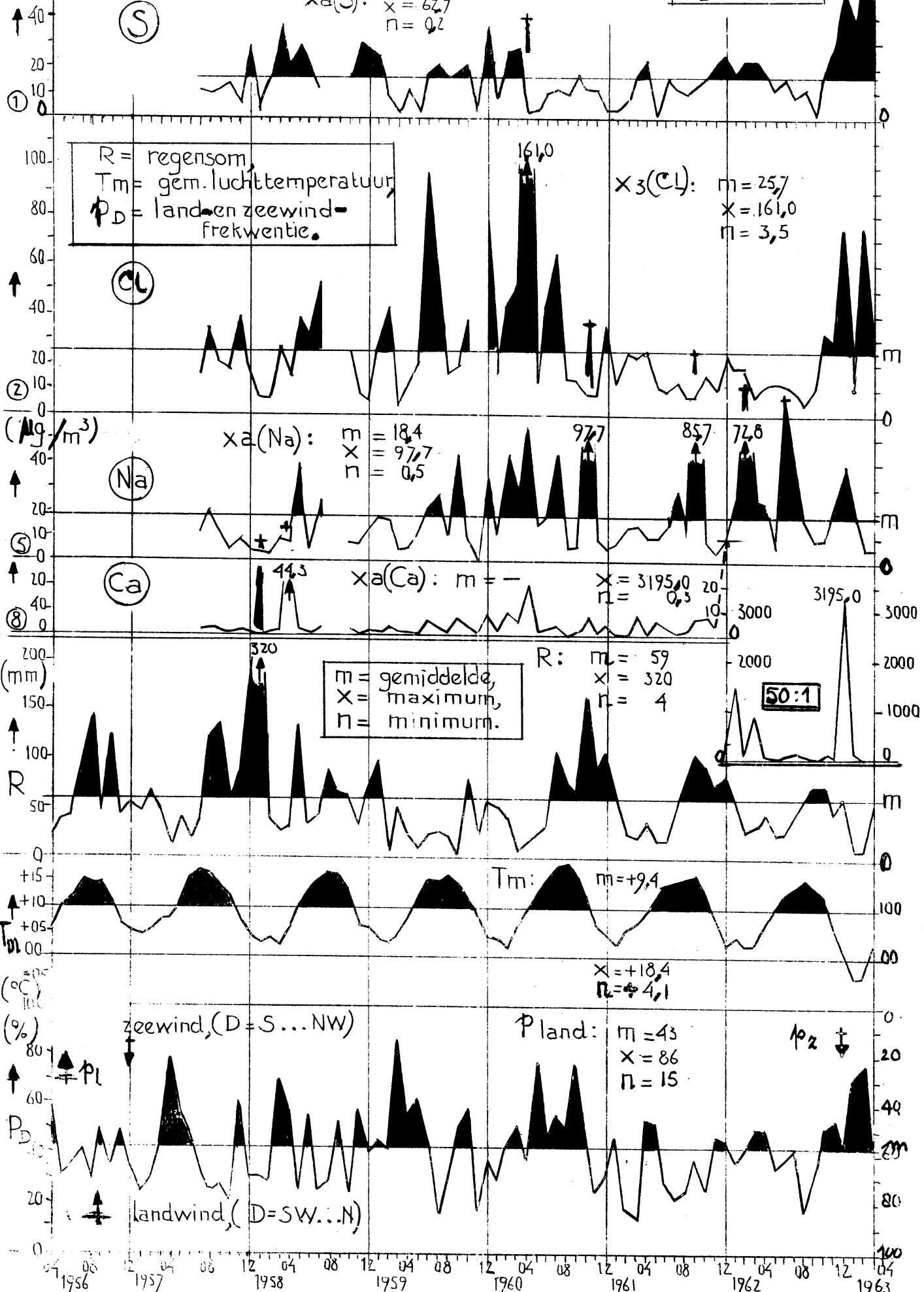


$P_{Land}: m = 39$
 $x = 84$
 $n = 10$

In Aangezogen atm. lucht
De Bilt

xa = stofgehalte

Fig 2.dh



xa(S): m=16,2
x=62,7
n=0,2

R = regensom
Tm = gem. luchttemperatuur
P = land- en zeewind-frekwentie.

x3(CL): m=25,7
x=161,0
n=3,5

xa(Na): m=18,4
x=97,7
n=0,5

xa(Ca): m=-
x=3195,0
n=0,3

m = gemiddelde,
x = maximum,
n = minimum.

