

**KONINKLIJK NEDERLANDS
METEOROLOGISCH INSTITUUT**

VERSLAGEN

V - 348

T. B. Ridder

Chemie van de neerslag.
Vergelijking van meetresultaten van
maandmonsters van eenzelfde meetveld.

De Bilt 1980

Publikatienummer: K.N.M.I. V-348 (FM)

Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut,
Fysisch Meteorologisch Onderzoek,
Postbus 201,
3730 AE De Bilt,
Nederland.

U.D.C.: 551.577.13

<u>Inhoud</u>	<u>Blz.</u>
1. Samenvatting	1
2. Inleiding	1
3. Gebruikte apparatuur	2
4. Meetresultaten van de Parelco-meter	6
5. Hoeveelheid neerslag	8
6. Berekening van gemiddelden	8
7. Vergelijking van de gemiddelde concentratie per component en per neerslagvanger	11
8. Nieuw algemeen gemiddelde	14
9. Discussie	14
10. Conclusie	15
11. Literatuur	17
12. Tabellen	18

Chemie van de neerslag.

Vergelijking van meetresultaten van eenzelfde meetveld.

1. Samenvatting.

Aan de hand van gemiddelde maandwaarden werden de meetresultaten van enkele apparaten voor het bepalen van de chemische samenstelling van de neerslag onderling vergeleken.

Door middel van niet-orthogonale variantie-analyse werd voor elke component afzonderlijk getoetst of er verschillen waren tussen meetuitkomsten bij de verschillende regenvangers. Voor alle componenten bleken er duidelijke verschillen te zijn tussen de meetresultaten van de verschillende apparaten.

2. Inleiding.

Het verzamelen van regenmonsters voor chemische analyse gaat met verscheidene moeilijkheden gepaard. Dit hangt o.m. samen met de relatief lage concentraties van de verontreinigingen in de neerslag. Een geringe extra verontreiniging kan een grote invloed hebben [1,2].

Ook in Nederland wordt het probleem van het bemonsteren van de neerslag voor het bepalen van de chemische samenstelling onderkend. In verband hiermede houdt het NNI zich thans bezig met het standaardiseren van de neerslagvanger, waardoor althans één aspect van het probleem van het bemonsteren van de neerslag wordt ondervangen.

Bij het KNMI werden enkele typen van neerslagvangers onderling vergeleken. Gedurende het tijdvak juli t/m december 1978 werden op het meetveld te De Bilt maandmonsters verzameld ter bepaling van de chemische samenstelling van de neerslag. Alle chemische bepalingen werden verricht door de Afdeling Algemene Analyse van het RIV.

In bovengenoemd tijdvak zijn gedurende langere of kortere tijd 10 open¹⁾ neerslagvangers -van enkele verschillende typen- in bedrijf geweest. De metingen met één apparaat (Rossby) werden eind 1977 gestaakt, terwijl

1) Een open of totale neerslagvanger is een neerslagvanger zonder deksel. Een natte neerslagvanger is een neerslagvanger met een (beweegbaar) deksel en is uitsluitend geopend tijdens perioden met vloeibare neerslag.

op 1 januari 1978 een viertal nieuwe neerslagvangers in gebruik werd genomen. Daarnaast werd gedurende ongeveer 15 maanden (niet altijd gelijktijdig) gemeten met twee z.g. natte ¹⁾ neerslagvangers, waarvan de meetresultaten tevens in dit onderzoek werden betrokken.

Door de vele onderbrekingen, die om verschillende redenen voorkwamen, is een onderlinge vergelijking van de meetresultaten er niet eenvoudiger op geworden. Het probleem is vergelijkbaar met een landbouwproef, waarbij door één of andere oorzaak, één of meer proefveldjes uitgevallen zijn. Door middel van niet-orthogonale variantie-analyse [3, 4] kan dan toch nog het effect van een bepaalde behandeling getoetst worden. Ook hier zal gebruik worden gemaakt van deze techniek om de resultaten van de verschillende neerslagvangers onderling te vergelijken.

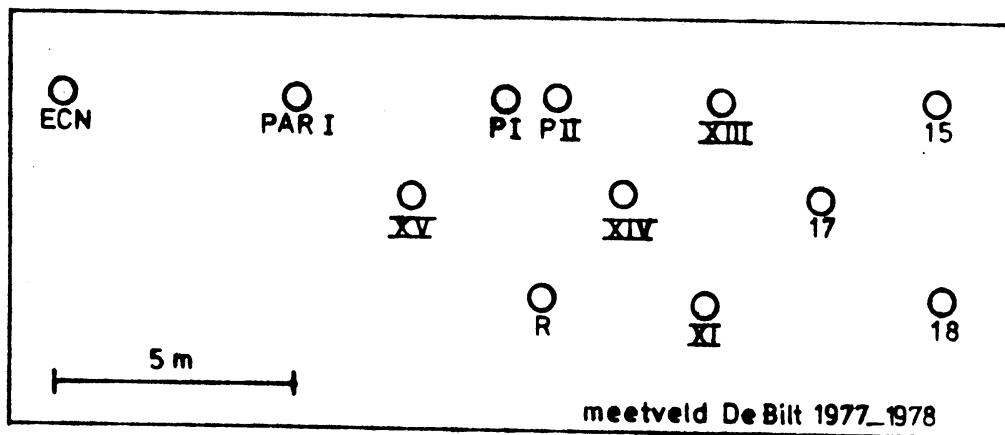


fig. 1

3. Gebruikte apparatuur.

3.1. Algemeen

Figuur 1 geeft een overzicht van het meetveld.

