

publ. 170



Koninklijk Nederlands Meteorologisch
Instituut, De Bilt



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieuhygiëne, Bilthoven

Tijdreeksanalyse van de meetgegevens van het
Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling

G.T. Kempen, T.A. Buishand, H.F.R. Reijnders,
A.J. Frantzen en A.J. van den Eshof

- with English summary -

Gezamenlijk KNMI/RIVM project

Tijdreeksanalyse van de meetgegevens van het
Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling

G.T. Kempen*
T.A. Buishand*
H.F.R. Reijnders**
A.J. Frantzen*
A.J. van den Eshof**

juli 1986
(gecorrigeerd augustus 1989)

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het
Directoraat-Generaal voor de Milieuhygiëne, Directie Lucht (in
het kader van het KNMI project FM-167 en RIVM project nr. 218203,
opdrachtbevestiging DGMH/L 16626, d.d. 1982-12-17).

* Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut (KNMI), De Bilt

** Rijks Instituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM), Bilthoven

G.T. Kempen, T.A. Buishand, H.F.R. Reijnders, A.J. Frantzen and
A.J. van den Eshof

Time series analysis of precipitation chemistry data

Summary

In 1978 a national network of open collectors was established in The Netherlands. Samples were taken on a monthly basis. Twelve stations of this network have complete records over the 7-year period 1978-1984. The temporal variations of the monthly average concentrations and depositions for these twelve stations were described by a multiple regression model of the form:

$$y_i = a_0 + a_1 \sin\left(2\pi \frac{i}{N} + \phi\right) + b \frac{i}{N} + c f(h_i) + e_i, \quad i = 1, \dots, JN \quad (1)$$

with y_i : the average concentration (volume weighted), the natural logarithm of the average concentration or the average deposition of a particular component for the i -th month,

h_i : the average amount of precipitation for the i -th month in mm,

e_i : a disturbance term with zero mean and variance σ_e^2 ,

J : the number of years ($J = 7$),

N : the number of rainwater samples in a year ($N = 12$).

The middle terms in the right-hand side of eq. (1) represent a systematic annual cycle with amplitude a_1 and phase angle ϕ , a systematic upward (b positive) or downward (b negative) trend, and the effect of the amount of precipitation on monthly concentration or deposition, respectively. For all components a reasonable choice of $f(h_i)$ was $\sqrt{h_i}$ when depositions were considered and $1/\sqrt{h_i}$ in case of concentrations or logarithms of concentrations.

The model given by eq. (1) can be transformed into the following linear multiple regression model:

$$y_i = a_0 + \alpha_1 \sin(2\pi \frac{i}{N}) + \beta_1 \cos(2\pi \frac{i}{N}) + b i/N + c f(h_i) + e_i, \quad i = 1, \dots, JN \quad (2)$$

with

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= a_1 \cos \phi \\ \beta_1 &= a_1 \sin \phi. \end{aligned} \quad (3)$$

Estimates of the regression coefficients a_0 , α_1 , β_1 , b and c were obtained from an ordinary least-squares fit to the data. The estimates of the amplitude a_1 and the phase angle ϕ were derived from the estimates of α_1 and β_1 by inverting eq. (3). Student's t-test was used to test the significance of a trend and the effect of precipitation on monthly concentration or deposition; the significance of a systematic annual cycle was tested by means of an F-test.

Most attention was paid to concentrations and depositions of hydronium, ammonium, nitrate and sulfate, which are the main components contributing to the acidification of environment. A less detailed study was made for the components sodium, potassium, calcium, magnesium, zinc, fluoride and chloride.

The best fit to the data was found for sulfate. Both for concentrations and depositions the residual standard deviation $\hat{\sigma}_e$ was about 12% of the mean \bar{y} . Ammonium and nitrate had a relative residual standard deviation of about 20%. A rather poor fit was observed for hydronium ions for which $\hat{\sigma}_e/\bar{y}$ was about 45%. For the other components values between 20 and 60% were found for $\hat{\sigma}_e/\bar{y}$. Taking logarithms of concentrations did usually not result in a much better fit. Only for zinc the fit was markedly improved.

For many components a large part of the temporal variations in concentrations and depositions was explained by the term $f(h_i)$. Only for hydronium, sodium and chloride no effect of precipitation on concentrations was found.

With the exception of hydronium and calcium the sinusoidal term in eq. (1) gave a significant contribution to temporal variations. A strong annual cycle was observed for sodium, magnesium and chloride. For these components the estimated amplitude \hat{a}_1 was about 50 to 60% of the mean \bar{y} . The relative amplitude for nitrate, zinc and fluoride was about 30%. Other components had smaller relative amplitudes.

Besides the sinusoidal term in eq. (1) the annual variation in the amounts of precipitation h_1 also explained a part of the systematic annual variation in concentrations and depositions.

For sulfate, calcium, zinc and fluoride there was strong statistical evidence of a downward trend. Some indication of a downward trend was also found for hydronium, ammonium and nitrate. The annual decrease in concentration and deposition was about 3% of the mean \bar{y} for sulfate, ammonium and nitrate. For hydronium, calcium and fluoride the relative annual decrease ranged between 5 and 9%. The highest annual decrease, between 15 and 20%, was found for zinc.

For every component the mean annual change, b_{80} , is given that can be detected with a probability of 80% in a 5-year record of monthly bulk samples from twelve stations (two-sided test; level of significance $\alpha = 0.05$). For sulfate b_{80} is about 3% of the mean. Ammonium and nitrate have a relative detectable trend of 5 to 6%. For the other components b_{80} varies between 6 and 15%. These values of the detectable trend hold both for concentrations and depositions. The magnitude of the detectable trend strongly depends on the record length (is roughly inversely proportional with $J^{3/2}$). Further, for detecting a trend it is important to consider the annual cycle, the long-term trend and the effect of precipitation simultaneously in a multiple regression model. For most components the magnitude of the detectable trend increases strongly when regression models of the form $y_i = a_0 + b i/N + e_i$ are used.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	1
2	Theorie	2
2.1	Het regressiemodel	2
2.2	Onderzoek naar trend	3
2.3	Onderzoek naar seizoenverloop	5
2.3.1	Varianties van amplitude en fasehoek	5
2.3.2	Bepaling van de significantie van de seizoenterm via een toets op twee additionele regressoren	7
2.3.3	Bepaling van de relatieve grootte van het seizoen- verloop indien het model toegepast wordt op de natuurlijke logaritme van de concentratie	9
2.3.4	Bijdrage van het seizoenverloop in de neerslag- hoeveelheid aan het seizoenverloop in y_i	9
2.4	Minimale en maximale neerslaghoeveelheid	10
3	Resultaten en discussie	12
3.1	Inleiding	12
3.2	Resultaten voor hydronium, ammonium, nitraat en sulfaat	13
3.2.1	Inleiding	13
3.2.2	Vergelijking van modelberekeningen met gemeten waarden	13
3.2.3	Trendterm	16
3.2.4	Neerslagterm	17
3.2.5	Seizoenterm	19
3.3	Enige resultaten voor andere componenten	23
4	Conclusies	25
5	Dankwoord	27
	Literatuur	28

Appendices

A: Relatieve grootte van de trend bij de natuurlijke logaritme van de concentratie	30
B: Berekening van de varianties van de schatters van de amplitude a_1 en de fasehoek ϕ uit een Taylorontwikkeling	31
C: Relatieve grootte van de seizoenterm bij de natuurlijke logaritme van de concentratie	33
D: Minimale en maximale neerslaghoeveelheid	37
E: De invloed van het bemonsteringsinterval op de correlatiecoëfficiënten tussen de depositie (of concentratie) en de neerslaghoeveelheid	39
Tabellen en figuren	41

1 Inleiding

Al in de 19e eeuw werd in de nabijheid van industriegebieden een belangrijke verzuring van het regenwater geconstateerd. Tegenwoordig is het probleem van de zure neerslag (tezamen met de droge depositie) echter wereldomvattend.

In de jaren vijftig zijn er diverse regenwatermeetnetten in Noordwest Europa en de Verenigde Staten geïnstallete regenwater geconstateerd. Tegenwoordig is het probleem van de zure neerslag (tezamen met de droge depositie) echter wereldomvattend.

In de jaren vijftig zijn er diverse regenwatermeetnetten in Noordwest Europa en de Verenigde Staten geïnstalleerd. Het belangrijkste meetnet voor Noordwest Europa was het European Atmospheric Chemistry Network (EACN), waarvan drie meetstations in Nederland lagen. De kwaliteit van de metingen en de analyses van de diverse meetnetten liet echter vaak te wensen over (literatuuronderzoek Buijsman, 1982).

Vanaf 1978 is er in Nederland een landelijk meetnet van het KNMI en het RIVM dat gebruik maakt van zogenaamde open vangers. Zowel op het gebied van de meetmethode als de behandeling en analyse van de monsters zijn zodanige verbeteringen aangebracht, dat de meetresultaten redelijk betrouwbaar te noemen zijn (KNMI/RIVM, 1985).

In dit rapport wordt aandacht besteed aan de analyse van de tijdreeksen van de meetgegevens van de regenwatermonsters uit het KNMI/RIVM-meetnet. Hiervoor worden in het algemeen gemiddelden van concentraties en deposities over twaalf stations gebruikt. Het meetnet is fijnmazig genoeg om van een landelijk gemiddelde te spreken.

Buiten een goed functionerend meetnet is het ook van belang hoe de gegevens statistisch worden geanalyseerd. In tegenstelling tot eerdere analyses van dit soort meetgegevens, is in dit onderzoek een regressiemodel gebruikt, waarin een langjarige trend, een systematisch seizoenverloop en de neerslaghoeveelheden gezamenlijk worden beschouwd.

De theoretische aspecten van het regressiemodel worden in hoofdstuk 2 behandeld. In hoofdstuk 3 worden de analyseresultaten besproken.

2 Theorie

2.1 Het regressiemodel

De tijdreeksanalyse op de verschillende componenten is uitgevoerd met behulp van het door Buishand (1984) geformuleerde regressiemodel:

$$y_i = a_0 + a_1 \sin(2\pi i/N + \phi) + b i/N + c f(h_i) + e_i, \quad (1)$$

$$i = 1, \dots, JN$$

waarbij J het aantal jaren en N het aantal waarnemingen per jaar is. Voor de resultaten van de regressieanalyses, beschreven in hoofdstuk 3, geldt: J = 7 en N = 12, dus 84 waarnemingen.

De grootte y_i geeft de concentratie, de natuurlijke logaritme van de concentratie of de depositie in maand i aan.

De eerste term aan de rechterkant zegt iets over de hoogte van het niveau van de waarnemingen. De regressiecoëfficiënt a_0 wordt vaak het intercept genoemd.

De tweede term is een seizoenterm, die een jaarlijkse gang in y_i beschrijft met amplitude a_1 en faseverschuiving ϕ . De parameter ϕ bepaalt het tijdstip waarop de voor de neerslag gecorrigeerde waarde van y_i maximaal is.

De derde term is een trendterm, waarbij b de verwachte jaarlijkse verandering van de grootte y_i aangeeft.

De vierde term is een neerslagterm. Bij de analyse van de concentratie en de natuurlijke logaritme van de concentratie is gebruik gemaakt van de volgende functie van de neerslaghoeveelheid:

$$f(h_i) = 1/\sqrt{h_i},$$

en bij berekeningen met de deposities is gewerkt met de functie:

$$f(h_i) = \sqrt{h_i},$$

met h_i de neerslaghoeveelheid in mm voor de i-de maand.

De vijfde en laatste term is een storingsterm met verwachtingswaarde 0 en variantie σ_e^2 .

Om schattingen voor de onbekende parameters in het model te verkrijgen

verdient het aanbeveling om vergelijking (1) om te werken tot het lineaire multipele regressiemodel:

$$y_i = a_0 + \alpha_1 \sin(2\pi i/N) + \beta_1 \cos(2\pi i/N) + b i/N + c f(h_i) + e_i, \quad (2)$$

$$i = 1, \dots, JN$$

waarbij $\alpha_1 = a_1 \cos \phi$
 $\beta_1 = a_1 \sin \phi$.

Met behulp van de kleinste kwadratenmethode kunnen schattingen voor a_0 , α_1 , β_1 , b en c worden verkregen en daaruit kunnen vervolgens schattingen voor a_1 en ϕ worden afgeleid (zie verder: paragraaf 2.3.1).