R: m=59
x=320
n=4

50:1

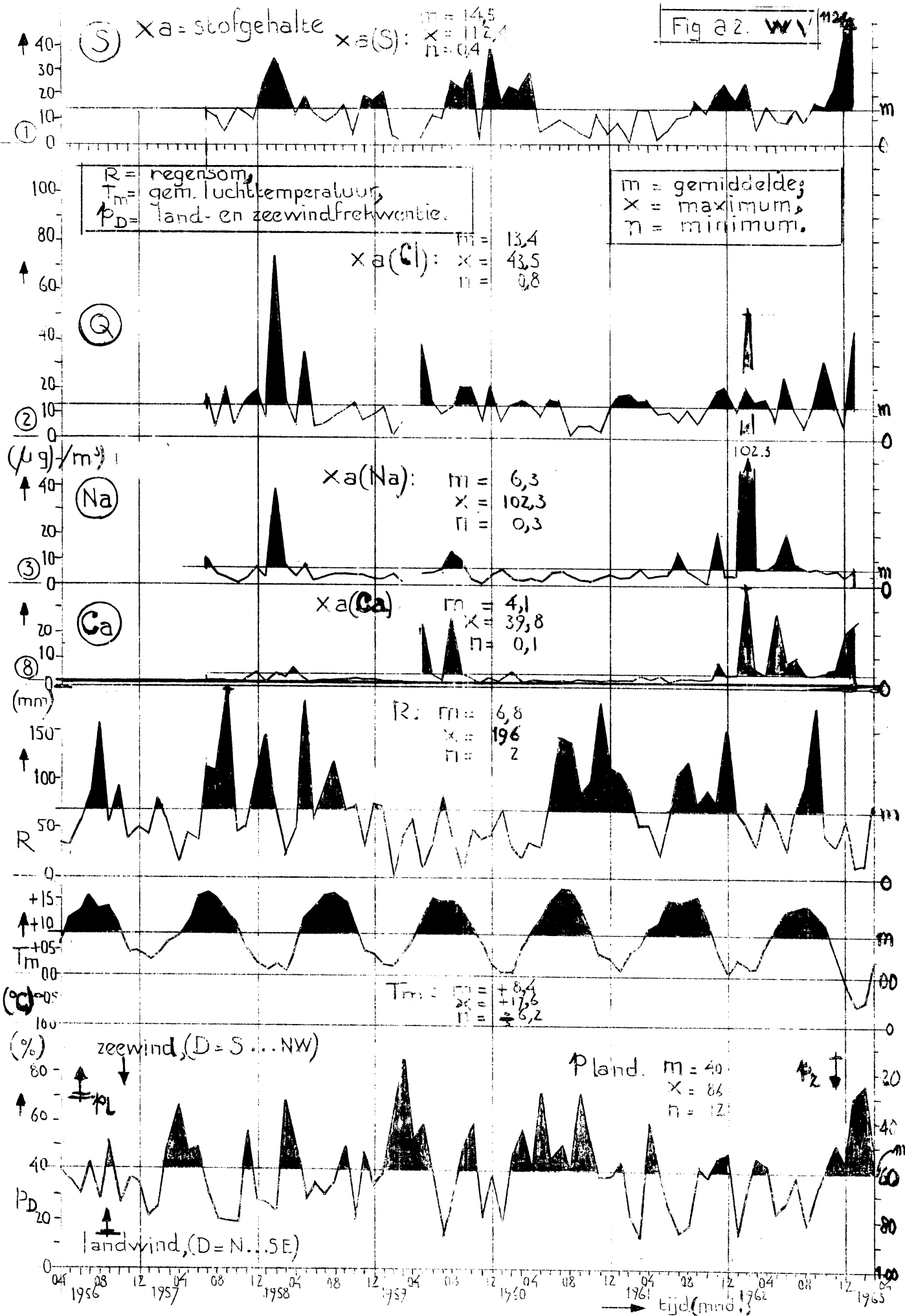
Tm: m=+9,4
x=+18,4
n=4,1

Pland: m=43
x=86
n=15

Pz

In aangezogen atm. lucht
Den Helder

Fig a 2. W.V. 112



(S) x_a = stofgehalte $x_a(S):$ $m = 14,5$
 $x = 112,4$
 $n = 0,4$

R = regensom,
 T_m = gem. luchttemperatuur,
 P_D = land- en zeewindfrequentie.

m = gemiddelde;
 x = maximum,
 n = minimum.