De gebruikte apparatuur kan in een aantal groepen worden samengevat.

- a). neerslagvangers met glazen trechters R, PI en PII.
- b). neerslagvangers met polyetheen trechters 15, 17 en 18.
- c). neerslagvangers met polyetheen trechters XI, XIII, XIV en XV.
- d). natte neerslagvangers ECN, PARI en (PARII).

e). officiële KNMI regenmeter¹⁾ (op ongeveer 50 m afstand).

Voor de maandsommen van de hoeveelheid neerslag, die met bovengenoemde apparaten werd opgevangen, wordt verwezen naar tabel 1. (blz.18) Daaruit blijkt tevens duidelijk, dat er verscheidene hiaten voorkomen in de diverse meetreeksen.

Hieronder wordt een korte omschrijving gegeven van de gebruikte apparaten.

3.2. Rosbyneerslagvanger R

De z.g. Rosbyneerslagvanger met een pyrex glazen trechter (opp. 212 cm^2) was gemonteerd op een houten hut op ongeveer 180 cm boven het maaiveld. Dit apparaat was reeds sedert 1956 in gebruik. Wegens de gebrekkige opstelling [5] werden de metingen met dit apparaat op 1 januari 1978 beëindigd.

3.3. Proefopstelling PI en PII (fig. 2).

Mede ter controle van de Rosbymeting werd vanaf oktober 1975 gemeten met twee pyrex glazen trechters PI (opp. 214 cm^2) en PII (opp. 310 cm^2), die 100 cm van elkaar op 150 cm boven het maaiveld aan eenzelfde houten paal waren gemonteerd.

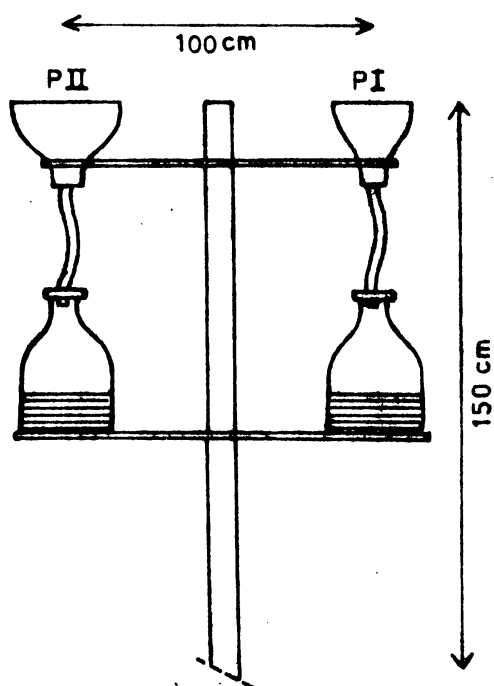


fig. 2

Deze beide neerslagvangers zijn gedurende de periode van juli 1977 t/m december 1978 onafgebroken in bedrijf geweest. Op 1 januari 1979 werden de metingen met deze apparatuur gestaakt.

Zowel bij de Rosbymeter als bij PI en PII was de trechter via een glazen buisje in de rubberstop met een plastic slangetje verbonden met een opvangfles van 3 l. In dit slangetje werd vooral bij PI en PII regelmatig algengroei en verdere vervuiling waargenomen. Doordat de Rosby opvangfles in de (donkere) hut was opgesteld kwam daarbij minder algengroei voor.

¹⁾ Met de officiële regenmeter wordt bedoeld de normale KNMI-regenmeter, die dagelijks wordt afgetapt.

3.4. Neerslagvanger 15, 17 en 18 [6].

De van de Prov. Waterstaat in Noord-Holland ontvangen neerslagvangers 15, 17 en 18 met een zwarte polyetheen trechter (opp. 400 cm^2) werden in juli 1977 in gebruik genomen. De hoogte boven het maaiveld bedroeg 180 cm. De meetresultaten van no. 17 moesten echter voor de periode tot en met december 1977 worden geschrapt wegens een defect aan de trechter, waardoor lekwater van de buitenkant van de trechter (via een rubberen beschermring) in de opvangfles kon stromen. Hierdoor bedroeg het vangstpercentage van neerslagvanger no. 17 t.o.v. de officiële regenmeter van De Bilt 112%.

In het laatste deel van de meetperiode waren de meters 15, 17 en 18 -wegens gebruik voor andere proefnemingen- enige maanden niet op het meetveld beschikbaar.

Vanaf augustus 1978 staan deze trechters eveneens op 150 cm boven het maaiveld. Er wordt verondersteld, dat dit verschil in trechterhoogte de meetresultaten niet wezenlijk beïnvloedt.

3.5. Neerslagvangers XI, XIII, XIV, XV.

De vier nieuwe neerslagvangers XI, XIII, XIV, XV (van het zelfde model als het onder 3.4. genoemde drietal, maar meteen op een hoogte van 150 cm) werden op 1 januari 1978 in gebruik genomen. No. XV is sindsdien continu in bedrijf geweest en no. XIV werd in augustus 1978 vervangen door no. III. Bij de bewerking is ervan uitgegaan, dat een dergelijke verwisseling geen merkbare invloed heeft gehad op de meetresultaten, maar achteraf lijken de SO_4 -waarden van neerslagvanger XI (zie punt 7.1.) erop te wijzen dat het materiaal van de regenmeter toch de meetresultaten kan beïnvloeden.

No. XI en XIII worden sinds september 1978 gebruikt voor het meten van sporen elementen, waardoor de overige bepalingen gedeeltelijk vervielen.