2.2 Onderzoek naar trend

Om aan te kunnen geven of een trend significant is, wordt gebruik gemaakt van Student's t-toets. De toetsingsgrootte wordt gegeven door:

$$t = \frac{\hat{b}}{\hat{\sigma}_b}, \quad (3)$$

met \hat{b} : de geschatte waarde voor de regressiecoëfficiënt b
 $\hat{\sigma}_b$: de geschatte standaardafwijking van \hat{b} .

Voor een regressiemodel met alleen een trendterm, te weten $y_i = a_0 + b i/N + e_i$, geldt voor \hat{b} :

$$\hat{b} = \frac{12 \sum_{i=1}^{JN} i(y_i - \bar{y})}{J(J^2 N^2 - 1)}, \quad (4)$$

waarbij \bar{y} het gemiddelde is van alle waarden y_i .

Voor de geschatte variantie van \hat{b} in (4) geldt:

$$\hat{\sigma}_b^2 = \frac{12 N \hat{\sigma}_e^2}{J(J^2 N^2 - 1)}, \quad (5)$$

met $\hat{\sigma}_e$ de residuele standaardafwijking:

$$\hat{\sigma}_e = \left(\sum_{i=1}^{JN} \hat{e}_i^2 / (JN - 2) \right)^{\frac{1}{2}},$$

waarbij $\hat{e}_i = y_i - \hat{a} - \hat{b} i/N$ het geschatte residu voor de i -de maand is.

Wanneer $JN \gg 1$ kan (5) benaderd worden door:

$$\hat{\sigma}_b^2 = \frac{12\hat{\sigma}_e^2}{J^3 N}. \quad (6)$$

De uitdrukkingen (5) en (6) blijken bij de hier beschouwde gegevens ook goed op te gaan voor het multipele regressiemodel.

De absolute waarde van t is een maat voor de significantie van een trend. Indien tweezijdig wordt getoetst met een onbetrouwbaarheid van 5%, is een trend significant als:

$$|t| \geq 2,0.$$

In memo FM 84-42 van Buishand wordt behandeld hoe de detecteerbaarheid van trend kan worden vastgelegd. De detecteerbaarheid van trend hangt af van het aantal vrijheidsgraden en de niet-centraliteitsparameter δ . De laatste geeft de gestandaardiseerde grootte van de regressiecoëfficiënt b aan:

$$\delta = b / \sigma_b, \quad (7)$$

met σ_b de standaardafwijking van \hat{b} . Hierin kan σ_b worden vervangen door zijn geschatte waarde $\hat{\sigma}_b$.

In dit onderzoek wordt speciale aandacht besteed aan de waarde van de trend, die in 80% van de gevallen leidt tot het verwerpen van de nulhypothese $b = 0$. Bij een voldoende aantal vrijheidsgraden (minstens 30) is $b_{80} \sim \delta \hat{\sigma}_b$ met $\delta = 2,8$ à $2,9$. Uit verg. (6) volgt dat b_{80} ruwweg omgekeerd evenredig is aan $J^{1/2}$. De waarde van b_{80} wordt dus sterk bepaald door de lengte van de meetreeks.

Een trend wordt detecteerbaar genoemd als $|b| > b_{80}$. In hoofdstuk 3 wordt b_{80} gegeven voor $J = 5$ jaar.

Wanneer voor de grootte y_i in vergelijking (1) de natuurlijke logaritme

van de concentratie wordt genomen, is b de jaarlijkse verandering in de logaritme van de concentratie in plaats van de concentratie zelf. Het is echter van belang te weten wat de gevonden coëfficiënt b zegt over de trend in de concentratie zelf. In appendix A wordt hiervoor de volgende uitdrukking afgeleid:

$$\frac{E(c_{i+N})}{E(c_i)} = e^{b \cdot 1 + b}. \quad (8)$$

De regressiecoëfficiënt b geeft dus bij benadering de relatieve verandering van de verwachte concentratie in één jaar.

2.3 Onderzoek naar seizoenverloop

2.3.1 Varianties van amplitude en fasehoek

De nauwkeurigheid van de seizoenterm wordt bepaald door de varianties van de amplitude en de fasehoek. Eenvoudigheidshalve wordt hier een regressiemodel met alleen seizoentermen beschouwd:

$$y_i = a_0 + \alpha_1 \sin(2\pi i/N) + \beta_1 \cos(2\pi i/N) + e_i. \quad (9)$$

De amplitude a_1 en de fasehoek ϕ kunnen uit $\hat{\alpha}_1$ en $\hat{\beta}_1$ geschat worden als:

$$\hat{a}_1 = \sqrt{\hat{\alpha}_1^2 + \hat{\beta}_1^2} \quad (10a)$$

$$\hat{\phi} = \arctg(\hat{\beta}_1/\hat{\alpha}_1) \quad \text{als } \hat{\alpha}_1 > 0 \quad (10b)$$

$$\hat{\phi} = \arctg(\hat{\beta}_1/\hat{\alpha}_1) + \pi \quad \text{als } \hat{\alpha}_1 < 0. \quad (10c)$$

De varianties van de amplitude \hat{a}_1 en de fasehoek $\hat{\phi}$ kunnen worden bepaald uit de varianties van $\hat{\alpha}_1$ en $\hat{\beta}_1$ en de covariantie tussen $\hat{\alpha}_1$ en $\hat{\beta}_1$, die gegeven worden door:

$$\text{var } \hat{\alpha}_1 \sim (2/JN)\sigma_e^2 \quad (11a)$$

$$\text{var } \hat{\beta}_1 \sim (2/JN)\sigma_e^2 \quad (11b)$$

$$\text{cov}(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1) = 0. \quad (11c)$$

Vergelijking (11c) geldt hier exact terwijl (11a) en (11b) benaderingen zijn, in zoverre dat σ_e^2 door $\hat{\sigma}_e^2$ vervangen is. Ook voor het lineaire multiple regressiemodel, vergelijking (2), blijken (11a), (11b) en (11c) voor de hier beschouwde gegevens goede benaderingen te zijn.

Om de varianties van de amplitude \hat{a}_1 en de fasehoek $\hat{\phi}$ uit te kunnen drukken in $\text{var } \hat{\alpha}_1$, $\text{var } \hat{\beta}_1$ en $\text{cov}(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1)$, wordt een Taylorontwikkeling gebruikt in de omgeving van de werkelijke waarden α_1 en β_1 . Voor de benaderde varianties van de amplitude \hat{a}_1 en de fasehoek $\hat{\phi}$ geldt (zie appendix B):

$$\text{var } \hat{a}_1 \sim (\alpha_1^2/a_1^2)\text{var } \hat{\alpha}_1 + (\beta_1^2/a_1^2)\text{var } \hat{\beta}_1 + 2(\alpha_1\beta_1/a_1^2)\text{cov}(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1) \quad (12a)$$

$$\text{var } \hat{\phi} \sim (\beta_1^2/a_1^4)\text{var } \hat{\alpha}_1 + (\alpha_1^2/a_1^4)\text{var } \hat{\beta}_1 - 2(\alpha_1\beta_1/a_1^4)\text{cov}(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1). \quad (12b)$$

Vervanging van α_1 , β_1 en a_1 door hun geschatte waarden en substitutie van (11a), (11b) en (11c) in (12a) en (12b) levert, gebruik makend van (10a):

$$\text{var } \hat{a}_1 \sim (2/JN)\hat{\sigma}_e^2 \quad (13a)$$

$$\text{var } \hat{\phi} \sim (2/JN)\hat{\sigma}_e^2/a_1^2. \quad (13b)$$

Uit (13b) blijkt dat de variantie in de fasehoek kleiner wordt naarmate de amplitude groter is. Bij de variantie van de amplitude zelf is dit niet het geval. De benaderingen voor de varianties van \hat{a}_1 en $\hat{\phi}$ zijn goed indien \hat{a}_1 groot genoeg is ten opzichte van $\text{var } \hat{a}_1$, dat wil zeggen bij een significant seizoenverloop. De significantie van het seizoenverloop wordt hieronder besproken.

Als er geen of nagenoeg geen seizoenverloop is geven (13a) en (13b) vrij grote fouten. Indien $a_1 = 0$ dan heeft de schatter $\hat{\phi}$ voor de fasehoek een uniforme verdeling op het interval $(-\frac{1}{2}\pi, \frac{1}{2}\pi)$ met variantie:

$$\text{var } \hat{\phi} = 1/3 \pi^2, \quad (14)$$

en indien tevens de e_1 's normaal verdeeld zijn, heeft de schatter \hat{a}_1 een Rayleigh-verdeling (Lindgren, 1968, 3.3.3) met variantie:

$$\text{var } \hat{a}_1 \sim ((4-\pi)/JN)\hat{\sigma}_e^2 \sim (0,86/JN)\hat{\sigma}_e^2. \quad (15)$$

Vergelijking (15) verschilt ruim een factor 2 van (13a), terwijl (14) geheel verschilt van (13b). Het feit dat (13a) en (13b) niet toepasbaar zijn als er geen seizoenverloop is, houdt geen wezenlijke beperking in, omdat in dat geval de grootheden \hat{a}_1 en $\hat{\phi}$ niet meer van belang zijn.

2.3.2 Bepaling van de significantie van de seizoenterm via een toets op twee additionele regressoren

le methode

De significantie van m additionele regressoren kan worden bepaald door middel van de toetsingsgrootte Q (Wonnacott & Wonnacott, 1981, 5-3d):

$$Q = \frac{(R_2^2 - R_1^2)/m}{(1 - R_2^2)/(n - r - m)}, \quad (16)$$

met R_1 : multiële correlatiecoëfficiënt voor een multiël regressiemodel met n waarnemingen en r regressoren (inclusief het niveau),

R_2 : multiële correlatiecoëfficiënt voor hetzelfde regressiemodel met n waarnemingen, aangevuld met m regressoren, dus met $m + r$ regressoren.

Bij normaal verdeelde storingstermen e_1 heeft de toetsingsgrootte Q onder de nulhypothese een F_{n-r-m}^m verdeling. In het hier gehanteerde multiële regressiemodel is R_2 de multiële correlatiecoëfficiënt bij vergelijking (2), en is R_1 de multiële correlatiecoëfficiënt na weglating van de sinus- en cosinusterm. Met $r = 3$ (het niveau, de trendterm en de neerslagterm), 84 waarnemingen en 2 additionele regressoren (de sinus- en cosinusterm), heeft de grootte Q onder de nulhypothese een F_{79}^2 verdeling. Bij een onbetrouwbaarheid van 5% is de seizoenterm significant als (Wonnacott & Wonnacott, 1981, tabel VII):

$$Q \geq 3,12.$$

Q is te bepalen door R_1 en R_2 afzonderlijk uit te rekenen.

2e methode

Dezelfde toetsingsgrootheid Q op additonele regressoren kan ook geschreven worden als (Wonnacott & Wonnacott, 1981, 12-5):

$$Q = \hat{b}_m^T \hat{C}_m^{-1} \hat{b}_m / m, \quad (17)$$

met \hat{b}_m : vector van de geschatte additonele regressiecoëfficiënten
 \hat{C}_m : geschatte covariantiematrix van \hat{b}_m .

Voor de twee additionele regressiecoëfficiënten α_1 en β_1 gaat (17) over in:

$$Q = \hat{b}_2^T \hat{C}_2^{-1} \hat{b}_2 / 2, \quad (18)$$

$$\text{met } \hat{b}_2 = (\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1)^T = \begin{pmatrix} \hat{\alpha}_1 \\ \hat{\beta}_1 \end{pmatrix}$$

$$\text{en } \hat{C}_2 = \begin{pmatrix} \widehat{\text{var}} \hat{\alpha}_1 & \widehat{\text{cov}}(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1) \\ \widehat{\text{cov}}(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1) & \widehat{\text{var}} \hat{\beta}_1 \end{pmatrix}.$$

Daar $\widehat{\text{cov}}(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1) = 0$, wordt \hat{C}_2^{-1} :

$$\hat{C}_2^{-1} = \begin{pmatrix} 1/\widehat{\text{var}} \hat{\alpha}_1 & 0 \\ 0 & 1/\widehat{\text{var}} \hat{\beta}_1 \end{pmatrix},$$

en gaat Q over in:

$$Q = \frac{1}{2} (\hat{\alpha}_1^2 / \widehat{\text{var}} \hat{\alpha}_1 + \hat{\beta}_1^2 / \widehat{\text{var}} \hat{\beta}_1) = \frac{1}{2} (t_{\alpha_1}^2 + t_{\beta_1}^2), \quad (19)$$

waarbij t_{α_1} en t_{β_1} de t-waarden zijn voor een toets op $\alpha_1 = 0$, respectievelijk $\beta_1 = 0$.