(Q) $x_a(C)$: $m = 13,4$
 $x = 43,5$
 $n = 0,8$

(Na) $x_a(Na)$: $m = 6,3$
 $x = 102,3$
 $n = 0,3$

(Ca) $x_a(Ca)$: $m = 4,1$
 $x = 39,8$
 $n = 0,1$

R: $m = 6,8$
 $x = 196$
 $n = 2$

T_m : $m = +8,4$
 $x = +17,6$
 $n = +8,2$

P_{land} : $m = 40$
 $x = 86$
 $n = 12$

In aangezogen atm lucht
 Witteveen

Fig 23.db.1

De Bilt

Klimatologische
wintermaanden
(1956/57 - 1962/63)

Concentratie, X_a ,
van
chemische stoffen
($\mu\text{g}/\text{m}^3$),
In aangezogen
atmosferische lucht.

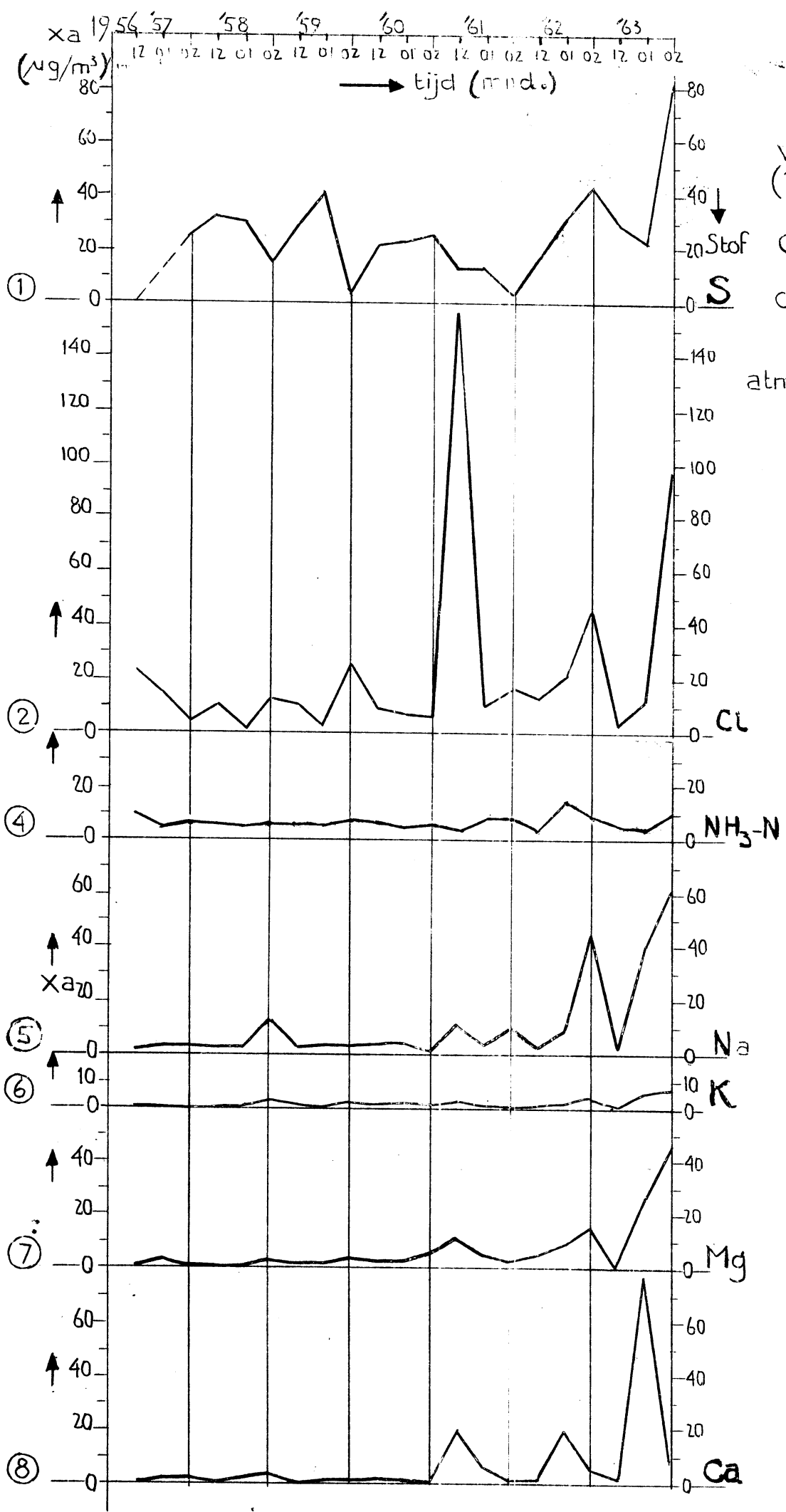
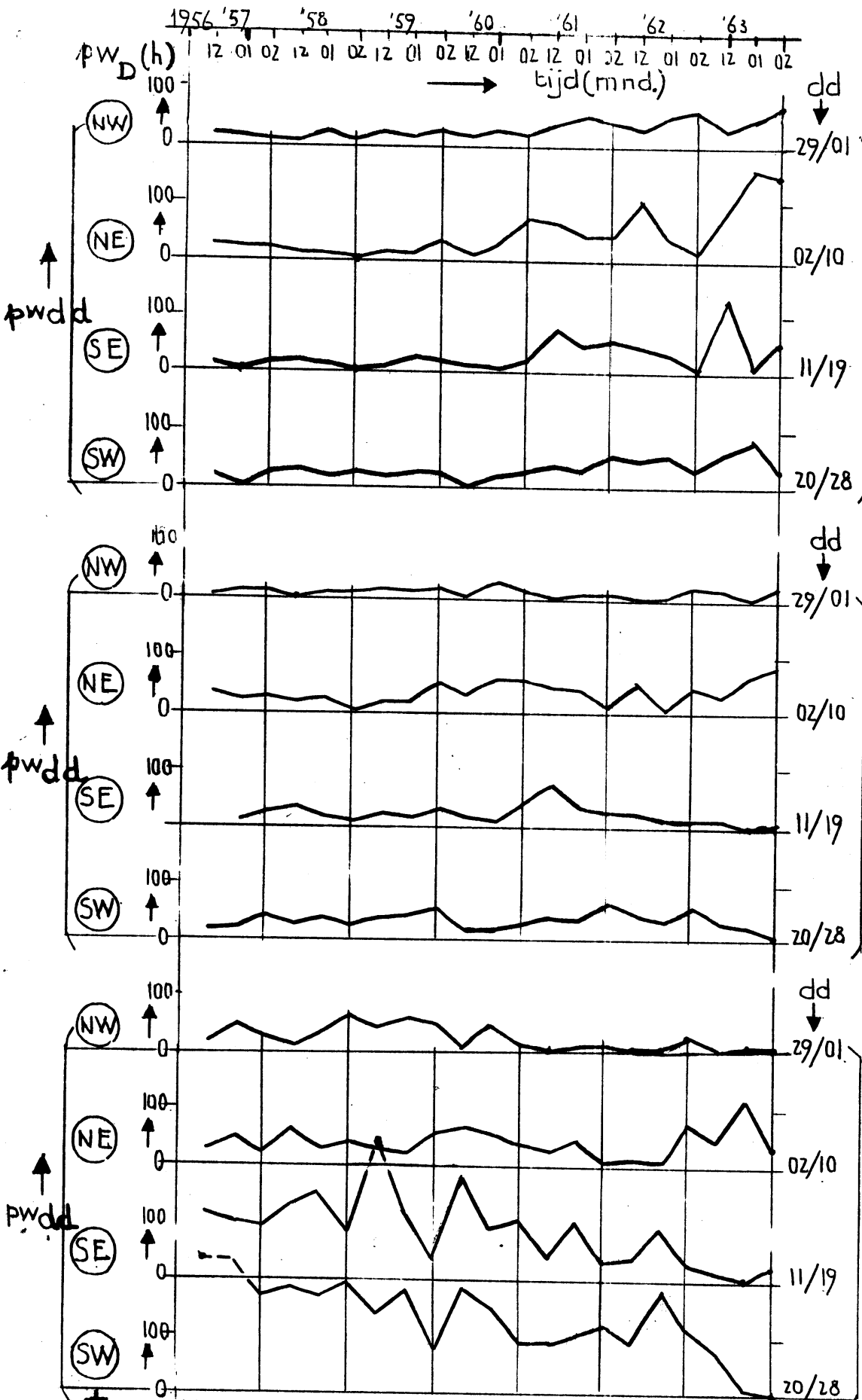


Fig. a3.db.3



De Bilt;
 Klimatologische
 wintermaanden
 (1956/57 - 1962/63);
 ↓
 frekwentie, pw_{dd} ,
 per
 kwadrant, in dd ;
 F in (h)
 per
 weertype, w ,
 volgens
 Pasquill/Schmidt;
 W | labiel
 D |
 F | stabiel
 DD

Nachtwaarnemingen, op een synoptisch uur
 (10 937 uur van totaal 16 264)