3.6. Parelcometer (opp. 301 cm² op 150 cm, fig. 3).

In december 1976 werd een z.g. natte neerslagvanger met een beweegbaar deksel (Parelcometer van Fins fabrikaat) in gebruik genomen.

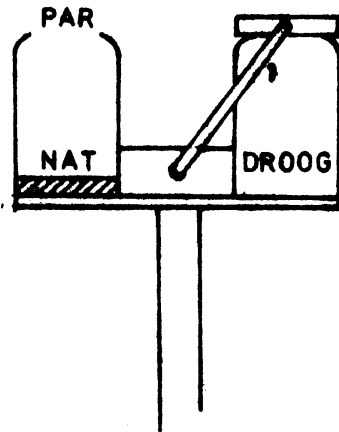


fig. 3

De opdracht voor deze beweging wordt gegeven door een regendetector. Uitsluitend het meetvat voor natte depositie werd voor dit onderzoek gebruikt.

De meetreeks werd incidenteel onderbroken doordat het apparaat defect raakte. Storingen traden nu en dan op bij de veerdrukinstelling, de eindschakelaars en de slipkoppeling, terwijl ook de elektronische beveiliging aanvankelijk te wensen overliet.

3.7. ECN-neerslagvanger (opp. 398 cm² op 180 cm, fig. 4).

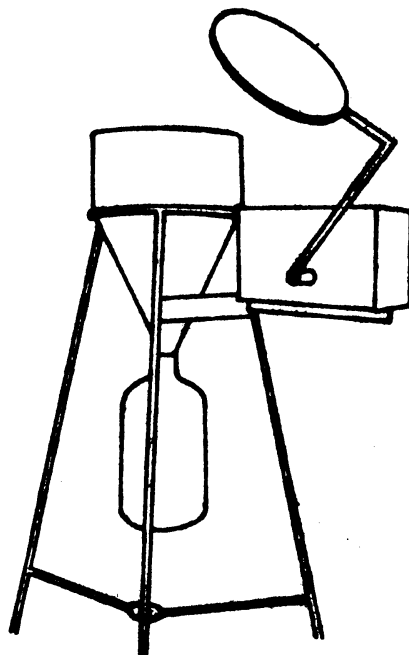


fig. 4

In augustus 1977 werd een stofloze neerslagvanger van het ECN te Petten in bruikleen ontvangen.

Over het algemeen werkte dit apparaat goed.

In de winter kan echter de op het omgekeerde deksel opgevangen sneeuw in de trechter worden geworpen.

Verder bleek, dat met deze neerslagvanger relatief te veel zink werd gemeten.

Vermoedelijk werd dit veroorzaakt door de loslatende verf van het beweegbare deksel (zie

ook 7.3). In december 1978 werd dit apparaat vervangen door een nieuw type met een verbeterd deksel).

4. Meetresultaten van de Parelcometer.

Bij metingen met de Parelcometer bleek het natte meetvat in bedoelde periode gemiddeld 13% minder neerslag op te vangen dan de officiële regenmeter. Men kan ook zeggen het vangstpercentage was 87%.

Het gemiddelde vangstpercentage van de 4 neerslagvangers XI, XIII, XIV en XV bedroeg daarentegen 94%, hetgeen bij een trechterhoogte van 150 cm aanvaardbaar geacht mag worden.

Ook in Amerika [7] en Canada [8] werden de meetresultaten van de Parelcometer vergeleken met die van andere neerslagvangers. Hoewel de Parelcometer t.o.v. andere natte neerslagvangers goede resultaten boekte, was het toch opvallend, dat de Parelcometer aldaar eveneens vangstpercentages had van resp. 81 en omstreeks 85%.

In De Bilt is getracht om het vangstpercentage te verbeteren, temeer daar eventuele verdamping de concentratie kan beïnvloeden.

Aanvankelijk echter bestond het vermoeden, dat het lage vangstpercentage van de Parelco werd veroorzaakt door de gebrekkige opstelling van de detector namelijk in de regenschaduw van het deksel. Dit zou kunnen betekenen, dat veelal het begin van de regen - met meestal de hoogste concentratie - zou worden gemist en dit zou mede de oorzaak kunnen zijn van de relatief lage waarden van de met de Parelco gemeten concentraties.

Een verhoogde opstelling van de regendetector leverde echter geen beter vangstpercentage.

Vervolgens werd gekeken naar de mogelijkheid van eventuele verdamping uit een met een deksel afgesloten opvangvat. Om de metingen met het natte opvangvat niet te onderbreken werd de volgende proef genomen met het aan het natte meetvat geheel identieke "droge" meetvat. Dit vat werd voorzien van een gewogen hoeveelheid water van ongeveer 1 l en vervolgens op het meetveld geplaatst op een tafel van ongeveer 1 m hoogte. Een vlakke aluminium plaat werd als deksel met een stuk touw stevig op het meetvat bevestigd. Deze opstelling was dus ongeveer analoog met die van de natte Parelcometer. Uit deze proefopstelling bleek in de maand augustus 1978 16% van de hoeveelheid water te zijn verdampt. Blijkbaar was er via de heel smalle spleet tussen het deksel en de trechterraand toch voldoende uitwisseling met de buitenlucht mogelijk.

In verband hiermede werden om verdamping uit het natte Parelcovat tegen te gaan aan de binnenzijde van het vat drie nokken aangebracht, waarop een losse ring kan rusten. Hierop past weer een losse trechter. Deze constructie was noodzakelijk, doordat een wand van het opvangvat van boven taps toeloopt (fig. 5). Al het gebruikte materiaal is van polyetheen.