Normaal gesproken geven computerprogramma's, die rekenen met lineaire multi-pele regressiemodellen, t-waarden zoals deze in vergelijking (19) voorkomen. Daarom is deze vergelijking handzaam om de waarde van Q te bepalen. Als echter de berekende waarde voor Q in de buurt van 3,12 ligt, is het noodzakelijk om Q met behulp van (16) te bepalen door achtereenvolgend R_1 en R_2 te berekenen.

2.3.3 Bepaling van de relatieve grootte van het seizoenverloop indien het model toegepast wordt op de natuurlijke logaritme van de concentratie

Wanneer voor y_1 de natuurlijke logaritme van de concentratie gekozen wordt, kan met behulp van het model en de bovenstaande theorie de amplitude van de seizoenterm van de natuurlijke logaritme van de concentratie bepaald worden. Voor de relatieve grootte van de amplitude bij de werkelijke concentraties wordt in appendix C afgeleid:

$$\hat{a}_{1,rel.} = \frac{e^{\hat{a}_1} - e^{-\hat{a}_1}}{e^{\hat{a}_1} + e^{-\hat{a}_1}} = \operatorname{tgh} \hat{a}_1 \quad (20)$$

met $\hat{a}_{1,rel.}$: schatter van de relatieve amplitude van de seizoenterm voor de concentratie zelf

\hat{a}_1 : schatter van de amplitude a_1 van de seizoenterm voor de natuurlijke logaritme van de concentratie.

2.3.4 Bijdrage van het seizoenverloop in de neerslaghoeveelheid aan het seizoenverloop in y_1

Door de afhankelijkheid van de concentratie, de natuurlijke logaritme van de concentratie en de depositie van de neerslaghoeveelheid zal naast de seizoenterm een deel van het seizoenverloop toe te schrijven zijn aan het seizoenverloop in de neerslaghoeveelheid h_1 . Het is daarom belangrijk om het berekende seizoenverloop te kunnen vergelijken met het seizoenverloop, veroorzaakt door de neerslaghoeveelheid. Een toename van de neerslaghoeveelheid h_1 leidt doorgaans tot een lagere concentratie en een hogere depositie. Het regressiemodel gaat uit van een lineair verband tussen de concentratie en

$1/\sqrt{h_i}$, en tussen de depositie en $\sqrt{h_i}$.

Men kan drie verschillende situaties met betrekking tot het seizoenverloop onderscheiden:

- 1) Het seizoenverloop in de concentratie, de natuurlijke logaritme van de concentratie en de depositie (y_i) wordt verklaard door het seizoenverloop in respectievelijk $1/\sqrt{h_i}$, $1/\sqrt{h_i}$ en $\sqrt{h_i}$. Het seizoenverloop in y_i komt dan overeen met het seizoenverloop in $1/\sqrt{h_i}$ en $\sqrt{h_i}$. Het model heeft dan geen sinus- en/of cosinusterm nodig.
- 2) Er is geen relatie tussen y_i en de neerslag, maar er bestaat wel een seizoenverloop. Dit seizoenverloop is niet toe te schrijven aan het seizoenverloop in de neerslag. Het model heeft nu wel een sinus- en/of cosinusterm nodig.
- 3) Er is wel een relatie tussen y_i en de neerslag, maar het seizoenverloop van y_i verschilt met dat van de neerslag (en is bij sommige componenten zelfs veel sterker) of er is nauwelijks een significant seizoenverloop in de neerslaghoeveelheid. Ook in dit geval heeft het model een sinus- en/of cosinusterm nodig.

Zoals uit de resultaten zal blijken (zie paragraaf 3.2.5), komt situatie 3) het vaakst voor. Soms treedt echter situatie 2) op.

2.4 Minimale en maximale neerslaghoeveelheid

Wanneer met behulp van regressiemodel (1) voor elke maand de modelwaarden voor de concentratie of de depositie van een bepaalde component worden bepaald, kan het gebeuren dat het model negatieve waarden voor de concentratie of de depositie berekent. Dit zou voor de concentratie en de depositie voor kunnen komen in respectievelijk zeer natte en zeer droge maanden.

Voor de minimale neerslaghoeveelheid waarbij geen negatieve deposities kunnen worden gevonden, wordt in appendix D afgeleid:

$$\begin{aligned}
 h_i(\min) &= (\hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} \cdot i/N)^2 / \hat{c}^2 && \text{als } \hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} \cdot i/N < 0 \\
 h_i(\min) &= 0 && \text{als } \hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} \cdot i/N \geq 0 .
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

Voor de maximale neerslaghoeveelheid waarbij geen negatieve concentraties kunnen worden gevonden, wordt ook in appendix D afgeleid:

$$\begin{aligned} h_i(\max) &= \hat{c}^2 / (\hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} \cdot i/N)^2 & \text{als } \hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} \cdot i/N < 0 \\ h_i(\max) &= \infty & \text{als } \hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} \cdot i/N \geq 0. \end{aligned} \quad (22)$$

3. Resultaten en discussie

3.1 Inleiding

De hierboven beschreven tijdreeksanalyse is uitgevoerd op de meetgegevens van twaalf stations van het landelijk meetnet regenwatersamenstelling van het KNMI en het RIVM voor een tijdvak van zeven jaar, te weten van 1978 t/m 1984. Het betreft de volgende stations:

De Kooy	Twente	Vlissingen
Leeuwarden	Rotterdam	Gilze-Rijen
Witteveen	De Bilt	Eindhoven
Lelystad	Deelen	Beek (L.)

Alleen voor deze stations is voor het genoemde tijdvak een complete reeks van gegevens van de hoofdcomponenten beschikbaar. De tijdreeksanalyse is toegepast op de hoofdcomponenten H_3O^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- en SO_4^{2-} .

Voor de statistische analyse is uitgegaan van het databestand dat door het RIVM en het KNMI uit de meetresultaten is opgesteld. De waarden voor H_3O^+ en NH_4^+ van de jaren vóór 1981 zijn gecorrigeerd voor omzettingen onder invloed van het daglicht (KNMI/RIVM, 1983).

Met uitzondering van een aantal berekeningen voor enkele stations afzonderlijk, zijn de modelberekeningen uitgevoerd op de maandgemiddelden van de twaalf stations.

De gemiddelde depositie d_i van de i -de maand wordt hierbij gedefinieerd als:

$$d_i = \sum_{k=1}^{12} (c_{ki} h_{ki}) / 12 \quad (\mu\text{mol m}^{-2} \text{ maand}^{-1}),$$

met c_{ki} en h_{ki} respectievelijk de concentratie en de neerslaghoeveelheid van het k -de station in de i -de maand.

De gemiddelde concentratie c_i wordt gedefinieerd als:

$$c_i = \sum_{k=1}^{12} c_{ki} h_{ki} / \sum_{k=1}^{12} h_{ki} \quad (\mu\text{mol l}^{-1}),$$

en de natuurlijke logaritme van de gemiddelde concentratie $\ln c_i$ (voortaan \ln concentratie genoemd) als:

$$\ln c_i = \ln \left(\frac{\sum_{k=1}^{12} c_{ki} h_{ki}}{\sum_{k=1}^{12} h_{ki}} \right).$$

Voor de concentratie en de \ln concentratie betekent dit een gewogen gemiddelde.

3.2 Resultaten voor hydronium, ammonium, nitraat en sulfaat

3.2.1 Inleiding

In relatie tot de zure regenproblematiek zijn in het bijzonder de componenten H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- en SO_4^{2-} van belang. Daarom is bij de statistische bewerking van de meetgegevens aan deze componenten extra aandacht geschonken. Voor SO_4^{2-} is naast de gemeten concentratie ook de voor zeezout gecorrigeerde concentratie in beschouwing genomen. Deze wordt verkregen als (KNMI/RIVM, 1985):

$$[SO_4^{2-} \text{ cor.}] = [SO_4^{2-}] - 0,06[Na^+] \quad (\mu\text{mol l}^{-1}).$$

De KNMI/RIVM-jaarrapporten vanaf 1983 geven ook de hoeveelheid potentieel zuur. Deze wordt verkregen door bij de depositie van H_3O^+ tweemaal de depositie van NH_4^+ op te tellen.

3.2.2 Vergelijking van modelberekeningen met gemeten waarden

a) Enkele statistische grootheden

In tabel 1 zijn enige resultaten uit de modelberekeningen betreffende H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} en potentieel zuur gegeven. Het gemiddelde $\hat{\mu}$ is voor NH_4^+ duidelijk het hoogst en wordt gevolgd door respectievelijk SO_4^{2-} , NO_3^- en H_3O^+ . Bij de correctie voor zeezout worden de concentraties en de deposities van SO_4^{2-} 10 à 15% lager. Door de hoge waarden voor NH_4^+ neemt de hoeveelheid potentieel zuur zeer hoge waarden aan.

Voor vrijwel alle componenten is de multipele correlatiecoëfficiënt hoog. Uitzonderingen hierop vormen de multipele correlatiecoëfficiënten voor de concentratie en de ln concentratie van H_3O^+ . De lage waarden van de multipele correlatiecoëfficiënten hangen samen met het feit dat er voor H_3O^+ geen significante correlatie bestaat tussen neerslaghoeveelheid en concentratie. In paragraaf 3.2.4 wordt hierop nader ingegaan.

In tabel 1 zijn ook de waarden van de (relatieve) residuele standaardafwijking opgenomen. Deze waarden geven aan in hoeverre de modelberekeningen met de werkelijk gemeten waarden overeenstemmen. Hoe kleiner $\hat{\sigma}_e$ of $\hat{\sigma}_e/\hat{\mu}$ is, des te beter past het model bij de gemeten waarden. Voor SO_4^{2-} blijkt het model voor zowel de concentratie als de depositie het best bij de gemeten waarden te passen. Voor H_3O^+ blijkt het model, in vergelijking met de andere componenten in tabel 1, het minst de gemeten waarden te benaderen.

Voor alle componenten komt de relatieve residuele standaardafwijking van de depositie bijna overeen met die van de concentratie. Het enige verschil is dat voor alle componenten de relatieve residuele standaardafwijking voor de depositie iets lager is dan die voor de concentratie. Logaritmeren van de concentratie geeft over het algemeen een iets betere overeenstemming tussen de modelwaarden en de gemeten waarden.

Verder valt in tabel 1 op dat het intercept \hat{a}_0 voor de depositie van H_3O^+ significant negatief is. Bij erg lage waarden van de neerslaghoeveelheid zou het regressiemodel hierdoor negatieve waarden voor de depositie kunnen berekenen. Hierop wordt in paragraaf 3.2.4 nader ingegaan.

b) Verdeling van de residuen.

In de figuren 1 t/m 4 is voor H_3O^+ en NO_3^- de verdeling van de geschatte residuen \hat{e}_i te zien voor zowel de concentratie als de ln concentratie.

Bij het toetsen op de significantie van de trendterm en de neerslagterm door middel van de t-toets en op de significantie van de seizoenterm door middel van de F-toets, wordt er onder andere van uitgegaan dat de e_i 's normaal of Gaussisch verdeeld zijn. De vier figuren zijn representatief voor de wijze waarop voor H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- en SO_4^{2-} de e_i 's verdeeld zijn. In de figuren 1, 2 en 4 wijken de verdelingen nauwelijks af van de normale verdeling. De verdeling die in figuur 3 voor de concentratie van NO_3^- te zien is, wijkt het meest van de normale verdeling af. In één maand, mei 1980, wordt in dit geval

een uitschieter gevonden. De waarde van \hat{e}_1 is in deze maand ongeveer vijf maal zo groot als de residuele standaardafwijking $\hat{\sigma}_e$. In deze situatie zijn t- en F-toetsen meestal enigszins behoudend. Dit houdt in dat een te hoge kritieke waarde wordt aangehouden, waardoor de nulhypothese te vaak ten onrechte niet verworpen wordt.

c) Grafische weergave van meetresultaten en modelberekeningen

In de figuren 7, 8 en 9 zijn voor NO_3^- de maandelijkse gegevens van concentratie, ln concentratie en depositie in grafiek gebracht. In de figuren 5, 6 en 10 is dit voor de maandelijkse gegevens van de depositie van H_3O^+ , NH_4^+ en SO_4^{2-} gedaan. Voor alle figuren zijn dit gemiddelden over de twaalf stations. Zoals al gebleken is uit de waarden van de multipele correlatiecoëfficiënt R en van de (relatieve) residuele standaardafwijking in tabel 1, is in de figuren te zien dat, met uitzondering van H_3O^+ , de modelberekeningen redelijk goed passen bij de werkelijke waarden.