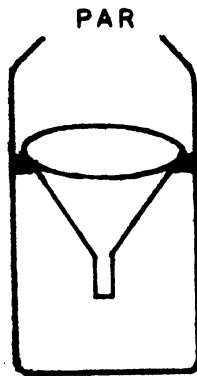


fig. 5

Begin oktober 1978 werd het van een trechter voorziene meetvat in gebruik genomen.

Het resultaat betreffende de opgevangen hoeveelheden neerslag is hieronder vermeld.

De verschillen met de officiële regenmeter zijn vanaf oktober 1978 ongeveer van dezelfde orde van grootte als die van de andere 4 chemische regenmeters.

	off. regenmeter	Parelco	Gemidd. XI/XIII/XIV/XV
1978	mm	%	%
juli	66	92	94
augustus	39	82	98
september	74	88	92
oktober	24	100	100
november	32	94	100

Helaas geraakte de Parelcometer reeds in december 1978 defect, zodat deze meetreeks tijdelijk werd onderbroken. Metingen in 1979 met het gerepareerde apparaat bevestigen echter de veronderstelling dat het lage vangstpercentage van de Parelcometer grotendeels werd veroorzaakt door verdamping¹⁾ (zie blz. 8).

1) Enkele meetwaarden Parelcometer tegen officiële regenmeter in 1979

Hoeveelheid neerslag	september	oktober	
Officiële regenmeter	28	48	mm
Parelco	28	51	mm

Als men aanneemt dat deze verdamping gedurende de gehele meetperiode heeft plaatsgevonden, betekent dat de met dit apparaat gemeten waarden van de neerslag te laag en die van de concentratie in het algemeen te hoog zijn.

In verband hiermede werd besloten om naast de gemeten reeks Parelco-waarden (PARI) een nieuwe reeks (PARII) te berekenen, waarbij met de veronderstelde verdamping werd rekening gehouden.

Uitgaande van de veronderstelling dat het vangstpercentage van de Parelco ongeveer gelijk is aan dat van de chemische regenmeters XI/XIII/XIV/XV, wordt de hoeveelheid neerslag

$$\text{PARII} = \text{gemiddelde hoeveelheid neerslag XI/XIII/XIV/XV}$$

en als consequentie hiervan wordt

$$\text{de concentratie PARII} = \frac{\text{neerslag PARI}}{\text{neerslag PARII}} \times \text{concentratie PARI.}$$

Op deze wijze is van elke maand afzonderlijk de waarde PARII berekend.

Gemiddeld over de gehele periode was de correctie voor de concentratie gelijk aan -9%.

5. Hoeveelheid neerslag.

Mede om een indruk te geven aan welke maanden en van welke neerslag-vangers gegevens beschikbaar zijn, wordt in tabel 1 een overzicht gegeven van de opgevangen hoeveelheden neerslag en daarmee ter vergelijking de hoeveelheid van de officiële regenmeter.

Hoewel er vele hiaten bestaan, blijkt hieruit duidelijk, dat de opgevangen hoeveelheden neerslag - behalve wellicht bij R en zoals gezegd bij PARI - elkaar over het algemeen niet veel ontlopen.

6. Berekening van gemiddelden.

Daar concentraties van een bepaalde component in de neerslag niet rechtstreeks kunnen worden gemiddeld werden deze eerst omgezet in deposities.

De deposities werden verkregen door de concentraties te vermenigvuldigen met de hoeveelheid neerslag in de officiële¹⁾ regenmeter. Op de zo verkregen deposities werd een variantie-analyse toegepast. Het model van de variantie-analyse ziet er als volgt uit:

$$\underline{x}_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \underline{e}_{ij}, \quad i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n.$$

$$\text{met } \sum_{i=1}^m \alpha_i = \sum_{j=1}^n \beta_j = 0.$$

Hierin is

- \underline{x}_{ij} depositie in maand i (maand 1 is juli 1977, maand 2 is augustus 1977, enz.) voor regenvanger j (regenvanger 1 is R, regenvanger 2 is PI, enz.).
- μ algemeen gemiddelde.
- α_i het effect van maand i .
- β_j het effect van regenvanger j .
- m het totale aantal maanden (in dit geval is $m = 18$).
- n het totale aantal regenvangers (in dit geval is $n = 12$).
- \underline{e}_{ij} een storingsterm met verwachting 0 en variantie σ^2 .

Voor de verwachting van de depositie in maand i voor regenvanger j geldt

$$E(\underline{x}_{ij}) = \mu + \alpha_i + \beta_j, \quad i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n.$$

Hieruit kan men afleiden

$$\mu = \frac{1}{mn} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n E(\underline{x}_{ij}),$$

$$\mu_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n E(\underline{x}_{ij}) = \mu + \alpha_i \text{ (gemiddelde voor maand } i),$$

$$\mu_{.j} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m E(\underline{x}_{ij}) = \mu + \beta_j \text{ (gemiddelde voor regenvanger } j).$$

¹⁾ Uitgaande van de veronderstelling, dat de hoeveelheden per maand vrijwel uitsluitend varieerden door de vangstcapaciteit van de diverse apparaten (en niet door verdamping) werd bij de berekeningen de hoeveelheid van de officiële regenmeter gebruikt.