Ondanks de grote fluctuaties die in de figuren 5 t/m 10 zichtbaar zijn, kan toch tot een significante trend besloten worden. Dit is mogelijk doordat een groot deel van de fluctuaties door de seizoen- en neerslagterm worden verklaard. In de figuren 5 t/m 10 wordt de trend met een rechte lijn aangegeven. In paragraaf 3.2.3 wordt nader ingegaan op de significantie van de gevonden trends.

Bij vergelijking van de NO_3^- concentraties uit figuur 7 met de gelogaritmeerde concentraties uit figuur 8, blijkt dat in figuur 8 de verschillen tussen modelwaarden en gemeten waarden aan de bovenkant van de grafiek minder uitgesproken zijn dan in figuur 7. De verschillen aan de onderkant van de grafiek zijn in beide figuren ongeveer even groot. In zijn geheel genomen, blijken na logaritmeren de gemeten NO_3^- concentraties beter bij de modelwaarden te passen. Dit is ook het geval voor NH_4^+ en SO_4^{2-} . In tabel 1 komt dit tot uitdrukking in de verhoging van de multipele correlatiecoëfficiënt R en de verlaging van de (relatieve) residuele standaardafwijking.

Een aantal oorzaken van de verschillen tussen de gemeten waarden en de modelwaarden wordt hieronder globaal aangegeven.

- De hier beschouwde gegevens zijn verkregen met open vangers. De opgevangen stoffen in deze vangers zijn voor een deel afkomstig uit de droge depositie. De bijdrage van de droge depositie is procentueel niet constant

- en niet representatief voor de droge depositie op de bodem (Römer, 1985).
- Naast trend, seizoenfluctuaties en de neerslaghoeveelheid spelen verder nog andere factoren een rol. Te denken valt aan de windrichting of trajectorie, de neerslagintensiteit en het aantal neerslaggebeurtenissen.
 - Tenslotte zijn er nog waarnemingsfouten, die voor een belangrijk deel toevallig zijn. Door het middelen over twaalf stations wordt het effect van deze fouten sterk afgezwakt. De opgetreden verschillen tussen modelwaarden en gemeten waarden kunnen daardoor slechts ten dele door waarnemingsfouten worden verklaard.

3.2.3 Trendterm

In tabel 2 zijn voor H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} en de potentiële hoeveelheid zuur de resultaten voor trend vermeld. Voor alle voorgenoemde componenten is de coëfficiënt b negatief, zowel voor de concentratie als voor de depositie. De relatieve trend in de concentratie en de depositie is het sterkste bij H_3O^+ . Op grond van de t -waarden blijkt dat de trend voor SO_4^{2-} statistisch het meest significant is. Bij H_3O^+ en NO_3^- is de trend zowel voor de concentratie als de depositie significant, maar de t -waarde ligt soms dicht bij de kritieke grens $-2,0$. De trend voor ammonium is alleen significant voor de depositie.

Het regressiemodel is ook uitgevoerd op de neerslaggegevens zelf. De neerslagterm is hiertoe uit het model verwijderd en de neerslaghoeveelheid is als onafhankelijke variabele y_1 opgevat. Het bleek dat in de 7-jarige reeks geen significante trend in de neerslaghoeveelheid aanwezig was. Naast de trendterm wordt geen extra trend veroorzaakt door de neerslag.

In de laatste kolom van tabel 2 is de relatieve trend, die met een kans van 80% gedetecteerd kan worden, vermeld. Deze detecteerbare trend is met behulp van vergelijking (6) uitgerekend voor een reeks van vijf jaar. Wanneer de resultaten voor de concentraties met die voor de \ln concentraties worden vergeleken, blijkt dat voor H_3O^+ de detecteerbaarheid van trend na logaritmeren slechter wordt (de relatieve grootte van b_{80} neemt toe). Dit hangt samen met de verhoging van de (relatieve) residuele standaardafwijking in tabel 1. Bij de andere componenten gaat de (relatieve) residuele standaardafwijking na logaritmeren omlaag en wordt de trend beter detecteerbaar (de relatieve grootte van b_{80} neemt af in tabel 2).

Bij de logaritmen van de concentraties is in de laatste kolom van tabel 2 tussen haakjes de relatieve detecteerbare trend in een reeks van vijf jaar vermeld op basis van het regressiemodel:

$$\ln c_i = a_0 + b i/N + e_i \quad (23)$$

(zie Buishand, 1986). De waarden van $\hat{\sigma}_e$ werden hierbij ontleend aan de resultaten van een onderzoek van Van Egmond et al. (1985) met betrekking tot de meetgegevens van het KNMI/RIVM-meetnet voor het 5-jarige tijdvak 1978 t/m 1982. Met uitzondering van H_3O^+ blijkt dat de detecteerbare trend met behulp van model (23) ongunstiger is dan de met model (2) gevonden detecteerbare trend. Bij regressiemodel (2) verklaren de neerslagterm en de seizoenterm in de meeste gevallen een groot deel van de fluctuaties die in de figuren 5 t/m 10 te zien zijn.

Bij H_3O^+ wordt geen verbetering in de detecteerbaarheid gevonden indien model (23) met een seizoen- en neerslagterm wordt uitgebreid. Dit hangt samen met het ontbreken van een significante correlatie tussen de concentratie (of \ln concentratie) en de neerslaghoeveelheid en de afwezigheid van een duidelijk seizoenverloop in de concentratie (of \ln concentratie), zie de paragrafen 3.2.4 en 3.2.5.

De hier gevonden detecteerbare trend voor H_3O^+ is zelfs ongunstiger dan de trend genoemd door Buishand (1986). Dit komt doordat de meetresultaten hier anders bewerkt zijn dan door Van Egmond et al. (1985). Verder zijn gegevens uit twee extra jaren aan de meetreeks van het tijdvak 1978 t/m 1982 toegevoegd, hetgeen een toevallige verandering in de uitkomsten introduceert.

3.2.4 Neerslagterm

In tabel 3 zijn de gegevens met betrekking tot de neerslagterm vermeld voor eveneens H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} en potentieel zuur. Voor de concentratie en de \ln concentratie van H_3O^+ wordt geen significante neerslagterm gevonden. Voor de depositie is de neerslagterm daarentegen behoorlijk significant, hetgeen duidt op een sterk verband tussen de depositie en de neerslag. Voor de overige componenten liggen de t-waarden grofweg tussen de 10 en 20. Dit leidt er toe dat de fluctuaties van maand tot maand redelijk goed door het model gevolgd worden (zie de figuren 5 t/m 10).

De waarden voor de maximale en de minimale neerslaghoeveelheid per maand liggen vrijwel voor elke component buiten het gebied waarin de actuele neerslaghoeveelheden zich bevinden. Alleen de minimum neerslaghoeveelheid voor de depositie van H_3O^+ bevindt zich in het gebied van neerslaghoeveelheden behorende bij extreem droge maanden. In deze maanden zou het regressiemodel negatieve waarden voor de depositie van H_3O^+ kunnen berekenen. Volgens figuur 5 is dit echter voor de 7-jarige reeks niet het geval geweest.

In tabel 4 zijn de correlaties tussen een functie van de neerslag en de ln concentratie gegeven voor de stations De Kooy, De Bilt en Eindhoven afzonderlijk, aangevuld met resultaten gegeven door Skeffington (1984b) voor een station in Surrey, Engeland.

In tegenstelling tot het KNMI/RIVM-meetnet, zijn de resultaten van Skeffington afkomstig van weekmonsters. De invloed van het bemonsteringsinterval op de correlatiecoëfficiënten is echter gering, omdat de meetwaarden van opeenvolgende weekmonsters vrijwel onafhankelijk zijn (zie appendix E). Hierdoor is sprake van vergelijkbaarheid tussen de resultaten van Skeffington en de hier verkregen resultaten.

Skeffington heeft, in tegenstelling tot het hier gebruikte regressiemodel, de ln concentratie gecorreleerd met de neerslaghoeveelheid h_i zelf in plaats van met $1/\sqrt{h_i}$, hetgeen negatieve correlatiecoëfficiënten opleverde. In tabel 4 is te zien dat bij alle vier stations voor H_3O^+ geen significante correlatie bestaat tussen de ln concentratie en de neerslaghoeveelheid.

Voor de overige componenten zijn de hier gevonden correlatiecoëfficiënten in absolute zin hoger dan die van Skeffington. Dit verschil in grootte wordt wellicht ten dele veroorzaakt door het gebruik van $1/\sqrt{h_i}$ in plaats van h_i .

In tabel 5 zijn de correlaties tussen een functie van de neerslag en de depositie gegeven voor dezelfde stations als in tabel 4. Voor de KNMI/RIVM-meetstations is de depositie gecorreleerd met $\sqrt{h_i}$. Skeffington heeft de depositie gecorreleerd met verschillende machten van de neerslaghoeveelheid h_i . Dit heeft echter nauwelijks invloed op de onderlinge vergelijkbaarheid van de resultaten. I. (hier niet vermelde) berekeningen met $f(h_i) = h_i$ in plaats van $f(h_i) = \sqrt{h_i}$ bij de depositie voor afzonderlijke stations bleken voor alle beschouwde componenten in tabel 4 zowel de multipele correlatiecoëfficiënt, de correlatiecoëfficiënt van de neerslagterm als de t-waarde niet of nauwelijks anders te zijn.

De gevonden correlatiecoëfficiënten voor de depositie van H_3O^+ komen ongeveer overeen met die van Skeffington. Van de overige componenten zijn voor de depositie de correlatiecoëfficiënten hoger dan die van Skeffington, met name bij NH_4^+ .

3.2.5 Seizoenterm

In tabel 6 staan alle resultaten met betrekking tot de seizoenterm aangegeven voor wederom H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} en potentieel zuur, tezamen met de seizoengegevens van de neerslag. In de figuren 11 t/m 14 is het jaarlijkse verloop in de maandgemiddelden van de depositie van elke component weergegeven. De berekende gemiddelden hebben betrekking op de 7-jarige reeks van 1978 t/m 1984.

Voor vrijwel alle grootheden is de seizoenterm statistisch significant. Alleen bij de concentratie en de ln concentratie van H_3O^+ is de seizoenterm niet of nauwelijks significant. Uit tabel 6 is op te maken dat bij de deposities NO_3^- de sterkste seizoenterm heeft (32%), gevolgd door respectievelijk H_3O^+ (23%), NH_4^+ (18%) en SO_4^{2-} (8%). Bij de concentraties worden vrijwel dezelfde getallen gevonden voor de relatieve grootte van de seizoenterm. Het model berekent, uitgaande van een sinusvormig seizoenverloop, voor de concentratie en de ln concentratie het maximum van de seizoenterm in februari voor SO_4^{2-} , in maart voor NH_4^+ , in april/mei voor H_3O^+ en in mei voor NO_3^- . Voor de depositie is dit maart voor SO_4^{2-} , april voor NH_4^+ en mei voor H_3O^+ en NO_3^- . Voor ieder van deze componenten is er dus weinig verschil in de fasehoek voor de concentratie, de ln concentratie en de depositie.

De bovengenoemde resultaten worden hierna tezamen met de figuren 11 t/m 14 vergeleken met gegevens uit Dasch & Cadle (1985) en MAP3S/RAINE (1982) voor de Verenigde Staten, en uit Rohde et al. (1984), Skeffington (1984a), Martin & Barber (1984) en Granat (1978) voor Europa.

Hydronium

In figuur 11 is voor de depositie van H_3O^+ nauwelijks een seizoenverloop te zien, hoewel de waarde van Q in tabel 6 significant is. De fluctuaties in de maandgemiddelde deposities ten gevolge van de fluctuaties in de neerslaghoeveelheden zijn minstens zo groot als het jaarlijks verloop beschreven door de seizoenterm, die zodoende overschaduw wordt.

De maximum waarde voor de seizoenterm van de depositie en de concentratie in mei komt redelijk overeen met de periode waarvoor maximale depositie/concentratie-waarden worden gevonden in de Amerikaanse en Europese literatuur. In het algemeen wordt er een maximale depositie en concentratie aangetroffen in de lente of de zomer. Bovendien komt de relatieve grootte $\hat{a}_1/\hat{\mu}$ van de seizoenterm van de depositie en de concentratie redelijk overeen met de relatieve grootte van de jaarlijkse gang in Skeffington (1984a) en Martin & Barber (1984).

Ammonium

In figuur 12 zijn voor NH_4^+ relatief hoge deposities in de periode december-juni en relatief lage deposities in de periode juli-november te zien. Het absolute maximum voor de depositie wordt in maart bereikt en het absolute minimum in augustus. Het maximum valt bijna samen met de maximale berekende seizoenterm voor april. Het tijdstip van het maximum in de depositie en de relatieve grootte van de jaarlijkse gang komen overeen met de waarden die Skeffington (1984a) heeft gevonden. De overige vermelde literatuur biedt geen vergelijkingsmateriaal met betrekking tot de depositie.