Op grond van de waarnemingen kan men door middel van de kleinste kwadratenmethode schattingen $\hat{\mu}$, $\hat{\alpha}_i$ en $\hat{\beta}_j$ voor resp. μ , α_i en β_j verkrijgen. Daar er (vele) ontbrekende waarden zijn is het schema niet orthogonaal en heeft men een computer nodig om de parameterschattingen te bepalen. Bij deze studie is gebruik gemaakt van een programma van de Landbouw Hogeschool te Wageningen. Uit de schattingen voor de parameters kunnen schattingen voor $\mu_{i.}$ en $\mu_{.j}$ worden berekend volgens

$$\hat{\mu}_{i.} = \hat{\mu} + \hat{\alpha}_i ,$$

$$\hat{\mu}_{.j} = \hat{\mu} + \hat{\beta}_j .$$

Door de gemiddelde depositie te delen door de gemiddelde neerslaghoeveelheid werden gemiddelde concentraties verkregen. De gemiddelde concentraties ¹⁾ voor de verschillende regenvangers zijn per component gegeven in tabel 2. Tevens geeft deze tabel voor elke component het algemeen gemiddelde.

Bij bovengenoemde computerbewerking zijn voor de Parelcometer de waarden PARIII gebruikt, maar daarna zijn - om eventuele vergelijking mogelijk te maken - de gemiddelde PARI-waarden alsnog berekend uitgaande van de gemiddelde PARIII-waarden en wel door vermenigvuldiging met de factor 1,10.

Op de verschillen tussen de regenvangers onderling zal nader worden ingegaan in par. 7.

1) Vanaf 1 januari 1980 wordt de eenheid van concentratie $\mu\text{mol/l}$ gebruikt, in plaats van mg/l (voor omzetting $\mu\text{mol/l}$ naar mg/l zie onderstaande tabel).

H	:	1 $\mu\text{mol/l}$ =	1.10 ⁻³	mg/l	F	:	1 $\mu\text{mol/l}$ =	19.10 ⁻³	mg/l
NH ₄	:	"	= 18.10 ⁻³	"	Cl	:	"	= 35,5.10 ⁻³	"
Na	:	"	= 23.10 ⁻³	"	NO ₃	:	"	= 62.10 ⁻³	"
K	:	"	= 39.10 ⁻³	"	SO ₄	:	"	= 96.10 ⁻³	"
Ca	:	"	= 40.10 ⁻³	"					
Mg	:	"	= 24,5.10 ⁻³	"					

Omzetting $\mu\text{mol/l}$ naar mg/l

7. Vergelijking van de gemiddelde concentratie per component en per neerslagvanger.

Met behulp van een F-toets kan worden nagegaan of er voor een bepaalde component verschillen zijn tussen de regenvangers. Voor alle componenten bleek er een duidelijke evidentie te zijn voor verschillen tussen de regenvangers (onbetrouwbaarheid $\alpha = 0,01$).

De F-toets geeft alleen een uitspraak over het al of niet verschillen van de regenvangers. Door toepassing van een t-toets op de coëfficiënten β_j (geeft aan in hoeverre de depositie in regenvanger j afwijkt van het algemeen gemiddelde) verkrijgt men een nader inzicht in de aard der verschillen.

In tabel 2 is aangegeven in welke gevallen β_j significant van nul verschilde. Een * in deze tabel geeft aan dat de nulhypothese wordt verworpen bij een onbetrouwbaarheid α van 0,01; een 0 geeft aan dat de nulhypothese verworpen wordt bij $\alpha = 0,05$ maar niet bij $\alpha = 0,01$.

Zowel de F-toets als de t-toets berusten op de veronderstelling dat de storingsterm e_{ij} normaal verdeeld is. Door uitschieters verschilt de verdeling van e_{ij} sterk van een normale verdeling. In zulke gevallen werken zowel de F-toets als de t-toets behoudend. Dit houdt in dat men niet snel genoeg tot verschillen besluit. Het aantal significante waarden in tabel 2 zou daarom eigenlijk groter moeten zijn.

7.1. Neerslagvangers XI t/m 18 (groep A).

Opvallend is dat de gemiddelde waarden van elk der 7 vrijwel identieke neerslagvangers XI, XIII, XIV, XV, 15, 17 en 18 slechts in enkele gevallen significant afwijken van het algemeen gemiddelde. Deze significante waarden hoeven echter geen aanduiding te zijn voor verschillen binnen de groep. Het algemeen gemiddelde wordt immers ook bepaald door de andere regenvangers R, PI, PII, ECN en PARII. Daarnaast worden altijd wel enige significante waarden gevonden als men herhaaldelijk een bepaalde toets toepast.

Een significante afwijking heeft b.v. de SO₄-waarden van no. XI. Deze afwijking bedraagt + 7 $\mu\text{mol/l}$. Het blijkt uit de gegevens van de afzonderlijke maanden, dat deze neerslagvanger elke maand een hogere waarde had dan het gemiddelde van groep A en bijna steeds de hoogste waarde (tabel 3). Het is niet duidelijk, wat de oorzaak is van de relatief hoge SO₄-waarden van no. XI. Men zou kunnen denken, dat het aan de neerslagvanger ligt.

Vanaf augustus 1978 wordt dit apparaat gebruikt voor het meten van zware metalen en zijn er dan ook geen verdere SO_4 -bepalingen meer mee verricht.

7.2. Neerslagvangers R, PI en PII (groep B).

Opvallend is het grote aantal significante afwijkingen in vergelijking met de vorige groep. De belangrijkste worden hieronder kort besproken:

a). NH_4 -waarden.

De glazen trechters PI en PII wijken in negatieve zin sterk af van het algemeen gemiddelde. Zoals reeds eerder gezegd (zie 3.3) werd in deze meters herhaaldelijk algengroei geconstateerd (vooral in de slang tussen trechter en opvangfles). Volgens "Biology of the algae" van F.E. Round voeden algen zich o.m. met NO_3 en NH_4 met een zekere voorkeur voor NH_4 . Hiermede zou dan de negatieve afwijking kunnen worden verklaard. Regenvanger R wijkt iets minder af van het gemiddelde. Vermoedelijk komt dit door minder algengroei in de donkere hut, waarin de opvangfles wordt bewaard.

In de zomermaanden is ook in het natte opvangvat van de Parelcometer nu en dan lichte algengroei waargenomen.

b). Na- en Cl-waarden.

Het valt op, dat glazen trechter R zowel bij Na als bij Cl significant afwijkt van het algemeen gemiddelde. Vooral bij Cl blijkt dit ook uit bijna elke afzonderlijke waarden van de periode juli t/m december 1977.

De oorzaak van deze positieve afwijking is niet duidelijk, temeer daar de andere van hetzelfde materiaal vervaardigde trechters PI en PII die verschijnselen niet in die mate kennen (tabel 4).

c). Ca-waarden.

Regenvangers R en PI wijken significant af van het gemiddelde. Bij R zou men kunnen denken aan ionen uitwisseling met het glas van de trechter, temeer daar H duidelijk lager is dan het gemiddelde, maar dit laatste is bij PI niet het geval. De identieke trechter PII wijkt bij Ca trouwens niet af van het gemiddelde.

Als men groep A (zie 7.1.) vergelijkt met groep B dan geeft groep B een zeer onrustig beeld. Sommige componenten liggen onder het gemiddelde, b.v. H bij no. R, terwijl H bij PI en PII boven het gemiddelde ligt. Iets dergelijks geldt ook voor NO_3 en in mindere mate ook voor SO_4 . Wat dat betreft lijken de uitkomsten van groep A (XI t/m 18) meer op elkaar en geven daardoor een meer betrouwbare indruk.

7.3. De natte regenmeters ECN en PARI (en PARI).

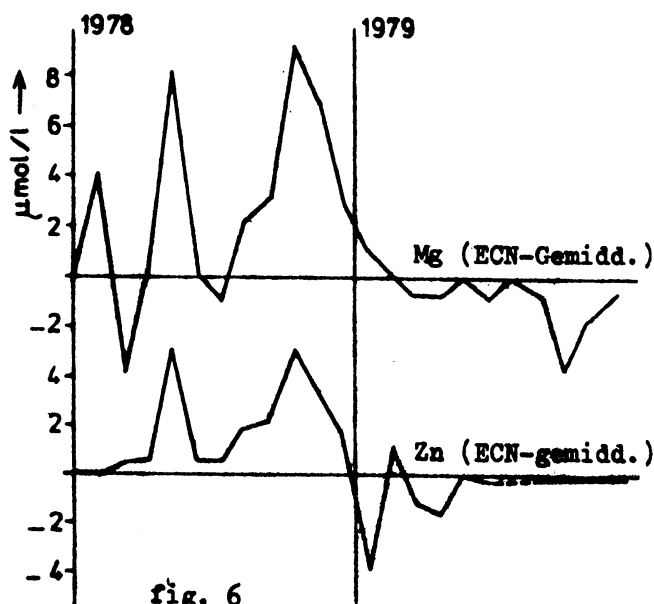
Zoals te verwachten was, wijken de waarden van de neerslagvangers ECN en PARI voor de meeste componenten negatief af van het gemiddelde. Het geldt voor ECN bij Ca, F en SO_4 en voor PARI voor alle componenten behalve H.

Bij ECN is de positieve afwijking voor Mg opvallend, daar meestal wordt verondersteld, dat Mg min of meer parallel gaat met Na (invloed van de zee).

Uit figuur 6 - waarin onder elkaar voor Mg en Zn het verschil in concentratie is aangegeven tussen ECN en een aantal open neerslagvangers - blijkt duidelijk, dat er verband bestaat tussen de Mg- en Zn-waarden. De te hoge Zn-waarden van de ECN-neerslagvanger werden reeds eerder geconstateerd [9].

De extra zinkverontreiniging¹⁾ (via de verf van het deksel?) ging vermoedelijk gepaard met een afgifte van Mg.

Na vervanging van dit apparaat in december 1978 werden de verschillen met de open neerslagvangers - zoals te verwachten was - zowel voor Zn als voor Mg negatief (zie fig. 6).



1) Mede om andere redenen werd de component Zn niet in het huidige statistische onderzoek betrokken.

fig. 6

8. Nieuw algemeen gemiddelde.

Zoals hierboven reeds werd gesteld komt groep A met de neerslagvangers XI t/m 18 als een vrij homogene groep te voorschijn. In verband hiermede werd met de uitkomsten van deze 7 neerslagvangers een nieuw algemeen gemiddelde (N.A.G.) berekend.

Tabel 5 bevat het gemiddelde van 4 neerslagvangers XI t/m XV (1) en het gemiddelde van 3 neerslagvangers 15, 17 en 18 (2) en het N.A.G. (3). De onderlinge verschillen tussen (1), (2) en (3) zijn heel gering.

Vervolgens werden de verschillen van de gemiddelde waarden van R, PI, PII, ECN, PARI en PARI berekend met betrekking tot het N.A.G., uitgedrukt in $\mu\text{mol/l}$ en % (tabel 6).