De seizoenterm in tabel 6 is voor de concentratie maximaal in maart. Uit een analyse door Söderlund en Granat van de gegevens van het EACN blijkt eveneens een maximum in de concentratie op te treden in het vroege voorjaar (Buijsman, 1982). Het maximum van de concentraties is bij Skeffington (1984a) en Martin & Barber (1984) daarentegen wat later in het voorjaar dan het hier gevonden maximum. De relatieve grootte $\hat{a}_1/\hat{\mu}$ komt voor de concentraties redelijk overeen met de relatieve grootte van de jaarlijkse gang in Martin & Barber (1984). De maxima van de concentraties in de Amerikaanse literatuur zijn nog later, namelijk in de zomer en in de herfst.

Nitraat

In figuur 13 is te zien dat voor NO_3^- het seizoenverloop het duidelijkst is. Dit hangt niet alleen samen met de hoogste relatieve grootte $\hat{a}_1/\hat{\mu}$, maar ook met de waarde van Q die volgens tabel 6 veel hoger is dan de Q-waarden van de overige componenten.

In figuur 13 zijn maxima in maart en in mei/juni en minima in november en februari voor de depositie te zien. De berekende maxima van de depositie en de concentratie vallen in mei/juni. Dit komt vrij goed overeen met zowel de Amerikaanse als de Europese literatuur. De relatieve grootte $\hat{a}_1/\hat{\mu}$ van de seizoenterm van de depositie en de concentratie komt bovendien redelijk overeen met de relatieve grootte van de jaarlijkse gang in Skeffington (1984a) en Martin & Barber (1984).

De fasehoek van de seizoenterm voor NO_3^- , die voor de verschillende meetnetten ongeveer dezelfde is, en de sterkte van de seizoenvariatie kan mogelijk aan de hand van de hoeveelheid O_3 verklaard worden, omdat de omzetting van NO_x naar NO_3^- hierdoor wordt bepaald. Deze heeft een sterke seizoenvariatie, met een maximum voor de noordelijke gematigde breedten in de lente of de zomer (Buijsman, 1982). De getrokken lijnen in figuur 11 (H_3O^+) en in figuur 13 (NO_3^-) zijn gelijkvormig. Dit duidt op een correlatie tussen NO_3^- en H_3O^+ .

Sulfaat

Figuur 14 laat maxima in de depositie van SO_4^{2-} zien in maart en in december. Het minimum, dat in het tijdvak juli-september valt is meer uitgesproken.

Granat (1978) en Rohde et al. (1984) vinden uit de gegevens van het EACN voor de concentratie een maximum in maart en een minimum in september. Dit komt goed overeen met de hier gevonden resultaten. De deposities daarentegen, hebben volgens Granat (1978) en Rohde et al. (1984) echter maxima in mei en augustus en een minimum in februari.

De berekende maxima van de depositie en de concentratie, die in februari vallen, komen niet met de getallen in de overige Europese en in de Amerikaanse literatuur overeen. Volgens deze literatuur treden maxima in concentratie en

depositie in de lente of de zomer op. Bovendien is de hier gevonden relatieve grootte $\hat{a}_1/\hat{\mu}$ van de depositie en de concentratie kleiner dan de relatieve grootte van de jaarlijkse gang in respectievelijk Skeffington (1984a) en Martin & Barber (1984). De depositie en de concentratie van SO_4^{2-} zijn afhankelijk van de lokatie van de brongebieden van luchtverontreiniging, gecombineerd met de verschillende meteorologische omstandigheden (Buijsman, 1982).

Invloed van het seizoenverloop van de neerslag

De relatieve grootte $\hat{a}_1/\hat{\mu}$ van de seizoentermen van de concentraties en van de deposities kan ook vergeleken worden met de relatieve grootte van de seizoenfluctuaties, veroorzaakt door het seizoenverloop in de neerslaghoeveelheid. Via de neerslagtermen $1/\sqrt{h_i}$ en $\sqrt{h_i}$ geven seizoenfluctuaties in de neerslaghoeveelheid ook seizoenfluctuaties in de concentratie en in de depositie. Hierdoor zou aan de seizoenterm ook een seizoenfluctuatie als gevolg van het seizoenverloop in de neerslaghoeveelheid toegevoegd kunnen worden. De grootte van deze seizoenfluctuatie in de concentratie of depositie kan geschat worden door de regressiecoëfficiënt \hat{c} van de neerslagterm te vermenigvuldigen met de amplitude \hat{a}_1 van de seizoenterm van $1/\sqrt{h_i}$ of $\sqrt{h_i}$. Op grond van de grootten van \hat{a}_1 en \hat{c} zou bijna voor elke component uit tabel 6 naast de seizoenterm ook een aanzienlijke bijdrage van de neerslagterm in het seizoenverloop van de concentratie en de depositie gevonden kunnen worden.

De seizoenterm voor de neerslag is echter statistisch niet significant. Voor $1/\sqrt{h_i}$ en $\sqrt{h_i}$ zijn de waarden voor de toetsingsgrootte Q respectievelijk ongeveer 1,4 en 1,1. Het seizoenverloop van de neerslaghoeveelheid kan daardoor niet door een sinusterm worden beschreven. Doordat voor het beschouwde 7-jarige tijdvak de maandgemiddelden van de neerslaghoeveelheid een onregelmatig verloop binnen het jaar vertonen wijkt het verloop van de gemiddelde berekende deposities in de figuren 11 t/m 14 af van een sinusvormig verloop. De relatieve grootten van de getekende seizoenfluctuaties komen echter goed overeen met de berekende relatieve grootten van de sinusterm in het model.

3.3 Enige resultaten voor andere componenten

De resultaten voor de overige componenten worden op een beknoptere manier behandeld. De resultaten staan in tabel 7 weergegeven. Voor Zn^{2+} zijn niet alle metingen gebruikt. De meetgegevens van Zn^{2+} zijn voor 1978 systematisch te hoog, omdat in dat jaar nog regenvangers met een zinken statief operationeel waren. Voor Zn^{2+} is daarom slechts gebruik gemaakt van een reeks van 1979 t/m 1984. Bovendien zijn de gegevens van de stations Deelen, Eindhoven en Beek verwijderd, omdat het vermoeden bestond dat op deze meetpunten de gemeten zinkgehalten niet representatief waren voor een groter gebied. Voor Zn^{2+} is er dus gemiddeld over negen in plaats van twaalf stations. De detecteerbare trend b_{80} is voor alle componenten benaderd uit de geschatte residuele standaardafwijking $\hat{\sigma}_e$.

Voor alle componenten in tabel 7 geldt dat de (relatieve) residuele standaardafwijking hoger is dan die voor SO_4^{2-} , NO_3^- en NH_4^+ . Voor Na^+ , Cl^- en Mg^{2+} is de (relatieve) residuele standaardafwijking zelfs ongeveer even groot als die voor H_3O^+ .

a) Trend en detecteerbare trend

Voor Ca^{2+} , Zn^{2+} en F^- is er een significante trend aanwezig. Voor de overige componenten is dit niet het geval. Dit geldt zowel voor de concentratie, de ln concentratie als de depositie.

De in tabel 7 vermelde detecteerbare trends gelden voor een 5-jarige reeks. Voor de berekening ervan is gebruik gemaakt van vergelijking (6). In de tabel voor de ln concentratie zijn tevens de door Buishand (1986) vermelde relatieve detecteerbare trends voor het regressiemodel (23) gegeven.

Daar er aan model (23) een neerslagterm en een seizoenterm is toegevoegd, zou een verbetering van de detecteerbaarheid van trend verwacht moeten worden (lagere waarde voor de relatieve grootte van b_{80}). Volgens tabel 7 is dit bij Na^+ , Ca^{2+} en Zn^{2+} inderdaad het geval.

Bij K^+ is er bijna geen verbetering te constateren. Dit hangt ten dele samen met een vrij lage multiële correlatiecoëfficiënt ($R = 0,66$). Een lage multiële correlatiecoëfficiënt geeft aan dat ook na het toevoegen van een seizoenterm en een neerslagterm aan model (23), het nieuwe model niet veel beter bij de meetresultaten past. Hierdoor treedt maar weinig verbetering in de detecteerbaarheid van trend op.

Bij F^- is nauwelijks een verbetering te constateren. Bij deze component is de verlaging van de detecteerbare trend minder dan dat men op grond van R zou verwachten. Dit komt doordat de gegevens door Van Egmond et al. (1985) anders zijn bewerkt en doordat twee nieuwe jaren aan de reeks zijn toegevoegd, hetgeen een toevallige verandering in de uitkomsten introduceert. Ook voor K^+ is dit enigszins het geval.

Wanneer de tabel voor de ln concentratie met de tabel voor de concentratie vergeleken wordt, is te zien dat voor de ln concentratie het model in het algemeen de meetresultaten beter volgt dan voor de concentratie zelf. De (relatieve) residuele standaardafwijking is namelijk bij de ln concentratie vrijwel altijd lager dan bij de concentratie. Voor Zn^{2+} is de detecteerbare trend bij de ln concentratie zelfs belangrijk lager dan bij de concentratie. In de meetresultaten van de concentratie van Zn^{2+} zitten enkele hoge waarden, terwijl de meeste waarden dicht bij nul zitten. Deze verdeling van de concentratie zorgt voor een scheefheid in de verdeling van de e_i 's. Door het logaritmeren wordt de scheefheid in de verdeling van de e_i 's voor een belangrijk deel weggenomen en wordt de (relatieve) residuele standaardafwijking verminderd.

b) Seizoenterm

Met uitzondering van Ca^{2+} wordt voor iedere andere component een significante seizoenterm gevonden. De concentraties en deposities van Na^+ , Cl^- en Mg^{2+} blijken volgens tabel 7 een zeer sterke seizoenterm te bezitten. Bij deze drie componenten is bovendien de fasehoek hetzelfde. Dit is verklaarbaar doordat Na^+ , Cl^- en Mg^{2+} voornamelijk van zeezoutaerosol afkomstig zijn. De deposities zijn maximaal in december. In wat mindere mate geven K^+ , Zn^{2+} en F^- ook aanzienlijke seizoenfluctuaties te zien.

c) Neerslagterm

In vrijwel alle gevallen is de neerslagterm significant. De concentratie en de ln concentratie van Na^+ en Cl^- vormen hierop een uitzondering. Het grootste gedeelte van de Na^+ en Cl^- concentratie is van zeezoutaerosol afkomstig. Blijkbaar wordt de concentratie van deze componenten door andere meteorologische factoren dan de neerslaghoeveelheid beïnvloed.

4. Conclusies

Op de gegevens van het KNMI/RIVM-regenwatermeetnet is een tijdreeks-analyse uitgevoerd met een regressiemodel dat zowel een trend-, een seizoen- als een neerslagterm bevat. Voor zover bekend uit de literatuur, is er niet eerder een tijdreeksanalyse met deze regressoren tegelijk uitgevoerd. Voor de meeste componenten blijkt het regressiemodel redelijk bij de meetresultaten te passen.

Voor SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Zn^{2+} en F^- is een duidelijke significante negatieve trend gevonden. De componenten H_3O^+ , NH_4^+ en NO_3^- hebben ook een negatieve trend. Deze is echter nauwelijks significant. De jaarlijkse afname van de concentratie en de depositie ligt tussen de 2 en 4% voor SO_4^{2-} , NH_4^+ en NO_3^- en tussen de 5 en 9% voor H_3O^+ , Ca^{2+} en F^- . Voor Zn^{2+} is de jaarlijkse afname het grootst. Deze ligt tussen de 15 en 20%. Verondersteld is dat de trend constant is gedurende het beschouwde tijdvak.

Door naast de trend ook het seizoenverloop en de neerslaghoeveelheid als regressoren te beschouwen, kan de detecteerbaarheid van trend worden verbeterd. Dit is met name het geval voor NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} en Zn^{2+} , en in wat mindere mate voor F^- .

Voor SO_4^{2-} is de jaarlijkse verandering b_{80} van de concentratie en de depositie, die met 80% kans gedetecteerd kan worden, ongeveer 3% van het gemiddelde. Voor NH_4^+ en NO_3^- bedraagt b_{80} 5 à 6% van het gemiddelde. Voor de overige componenten loopt b_{80} uiteen van 6 tot 15% van het gemiddelde.