9. Discussie.

Voor wat R, PI en PII betreft, bevestigt tabel 6 hetgeen reeds in het voorgaande werd gezegd, d.w.z. betrekkelijk lage waarden voor NH_4 en hoge waarden voor Ca.

Verder zijn bij R de procentuele afwijkingen voor Na en Cl vrijwel even groot. Blijkbaar is hier sprake van een extra verontreiniging aan NaCl. De sterke verlaging van H bij R gaat gepaard met een verhoging van Ca.

Bij de natte ECN is de afwijking van Mg weer positief en van Cl 0%. De overige afwijkingen zijn allen negatief, maar over het algemeen kleiner dan bij PARI (en PARI). Alleen die bij SO_4 is van dezelfde orde van grootte.

Evenals bij R bevestigen ook bij de natte PARI de procentuele afwijkingen van Na en Cl elkaar. Maar nu wijst dit op lage waarden. Men zou hieruit de conclusie kunnen trekken, dat bijna 20% van alle NaCl in deze periode viel als droge stof. De procentuele verschillen voor K lijken (ook bij de meeste andere neerslagvangers) wat hoog. Dit komt vermoedelijk doordat de meetresultaten van deze component dicht bij de detectiegrens liggen.

Opvallend is het betrekkelijk grote verschil voor NH_4 . Dit kan, zoals gezegd, verband houden met het feit, dat in het Parelcomeetvat nu en dan algengroei werd geconstateerd.

Ook Ca en Mg zijn beide aanzienlijk verlaagd. Wat de anionen betreft is er ook een verlaging van 15-20%.

10. Conclusie.

Het verschil in meetresultaten tussen de identieke neerslagvangers XI, XIII, XIV, XV en 15, 17 en 18 is gemiddeld over het algemeen zeer gering.

De glazen neerslagvangers PI, PII en vooral R tonen duidelijk afwijkingen.

De voor verdamping gecorrigeerde waarden van de Parelcometer wijzen in deze meetperiode erop, dat dit apparaat 10-30% minder aan verontreinigde stoffen opvangt dan open neerslagvangers.

Ongecorrigeerd voor verdamping zou dit zijn 5-20%.

Dankbetuiging.

Dank wordt betuigd aan de heer P.J.M. van der Veer, die een groot gedeelte van het bemonsteren van de neerslag heeft verzorgd, aan Drs. H.F.R. Reijnders, Hoofd van de Afdeling Algemene Analyse bij het R.I.V., aan de heer G.N. van den Hooff van het R.I.V., die het meetvat van de Parelcometer ombouwde en aan Dr.Ir. Tj. A. Buishand, die het statistische gedeelte van het verslag voor zijn rekening nam.

Referenties

1. J.N. Galloway,
G.E. Likens
The collection of precipitation for chemical analysis.
Tellus, 30, 1978, 71-82.
2. WMO, Genève
International operations for measurement of background atmospheric pollution.
WMO no. 491, 1978.
3. N.H. Kuiper
Variantie-analyse.
Statistica Neerlandica 6, 1952, 149-194.
4. L.C.A. Corsten
Variantie-analyse.
Landbouwk. Tijdschrift 79, 1967, 159-164.
5. T.B. Ridder
Over de chemie van de neerslag.
Vergelijking van meetresultaten.
KNMI W.R. 78-4.
6. Prov. Waterstaat
van Noord-Holland
Onderzoek regenwater in Noord-Holland, laatste kwartaal 1973 en volgende verslagen.
7. J.N. Galloway,
G.E. Likens
Calibration of Collection Procedure for the Determination of Precipitation Chemistry
Water Air Soil Poll 6, 1976, 241-258.
8. R.L. Berry,
D.M. Whelpdale,
H.A. Wiebe
An Evaluation of Collection for Precipitation Chemistry Sampling.
Paper presented at the WMO Expert Meeting on Wet and Dry Deposition, Toronto, Canada, 1975.
9. J. Slanina e.a.
Collection and analysis of rainwater.
Experimental problems and the interpretation of results.
ECN-79-102.

	R	PI	PII	XI	XIII	XIV/III	XV	15	17	18	ECN	PARI	PARII	OFF
1977														
J	62	63	64					63		65		59	64	63
A	90	93	93					94		93	94	88	93	97
S	9	10	10					10		10	10	8	10	10
O	48	53	53					54		56	53	48	54	54
N	156	168	168							168	166	152	168	172
D	39	48	46					46				37	46	50
1978														
J		61	62	61	61	59	60	62		61	63	55	60	65
F		24	25	23	23	23	23				26			25
M		76	75	78	74	73	74		73		63	66	74	81
A		39	39	38	38	37	38	38	38	39	38	35	38	40
M		23	23	22	22	21	21	22	22	22	23	17	22	23
J		65	65	64	63	62	63	64	64	64	65			68
J		67	67	61	61	61	63	63	64	63	66	61	62	66
A		40	40	38	39		38	38	39	39	41	32	38	39
S		71	72			68	68	68	69	69	73	65	68	74
O		25	25			24	24	25	25	24	25	24	24	24
N		33	34	32	33	32	32	32	32	32	36	30	30	32
D		104	106	106	104	102	102	102	102	102	102			108

TABEL 1

Neerslaghoeveelheden (in mm) per neerslagvanger in het tijdvak juli 1977 t/m december 1978.