Van de componenten die van belang zijn bij de zure regenproblematiek heeft NO_3^- het sterkste seizoenverloop, gevolgd door NH_4^+ , H_3O^+ en SO_4^{2-} . Voor alle componenten komt de fasehoek ϕ van de seizoenterm van de concentratie vrijwel overeen met die van de depositie. Voor H_3O^+ en NO_3^- komt de seizoenterm redelijk overeen met wat in het algemeen in de literatuur gevonden wordt; voor NH_4^+ en SO_4^{2-} is dit minder het geval.

De neerslagterm verklaart, door zijn grote waarde en zijn hoge significantie, het grootste gedeelte van de fluctuaties in de concentraties en de deposities. Juist door toevoeging van de neerslagterm werkt het regressiemodel beter dan de modellen in de literatuur die geen neerslagterm bevatten.

Het model zou uitgebreid kunnen worden met meer meteorologische voor-informatie. Het is echter mogelijk dat dan op dagbemonstering overgegaan moet

worden. De tijdreeksanalyse kan ook beperkt worden tot elk station apart of tot een aantal stations in een bepaalde regio, omdat uit de KNMI/RIVM-jaarrapporten is gebleken dat voor een aantal componenten sterk regionale verschillen optreden. Als regio kan bijvoorbeeld het kustgebied of een gebied met veel (bio-)industrie gekozen worden.

5. Dankwoord

De stichting Maatschappelijke Plaats Wageningse afgestudeerden (MPW) te Wageningen en de firma Geosens BV te Rotterdam hebben de mogelijkheid geboden om eerstgenoemde auteur dit onderzoek te verrichten. De ondersteuning van de heren Ing. R.L. Adolphi, Drs. S. Kruizinga en Drs. C. Lemcke bij de ontwikkeling van computerprogramma's is zeer op prijs gesteld.

Literatuur

- Buijsman, E., 1982. Zure regen: atmosferische processen, een literatuurstudie. IMOU-rapport V 82-29.
- Buishand, T.A., 1984. Detectie van trends in de chemische samenstelling van de neerslag. KNMI memorandum FM 84-42. (Ongepubliceerd manuscript)
- Buishand, T.A., 1986. Ruwe schatting van de grootte van te detecteren trends in de chemische samenstelling van de neerslag door middel van regressie-analyse. KNMI Technisch Rapport TR 83.
- Dasch, J.M., and Cadle, S.H., 1985. Wet and dry deposition monitoring in south-eastern Michigan. Atmospheric Environment, Vol. 19, No. 5, pp. 789-796.
- Egmond, N.D. van, Kesseboom, H., Onderdelinden, D., 1985. Statistische Optimalisatie van het Landelijk Meetnet voor de Regenwaterkwaliteit. RIVM-rapport 218203001.
- Granat, L., 1978. Sulfate in precipitation as observed by the European atmospheric chemistry network. Atmospheric Environment, Vol. 12, pp. 413-424.
- KNMI/RIVM, 1983. Chemical composition of precipitation over the Netherlands. Annual Report, 1982. Joint KNMI/RIVM project: KNMI 156-5, RIV 217810006.
- KNMI/RIVM, 1985. Chemical composition of precipitation over the Netherlands. Annual Report, 1983. Joint KNMI/RIVM project: KNMI 156-6, RIVM 217810009.
- Lindgren, B.W., 1968. Statistical theory, second edition. McMillan Co., New York.
- MAP3S/RAINE, 1982. The MAP3S/RAINE precipitation chemistry network: statistical overview for the period 1976-1980. Atmospheric Environment, Vol. 16, No. 7, pp. 1603-1631.

- Martin, A. and Barber, F.R., 1984. Acid gases and acid in rain monitored for over 5 years in rural east-central England. *Atmospheric Environment*, Vol. 18, pp. 1715-1724.
- Rodhe, H., Granat, L. and Söderlund, R., 1984. Sulfate in precipitation; A presentation of data from the European air chemistry network. Department of Meteorology, University of Stockholm (MISU) and International Meteorological Institute in Stockholm (IMI), Report CM-64.
- Römer, F.G., 1985. Chemische samenstelling van neerslag in open trechters; tussentijdse rapportage ten behoeve van RREK, 1985.
- Skeffington, R.A., 1984a. The chemistry of bulk precipitation at a site in southeast England - I. Small-scale spatial variation, frequency distributions and variation with time. *Atmospheric Environment*, Vol. 18, pp. 1683-1693.
- Skeffington, R.A., 1984b. The chemistry of bulk precipitation at a site in southeast England - II. Relationships between ions and comparison with other sites. *Atmospheric Environment*, Vol. 18., pp. 1695-1704.
- Wonnacott, T.H., and Wonnacott, R.J., 1981. *Regression: A second course in statistics*. John Wiley & Sons, New York.

Appendices

A: Relatieve grootte van de trend bij de natuurlijke logaritme van de concentratie

In deze appendix wordt ingegaan op de bepaling van de relatieve grootte van de trend in de concentraties bij toepassing van het volgende regressiemodel:

$$\ln c_i = a_0 + a_1 \sin(2\pi i/N + \phi) + b i/N + c f(h_i) + e_i, \quad i = 1, \dots, JN. \quad (A1)$$

Voor de concentratie c_i geldt dan:

$$c_i = e^{a_0} \cdot e^{a_1 \sin(2\pi i/N + \phi)} \cdot e^{b i/N} \cdot e^{c f(h_i)} \cdot e^{e_i}, \quad i = 1, \dots, JN \quad (A2)$$

Voor de verwachtingswaarde van c_i geldt derhalve:

$$E(c_i) = e^{a_0} \cdot e^{a_1 \sin(2\pi i/N + \phi)} \cdot e^{b i/N} \cdot E\{e^{c f(h_i) + e_i}\}, \quad (A3)$$

en voor de verwachtingswaarde van c_{i+N} geldt:

$$E(c_{i+N}) = e^{a_0} \cdot e^{a_1 \sin(2\pi i/N + \phi)} \cdot e^{b i/N} \cdot e^b \cdot E\{e^{c f(h_{i+N}) + e_{i+N}}\}. \quad (A4)$$

De variabelen $c f(h_i) + e_i$ en $c f(h_{i+N}) + e_{i+N}$ hebben dezelfde kansverdeling en daarom zijn ook de verwachtingswaarden in de rechterleden aan elkaar gelijk. Deling van (A4) door (A3) geeft dan:

$$E(c_{i+N})/E(c_i) = e^b, \quad (A5)$$

onafhankelijk van i .

Indien $b \ll 1$ kan (A5) benaderd worden door:

$$E(c_{i+N})/E(c_i) \sim 1 + b \quad (A6)$$

De regressiecoëfficiënt b in (A1) geeft dus bij benadering de relatieve verandering van de verwachte concentratie in één jaar.

B: Berekening van de varianties van de schatters van de amplitude a_1 en de fasehoek ϕ uit een Taylorontwikkeling

De varianties van de schatters \hat{a}_1 en $\hat{\phi}$ kunnen worden uitgedrukt in de varianties van $\hat{\alpha}_1$ en $\hat{\beta}_1$ en de covariantie tussen $\hat{\alpha}_1$ en $\hat{\beta}_1$. Hiervoor worden de uitdrukkingen voor a_1 en ϕ in een Taylorreeks ontwikkeld in de omgeving van de werkelijke waarden α_1 en β_1 . Zowel de schatter van de amplitude als de schatter van de fasehoek zijn functies van $\hat{\alpha}_1$ en $\hat{\beta}_1$.

Algemeen geldt voor een Taylorontwikkeling van een functie g in de omgeving van α_1 en β_1 :

$$g(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1) \approx g(\alpha_1, \beta_1) + g_{\alpha_1}(\alpha_1, \beta_1)(\hat{\alpha}_1 - \alpha_1) + g_{\beta_1}(\alpha_1, \beta_1)(\hat{\beta}_1 - \beta_1). \quad (B1)$$

De waarden voor $g(\alpha_1, \beta_1)$, $g_{\alpha_1}(\alpha_1, \beta_1)$ en $g_{\beta_1}(\alpha_1, \beta_1)$ kunnen als vast beschouwd worden, aangezien deze niet van $\hat{\alpha}_1$ en $\hat{\beta}_1$ afhangen.

Analoog aan de uitdrukking:

$$\text{var}(a + bx + cy) = b^2 \text{var } x + c^2 \text{var } y + 2bc \text{cov}(x, y), \quad (B2)$$

kan een uitdrukking worden gevonden voor $\text{var } g(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1)$. Deze luidt:

$$\begin{aligned} \text{var } g(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1) &\approx g_{\alpha_1}^2(\alpha_1, \beta_1) \text{var } \hat{\alpha}_1 + g_{\beta_1}^2(\alpha_1, \beta_1) \text{var } \hat{\beta}_1 + 2 g_{\alpha_1}(\alpha_1, \beta_1) \\ &\quad \times g_{\beta_1}(\alpha_1, \beta_1) \text{cov}(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1). \end{aligned} \quad (B3)$$

Voor de schatters van de amplitude a_1 en de fasehoek ϕ zijn de uitdrukkingen voor $g(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1)$ respectievelijk:

$$\hat{a}_1 = \sqrt{\hat{\alpha}_1^2 + \hat{\beta}_1^2} \quad (B4a)$$

$$\hat{\phi} = \arctg(\hat{\beta}_1/\hat{\alpha}_1) \quad \text{als } \hat{\alpha}_1 > 0 \quad (B4b)$$

$$\hat{\phi} = \arctg(\hat{\beta}_1/\hat{\alpha}_1) + \pi \quad \text{als } \hat{\alpha}_1 < 0. \quad (B4c)$$

Uit (B3), (B4a), (B4b) en (B4c) volgt:

$$\begin{aligned} \text{var } \hat{a}_1 = \text{var} \sqrt{(\hat{\alpha}_1^2 + \hat{\beta}_1^2)} & \sim (\alpha_1^2/a_1^2) \text{var } \hat{\alpha}_1 + (\beta_1^2/a_1^2) \text{var } \hat{\beta}_1 \\ & + 2(\alpha_1 \beta_1/a_1^2) \text{cov}(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1) \end{aligned} \quad (\text{B5})$$

$$\begin{aligned} \text{var } \hat{\phi} = \text{var}[\arctg(\hat{\beta}_1/\hat{\alpha}_1)] & \sim (\beta_1^2/a_1^4) \text{var } \hat{\alpha}_1 + (\alpha_1^2/a_1^4) \text{var } \hat{\beta}_1 \\ & - 2(\alpha_1 \beta_1/a_1^4) \text{cov}(\hat{\alpha}_1, \hat{\beta}_1). \end{aligned} \quad (\text{B6})$$

C: Relatieve grootte van de seizoenterm bij de natuurlijke logaritme van de concentratie

In deze appendix wordt nader ingegaan op de bepaling van de relatieve grootte van seizoenveranderingen in de concentraties bij toepassing van een regressiemodel op de logaritmen hiervan. Eerst wordt een model beschouwd met alleen een sinusoidaal verloop:

$$\ln c_i = a_0 + a_1 \sin(2\pi i/N + \phi) + e_i, \quad i = 1, \dots, JN. \quad (C1)$$

De bestudering van dit eenvoudige model is met name zinvol omdat bij de componenten met het sterkste seizoenverloop (Na^+ en Cl^-) de trend- en neerslagterm niet significant zijn. Uit (C1) volgt voor de concentraties c_i :

$$c_i = e^{a_0 + e_i} e^{a_1 \sin(2\pi i/N + \phi)}, \quad i = 1, \dots, JN. \quad (C2)$$

Voor de verwachtingswaarde van c_i geldt derhalve:

$$E(c_i) = D_1 e^{a_1 \sin(2\pi i/N + \phi)}, \quad i = 1, \dots, JN. \quad (C3)$$

met

$$D_1 = E(e^{a_0 + e_i}). \quad (C4)$$

Indien e_i normaal verdeeld is, dan is $\exp(a_0 + e_i)$ een lognormale variabele. Voor de verwachtingswaarde D_1 hiervan geldt:

$$D_1 = e^{a_0 + \sigma^2/2}. \quad (C5)$$

Als a_1 klein is, kan (C3) benaderd worden door:

$$E(c_i) \sim D_1 + a_1 D_1 \sin(2\pi i/N + \phi), \quad i = 1, \dots, JN. \quad (C6)$$

Voor de concentraties c_i is de relatieve grootte van de amplitude van de sinusterm derhalve $a_1 D_1 / D_1 = a_1$.

Een iets betere benadering is mogelijk door de e-macht in het rechterlid

van (C3) te schrijven als:

$$e^{a_1 \sin(2\pi i/N + \phi)} \sim A_0 + A_1 \sin(2\pi i/N + \phi) \quad (C7)$$

met $A_0 \neq 1$ en $A_1 \neq a_1$. De coëfficiënten A_0 en A_1 kunnen als volgt bepaald worden.