Glazen neerslagvangers

R = Rossbymeter
 PI = Proefopstelling I
 PII = Proefopstelling II

Polyetheen neerslagvangers

XI t/m XV

Polyetheen neerslagvangers

15 t/m 18

Natte neerslagvangers

ECN = ECN-vanger
 PARI = PARELCO I
 PARII = PARELCO II

OFF = Officiële KNMI regenmeter

	H	NH ₄	Na	K	Ca	Mg	F	Cl	NO ₃	SO ₄		mm
R	35 ^o	89	172 [*]	6,7	35 [*]	22 ^o	3,3	190 [*]	48	75		53,5
PI	74 ^o	72 [*]	148 ^o	4,9 ^o	30 [*]	21 ^o	3,5 [*]	162	45 [*]	76		59,1
PII	83 [*]	86 ^o	138	4,6 [*]	25	20	3,2	160	52 ^o	79		59,3
XI	64	105	135	6,1	21 ^o	19	3,1	160	48	83 [*]		58,1
XIII	66	93	136	6,7	22	18	3,0	151	48	75		57,9
XIV	62	106	136	6,1	23	19	3,1	152	50	79		56,9
XV	62	100	138	5,9	22	20	3,1	156	50	77		57,4
15	53	110 [*]	140	6,7	24	19	3,0	156	49	78		58,1
17	63	108 ^o	142	6,9	22	19	3,3	156	51	78		58,0
18	58	105	136	6,7	24	20	3,1	156	51	79		58,4
ECN	60	95	130 ^o	4,9	19 [*]	21 [*]	2,5 [*]	155	47	67 [*]		59,2
PARII	53	76 [*]	113 [*]	4,1 [*]	18 [*]	14 [*]	2,4 [*]	126 [*]	43 [*]	66 [*]		57,8
Alg. Gemidd.	63	96	138	5,9	24	20	3,1	157	48	76		57,8
PARI	58	83	122	4,4	20	16	2,6	138	47	72		52,2

Gemiddelde concentratie in $\mu\text{mol/l}$,
De Bilt, juli 1977 t/m december 1978.

TABEL 2

1978	XI	XIII	XIV	XV	15	17	18
J	85	82	83	80	79	--	<u>88</u>
F	<u>156</u>	142	150	142	--	--	--
M	<u>79</u>	73	69	75	--	76	--
A	<u>110</u>	93	96	104	98	99	102
M	<u>144</u>	110	141	138	126	132	136
J	<u>75</u>	68	67	69	68	71	69
J	<u>53</u>	51	52	52	52	50	50

SO₄-waarden in $\mu\text{mol/l}$ (groep A)
Hoogste waarden per maand zijn onderstreept.

TABEL 3

	Na								Cl						
	R	PI	PII	15	18	ECN	PARII		R	PI	PII	15	18	ECN	PARII
J	57	61	57	61	<u>70</u>	--	48		<u>140</u>	79	79	79	79	--	53
A	26	22	30	22	13	<u>48</u>	17		11	23	20	23	23	<u>31</u>	14
S	350	326	335	<u>395</u>	305	240	196		<u>410</u>	395	375	370	345	282	230
O	252	<u>295</u>	235	265	217	200	157		247	<u>250</u>	240	240	240	237	180
N	<u>265</u>	230	222	--	213	217	196		<u>300</u>	270	268	--	262	282	225
D	<u>314</u>	<u>314</u>	256	283	--	--	200		<u>332</u>	295	310	310	--	--	230

Concentratie in $\mu\text{mol/l}$.

TABEL 4

Gemidd. conc. in $\mu\text{mol/l}$	H	NH ₄	Na	K	Ca	Mg	F	Cl	NO ₃	SO ₄	
XI/XIII/XIV/XV	63	101	136	6,2	22	19	3,0	154	49	78	(1)
15/17/18	58	107	138	6,8	23	19	3,1	156	50	78	(2)

wegens geringe verschillen tussen (1) en (2) werden deze samen gevoegd tot (3)

Nieuw Alg. Gem. (N.A.G.)	61	104	137	6,5	23	19	3,1	155	50	78	(3)
--------------------------	----	-----	-----	-----	----	----	-----	-----	----	----	-----

TABEL 5

		H	NH ₄	Na	K	Ca	Mg	F	Cl	NO ₃	SO ₄
R-(3)	μmol/l	-26	-15	+35	+0,2	+12	+ 3	+0,2	+35	- 2	- 3
	%	-43	-14	+26	+3	+52	+16	+6	+23	- 4	- 4
PI-(3)	μmol/l	+13	-32	+11	+1,6	+ 7	+ 2	+0,4	+ 7	- 5	- 2
	%	+21	-31	+ 8	-25	+30	+11	+13	+ 5	-10	- 3
PII-(3)	μmol/l	+22	-18	+ 1	-1,9	+ 2	+ 1	+0,1	+ 5	+ 2	+ 1
	%	+36	-17	+ 1	-29	+ 9	+ 5	+ 3	+ 3	+ 4	+ 1
ECN-(3)	μmol/l	- 1	- 9	- 7	-1,6	- 4	+ 2	-0,6	- 0	- 3	-11
	%	- 2	- 9	- 5	-25	-17	+11	-19	0	- 6	-14
PARII-(3)	μmol/l	- 8	-28	-24	-2,4	- 5	- 5	-0,7	-29	- 7	-12
	%	-13	-27	-17	-37	-22	-26	-23	-19	-14	-15
PARI-(3)	μmol/l	- 3	-21	-15	-2,1	- 3	- 3	-0,5	-17	- 3	- 6
	%	- 5	-20	-11	-32	-13	-16	-16	-11	- 6	- 8

Afwijkingen van het Nieuw Algemeen Gemiddelde.

TABEL 6