De uitdrukking in het linkerlid van (C7) is maximaal e^{a_1} en minimaal e^{-a_1} . Dit maximum en minimum treden op bij dezelfde waarden van ϕ waarvoor de sinusterm zijn extreme waarden aanneemt. De coëfficiënten A_0 en A_1 kunnen nu zodanig gekozen worden dat:

$$A_0 + A_1 = e^{a_1} \quad (C8a)$$

$$A_0 - A_1 = e^{-a_1}. \quad (C8b)$$

Hieruit volgt voor A_0 en A_1 :

$$A_0 = \frac{1}{2}(e^{a_1} + e^{-a_1}) \quad (C9a)$$

$$A_1 = \frac{1}{2}(e^{a_1} - e^{-a_1}) \quad (C9b)$$

zodat voor de relatieve grootte van de amplitude van de seizoenterm verkregen wordt:

$$a_{1,rel.} = A_1/A_0 = \frac{e^{a_1} - e^{-a_1}}{e^{a_1} + e^{-a_1}} = \operatorname{tgh} a_1. \quad (C10)$$

De zo gedefinieerde relatieve amplitude komt bij de componenten Na^+ en Cl^- zeer goed overeen met de waarde van $\hat{a}_1/\hat{\mu}$ bij het regressiemodel voor de oorspronkelijke concentraties. Uit reeksontwikkeling van (C10) volgt:

$$a_{1,rel.} = a_1 - \frac{1}{3} a_1^3 + O(a_1^5). \quad (C11)$$

De relatieve amplitude $a_{1,rel.}$ is dus iets kleiner dan a_1 . Voor Na^+ en Cl^- is a_1 ongeveer gelijk aan 0,6. De term $1/3 a_1^3$ bedraagt dan ruim 10% van a_1 .

Vervolgens wordt het volledige regressiemodel beschouwd:

$$\ln c_i = a_0 + a_1 \sin(2\pi i/N + \phi) + b i/N + c f(h_i) + e_i, \quad i = 1, \dots, JN. \quad (C12)$$

Voor de bepaling van de relatieve grootte van de seizoenterm in de oorspronkelijke concentraties worden de variabelen i/N en $f(h_i)$ eerst herleid tot variabelen die gemiddeld nul zijn. Hiertoe wordt gedefinieerd:

$$i^* = i - \frac{1}{2}(1 + JN) \quad (C13)$$

en

$$f^*(h_i) = f(h_i) - E\{\bar{f}(h)\}, \quad (C14)$$

waarbij $\bar{f}(h)$ het gemiddelde is van de getransformeerde neerslaghoeveelheden $f(h_i)$. Met deze definities kan het regressiemodel geschreven worden als:

$$\ln c_i = \mu + a_1 \sin(2\pi i^*/N + \phi) + b i^*/N + c f^*(h_i) + e_i, \quad i = 1, \dots, JN \quad (C15)$$

waarbij

$$\mu = a_0 + \frac{1}{2} b(1 + JN) + c E\{\bar{f}(h)\}. \quad (C16)$$

Voor de concentraties c_i geldt nu:

$$c_i = e^{\mu + e_i a_1 \sin(2\pi i^*/N + \phi) + b i^*/N + c f^*(h_i)}, \quad i = 1, \dots, JN. \quad (C17)$$

De fouten e_i hebben voor de meeste componenten bij benadering een normale verdeling. Voor de verwachtingswaarde van de concentratie c_i bij een gegeven neerslaghoeveelheid h_i geldt dan:

$$\begin{aligned}
 E(c_i | h_i) &= D_2 e^{a_1 \sin(2\pi i/N + \phi) + b i^*/N + c f^*(h_i)} \\
 &\sim D_2 \{1 + a_1 \sin(2\pi i/N + \phi) + b i^*/N \\
 &\quad + c f^*(h_i)\}, \quad i = 1, \dots, JN.
 \end{aligned}
 \tag{C18}$$

met

$$D_2 = e^{\mu + \sigma^2/2}.
 \tag{C19}$$

Voor zeer droge maanden is de laatste benadering vrij ruw, omdat de term $c f^*(h_i)$ dan bijna gelijk aan 1 is. Dit is één van de oorzaken dat de regressiecoëfficiënt van de neerslagterm bij de oorspronkelijke concentraties vrij sterk kan verschillen van $D_2 c$. De amplitude van de seizoenterm komt daarentegen voor de meeste componenten zeer goed overeen met $D_2 a_1$. Voor de relatieve grootte van de amplitude kan men a_1 of $a_{1,rel}$ in verg. (C10) blijven aanhouden. Het verschil tussen deze twee grootheden is minder dan 5% voor alle componenten met een sterke invloed van de neerslaghoeveelheid op de gemeten concentraties.

Door een systematisch seizoenverloop in de term $f^*(h_i)$ kan de relatieve grootte van het seizoenverloop in de concentraties c_i in principe afwijken van $a_{1,rel}$. Uit de figuren 11 t/m 14 blijkt dat dit voor H_3O^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} en NO_3^- niet het geval is.

D: Minimale en maximale neerslaghoeveelheid

Voor zeer droge en zeer natte maanden bestaat de kans dat het regressiemodel voor respectievelijk de depositie en de concentratie negatieve waarden berekent. In werkelijkheid komen negatieve waarden natuurlijk niet voor. Hieronder volgen voor de depositie en de concentratie afleidingen van de uitdrukkingen voor de minimale, respectievelijk maximale hoeveelheid neerslag, waarbij het zeker is dat het model geen negatieve waarden berekent. De kans op een negatieve y_i wordt groter als:

- de coëfficiënt a_0 sterk negatief is,
- de coëfficiënt a_1 een grote waarde heeft, dat wil zeggen een grote seizoenterm, en
- de coëfficiënt b sterk van nul verschilt; bij een negatieve trend is er dan een grote kans op een negatieve y voor grote i ; bij een positieve trend daarentegen voor kleine i .

Aangezien moet gelden dat $\hat{y}_i \geq 0$, volgt voor de depositie uit vergelijking (1) met $f(h_i) = \sqrt{h_i}$:

$$\hat{a}_0 + \hat{a}_1 \sin(2\pi i/N + \hat{\phi}) + \hat{b} i/N + \hat{c} \sqrt{h_i} \geq 0. \quad (D1)$$

Om er zeker van te zijn dat het linkerlid van (D1) groter dan nul is moet gelden:

$$\hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} i/N + \hat{c} \sqrt{h_i} \geq 0, \quad (D2)$$

ofwel

$$\sqrt{h_i} \geq -(\hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} i/N)/\hat{c}, \quad (D3)$$

waarbij $\hat{c} > 0$, aangezien er een positieve correlatie tussen de wortel van de neerslaghoeveelheid $\sqrt{h_i}$ en de depositie bestaat. Voor de minimale neerslaghoeveelheid geldt dan:

$$h_i(\min) = (\hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} i/N)^2 / \hat{c}^2 \quad \text{als } \hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} i/N < 0 \quad (D4)$$

$$h_i(\min) = 0 \quad \text{als } \hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} i/N \geq 0.$$

Daar de concentratie negatief gecorreleerd is met de neerslaghoeveelheid, is er een maximale neerslaghoeveelheid waarbij het zeker is dat het model geen negatieve waarden berekent. Met $f(h_i) = 1/\sqrt{h_i}$ krijgt men, analoog aan (D2), de volgende uitdrukking:

$$\hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} i/N + \hat{c}/\sqrt{h_i} \geq 0, \quad (D5)$$

waarbij $\hat{c} > 0$, aangezien er een positieve correlatie tussen $1/\sqrt{h_i}$ en de concentratie bestaat. Uit (D5) volgt voor de maximale neerslaghoeveelheid:

$$\begin{aligned} h_i(\max) &= \hat{c}^2 / (\hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} i/N)^2 && \text{als } \hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} i/N < 0 \\ h_i(\max) &= \infty && \text{als } \hat{a}_0 - \hat{a}_1 + \hat{b} i/N \geq 0. \end{aligned} \quad (D6)$$

Wanneer y_i de natuurlijke logaritme van de concentratie is hoeft men geen maximale of minimale neerslaghoeveelheid aan te geven, aangezien dan negatieve waarden van y_i geoorloofd zijn.

E: De invloed van het bemonsteringsinterval op de correlatiecoëfficiënten tussen de depositie (of concentratie) en de neerslaghoeveelheid

In paragraaf 3.2.4 is gesteld dat correlatiecoëfficiënten voor weekmonsters vergelijkbaar zijn met die voor maandmonsters, omdat de meetwaarden van opeenvolgende weekmonsters vrijwel onafhankelijk zijn. Deze stelling berust op de volgende redenering.

Stel dat h_i de neerslaghoeveelheid is in de i -de week en d_i de depositie. Daarnaast worden de volgende gesommeerde hoeveelheden gedefinieerd:

$$S_{n,h} = \sum_{i=1}^n h_i \quad \text{en} \quad S_{n,d} = \sum_{i=1}^n d_i \quad (\text{E1})$$

Bij afwezigheid van correlatie in de tijd geldt:

$$\text{var } S_{n,h} = n \text{ var } h_i \quad (\text{E2a})$$

$$\text{var } S_{n,d} = n \text{ var } d_i \quad (\text{E2b})$$

$$\text{cov}(S_{n,h}, S_{n,d}) = n \text{ cov}(h_i, d_i) \quad (\text{E2c})$$

zodat:

$$\text{corr}(S_{n,h}, S_{n,d}) = \text{corr}(h_i, d_i). \quad (\text{E3})$$

De correlatiecoëfficiënt tussen de gesommeerde hoeveelheden is dus hetzelfde als de correlatiecoëfficiënt tussen de oorspronkelijke meetwaarden.

Voor de correlatiecoëfficiënt tussen de concentratie en de neerslaghoeveelheid geldt een relatie als (E3) slechts bij benadering, daar concentraties over een langer interval niet verkregen worden door concentraties van weekmonsters op te tellen, maar door deze te wegen met de bijbehorende neerslaghoeveelheid. Om een soortgelijke reden is de correlatiecoëfficiënt tussen de deposities en de getransformeerde neerslaghoeveelheden voor maandmonsters slechts bij benadering gelijk aan die voor weekmonsters.

tabellen en figuren

Tabel 1 : Gemiddelde, multipele correlatiecoëfficiënt, (relatieve) residuele standaardafwijking, intercept en standaardafwijking van het intercept voor H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} en de potentiële hoeveelheid zuur.

concentratie ($\mu\text{mol l}^{-1}$)

component	$\hat{\mu}$	R	$\hat{\sigma}_e/\hat{\mu}$	\hat{a}_0	$\hat{\sigma}_{\hat{a}_0}$
H_3O^+	39	0,43	0,46	50	40
NH_4^+	125	0,87	0,21	-9	12
NO_3^-	67	0,89	0,22	-5	7
SO_4^{2-}	78	0,90	0,14	15	5
SO_4^{2-} cor.*	70	0,89	0,17	8	5

ln concentratie ($\ln \mu\text{mol l}^{-1}$)

component	$\hat{\mu}$	R	$\hat{\sigma}_e$	\hat{a}_0	$\hat{\sigma}_{\hat{a}_0}$
H_3O^+	3,54	0,44	0,51	4,12	0,24
NH_4^+	4,76	0,87	0,19	3,80	0,09
NO_3^-	4,12	0,92	0,18	3,24	0,08
SO_4^{2-}	4,32	0,91	0,12	3,60	0,06
SO_4^{2-} cor.*	4,19	0,90	0,15	3,41	0,07

depositie ($\text{mmol m}^{-2} \text{ maand}^{-1}$)

component	$\hat{\mu}$	R	$\hat{\sigma}_e/\hat{\mu}$	\hat{a}_0	$\hat{\sigma}_{\hat{a}_0}$
H_3O^+	2,55	0,74	0,43	-1,72	0,54
NH_4^+	7,16	0,80	0,19	1,19	0,68
NO_3^-	3,81	0,87	0,18	0,15	0,34
SO_4^{2-}	4,62	0,92	0,11	0,01	0,26
SO_4^{2-} cor.*	4,04	0,87	0,14	0,52	0,29
pot. zuur**	16,87	0,84	0,18	0,66	1,50

* SO_4^{2-} cor. is voor zeezout gecorrigeerde hoeveelheid SO_4^{2-} .

** pot. zuur is de potentiële hoeveelheid zuur.

Tabel 2 : Gemiddelde en karakteristieken van de trendterm bij H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , de potentiële hoeveelheid zuur en functies van de neerslag $1/\sqrt{h_i}$ en $\sqrt{h_i}$. Deze karakteristieken zijn: geschatte jaarlijkse verandering, relatieve jaarlijkse verandering, t-waarde bij een toets op trend en relatieve detecteerbare trend in een reeks van vijf jaar voor bovengenoemde componenten. Voor de ln concentratie zijn tussen haakjes in de laatste kolom resultaten gegeven met betrekking tot de relatieve detecteerbare trend bij een regressiemodel zonder seizoenterm en neerslagterm, ontleend aan Buishand (1986). Volgens vergelijking (A5) is b_{rel} gedefinieerd als: $b_{\text{rel}} = \{E(c_{i+N}) - E(c_i)\} / E(c_i) = e^b - 1$.

concentratie ($\mu\text{mol l}^{-1}$) of $1/\sqrt{h_i}$ ($\text{mm}^{-\frac{1}{2}}\text{maand}^{\frac{1}{2}}$)

component	$\hat{\mu}$	\hat{b}	$\hat{b}/\hat{\mu}(\%)$	t	$\hat{b}_{80}/\hat{\mu}(\%)$
H_3O^+	39	-3,0	-7,7	-3,0	11,6
NH_4^+	125	-2,8	-2,2	-1,9	5,3
NO_3^-	67	-1,6	-2,4	-2,0	5,6
SO_4^{2-}	78	-2,8	-3,6	-4,8	3,5
SO_4^{2-} cor.	70	-2,9	-4,1	-4,6	4,1
$1/\sqrt{h_i}$	0,14	0,0	0,0	0,0	6,8

ln concentratie ($\ln \mu\text{mol l}^{-1}$) of $1/\sqrt{h_i}$ ($\text{mm}^{-\frac{1}{2}}\text{maand}^{\frac{1}{2}}$)

component	$\hat{\mu}$	\hat{b}	$\hat{b}_{\text{rel}}(\%)$	t	$\hat{b}_{80,\text{rel}}(\%)$
H_3O^+	3,54	-0,089	-8,5	-3,2	12,8 (10)
NH_4^+	4,76	-0,019	-1,9	-1,8	4,8 (13)
NO_3^-	4,12	-0,031	-3,0	-3,2	4,5 (11)
SO_4^{2-}	4,32	-0,033	-3,2	-4,9	3,1 (-)
SO_4^{2-} cor.	4,19	-0,041	-4,0	-5,1	3,8 (9)
$1/\sqrt{h_i}$	0,14	0,0	0,0	0,0	6,8 (-)

depositie ($\text{mmol m}^{-2}\text{maand}^{-1}$) of $\sqrt{h_i}$ ($\text{mm}^{\frac{1}{2}}\text{maand}^{-\frac{1}{2}}$)

component	$\hat{\mu}$	\hat{b}	$\hat{b}/\hat{\mu}(\%)$	t	$\hat{b}_{80}/\hat{\mu}(\%)$
H_3O^+	2,55	-0,13	-5,1	-2,2	10,9
NH_4^+	7,16	-0,16	-2,3	-2,2	4,8
NO_3^-	3,81	-0,08	-2,2	-2,2	4,6
SO_4^{2-}	4,62	-0,12	-2,6	-4,2	2,8
SO_4^{2-} cor.	4,04	-0,14	-3,5	-4,4	3,6
pot. zuur	16,87	-0,46	-2,7	-2,8	4,5
$\sqrt{h_i}$	7,92	0,0	0,0	0,0	6,0

Tabel 3 : Gemiddelde, coëfficiënt van de neerslagterm, t-waarde bij deze coëfficiënt en maximale en minimale neerslaghoeveelheid volgens vergelijkingen (22) en (21) voor H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} en de potentiële hoeveelheid zuur.

concentratie ($\mu\text{mol l}^{-1}$)

component	$\hat{\mu}$	\hat{c}	t	$h_i(\text{max})$ (mm maand^{-1})
H_3O^+	39	0	0,0	∞
NH_4^+	125	1060	13,8	447
NO_3^-	67	570	13,3	260
SO_4^{2-}	78	540	16,3	1933
SO_4^{2-} cor.	70	540	15,6	713

ln concentratie ($\ln \mu\text{mol l}^{-1}$)

component	$\hat{\mu}$	\hat{c}	t
H_3O^+	3,54	-1,94	-1,3
NH_4^+	4,76	7,59	13,4
NO_3^-	4,12	7,30	14,0
SO_4^{2-}	4,32	6,21	17,0
SO_4^{2-} cor.	4,19	6,89	15,7

depositie ($\text{mmol m}^{-2} \text{ maand}^{-1}$)

component	$\hat{\mu}$	\hat{c}	t	$h_i(\text{min})$ (mm maand^{-1})
H_3O^+	2,55	0,60	9,4	5,4
NH_4^+	7,16	0,83	10,5	1,5
NO_3^-	3,81	0,50	12,5	3,4
SO_4^{2-}	4,62	0,62	20,5	1,8
SO_4^{2-} cor.	4,04	0,51	15,2	1,8
pot. zuur	16,87	2,25	12,9	2,5

Tabel 4 : Correlatiecoëfficiënten van de natuurlijke logaritme van de concentratie van de componenten H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- en SO_4^{2-} met een functie van de neerslag voor drie stations in Nederland en een station in Surrey, Engeland (Skeffington, 1984b). Voor de Nederlandse stations wordt de functie van de neerslag gegeven door: $f(h_i) = 1/\sqrt{h_i}$; voor Surrey is deze functie $f(h_i) = h_i$.

component	De Kooy	De Bilt	Eindhoven	Surrey
H_3O^+	-0,31	-0,19	-0,05	-0,04
NH_4^+	0,58	0,77	0,60	-0,40
NO_3^-	0,76	0,76	0,60	-0,35
SO_4^{2-}	0,64	0,84	0,81	-0,46

Tabel 5 : Correlatiecoëfficiënten van de depositie van de componenten H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- en SO_4^{2-} met een functie van de neerslag voor drie stations in Nederland en een station in Surrey, Engeland (Skeffington, 1984b). Voor de Nederlandse stations wordt de functie van de neerslag gegeven door: $f(h_i) = \sqrt{h_i}$; voor Surrey is deze functie: $f(h_i) = h_i^a$. De waarde van de coëfficiënt a staat in de laatste kolom van de tabel.

component	De Kooy	De Bilt	Eindhoven	Surrey	a
H_3O^+	0,67	0,68	0,56	0,68	0,93
NH_4^+	0,70	0,62	0,69	0,32	0,44
NO_3^-	0,71	0,64	0,57	0,57	0,65
SO_4^{2-}	0,85	0,82	0,77	0,73	0,68

Tabel 6 : Gemiddelde en parameters van de seizoenterm voor H_3O^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , de potentiële hoeveelheid zuur en functies van de neerslag $1/\sqrt{h_1}$ en $\sqrt{h_1}$. Deze parameters zijn respectievelijk: absolute grootte, standaarddeviatie en relatieve grootte van de amplitude, fasehoek, maand waarin de seizoenterm maximaal is, standaarddeviatie van de fasehoek omgerekend naar maanden en de waarde van de toetsingsgrootte Q om te onderzoeken of de seizoenterm significant is (zie paragraaf 2.3.2).

concentratie ($\mu\text{mol l}^{-1}$) of $1/\sqrt{h_1}$ ($\text{mm}^{-\frac{1}{2}}\text{maand}^{\frac{1}{2}}$)

component	Amplitude				Faseverschuiving			Q
	$\hat{\mu}$	\hat{a}_1	$\hat{\sigma}_{a_1}$	$\hat{a}_1/\hat{\mu}(\%)$	$\hat{\phi}(\circ)$	maand	$\hat{\sigma}_{\phi}$	
H_3O^+	39	8	-	19	-61	5	-	3,6*
NH_4^+	125	22	4	18	-7	3	0,4	14,8
NO_3^-	67	19	2	29	-69	5	0,2	34,9
SO_4^{2-}	78	8	2	10	29	2	0,4	9,8
$\text{SO}_4^{2-}\text{cor.}$	70	7	2	10	-10	3	0,5	7,9
$1/\sqrt{h_1}$	0,14	0,010	-	7	-90	6	-	1,4

ln concentratie ($\ln \mu\text{mol l}^{-1}$) of $1/\sqrt{h_1}$ ($\text{mm}^{-\frac{1}{2}}\text{maand}^{\frac{1}{2}}$)

component	Amplitude				Faseverschuiving			Q
	$\hat{\mu}$	\hat{a}_1	$\hat{\sigma}_{a_1}$	$\hat{a}_1,\text{rel.}$	$\hat{\phi}(\circ)$	maand	$\hat{\sigma}_{\phi}$	
H_3O^+	3,54	0,20	-	19	-43	4	-	3,0*
NH_4^+	4,76	0,18	0,03	17	-13	3	0,3	17,1
NO_3^-	4,12	0,31	0,03	30	-72	5	0,2	62,0
SO_4^{2-}	4,32	0,10	0,03	9	22	2	0,4	11,9
$\text{SO}_4^{2-}\text{cor.}$	4,19	0,10	0,02	11	-25	4	0,4	10,2
$1/\sqrt{h_1}$	0,14	0,010	-	7	-90	6	-	1,4

depositie ($\text{mmol m}^{-2}\text{maand}^{-1}$) of $\sqrt{h_1}$ ($\text{mm}^{\frac{1}{2}}\text{maand}^{-\frac{1}{2}}$)

component	Amplitude				Faseverschuiving			Q
	$\hat{\mu}$	\hat{a}_1	$\hat{\sigma}_{a_1}$	$\hat{a}_1/\hat{\mu}(\%)$	$\hat{\phi}(\circ)$	maand	$\hat{\sigma}_{\phi}$	
H_3O^+	2,55	0,60	0,18	23	-66	5	0,6	5,6
NH_4^+	7,16	1,31	0,21	18	-21	4	0,3	18,7
NO_3^-	3,81	1,24	0,11	32	-71	5	0,2	64,4
SO_4^{2-}	4,62	0,39	0,08	8	14	3	0,4	10,7
$\text{SO}_4^{2-}\text{cor.}$	4,04	0,47	0,09	12	-37	4	0,4	13,6
pot. zuur	16,9	3,1	0,5	18	-29	4	0,3	20,5
$\sqrt{h_1}$	7,92	0,44	-	6	90	12	-	1,1

* Exacte toetsingsgrootte Q volgens vergelijking (16); de andere waarden voor Q zijn benaderde waarden volgens vergelijking (19).

Tabel 7 : Enige resultaten voor Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , F^- en Cl^- . Deze zijn respectievelijk: gemiddelde, multipele correlatiecoëfficiënt, (relatieve) residuele standaardafwijking, relatieve jaarlijkse verandering, relatieve detecteerbare trend in een reeks van vijf jaar, coëfficiënt van de neerslagterm, relatieve grootte van de seizoenterm en de maand waarin de seizoenterm maximaal is. Bij de natuurlijke logaritme van de concentratie zijn tussen haakjes tevens resultaten ontleend aan Buishand (1986) vermeld. Alle significante waarden van coëfficiënten zijn onderstreept.

concentratie ($\mu\text{mol l}^{-1}$)

component	$\hat{\mu}$	R	$\hat{\sigma}_e/\hat{\mu}$	$\hat{b}/\hat{\mu}(\%)$	$\hat{b}_{80}/\hat{\mu}(\%)$	ϵ	$\hat{a}_1/\hat{\mu}(\%)$	maand
Na^+	142,1	0,63	0,52	1,3	13,1	0	<u>59</u>	12
K^+	7,0	0,65	0,37	-0,4	9,3	<u>54</u>	<u>18</u>	10
Ca^{2+}	22,1	0,87	0,24	<u>-4,2</u>	5,9	<u>215</u>	8	6
Mg^{2+}	18,1	0,59	0,48	-1,7	11,9	<u>40</u>	<u>48</u>	12
Zn^{2+}	0,6	0,73	0,54	<u>-20,8</u>	10,7	<u>6</u>	<u>35</u>	2
F^-	3,7	0,85	0,31	<u>-8,9</u>	7,8	<u>34</u>	<u>38</u>	2
Cl^-	166,2	0,66	0,52	0,1	13,1	0	<u>63</u>	12

In concentratie ($\ln \mu\text{mol l}^{-1}$)

component	$\hat{\mu}$	R	$\hat{\sigma}_e$	$\hat{b}_{\text{rel}}(\%)$	$\hat{b}_{80,\text{rel}}(\%)$	ϵ	$\hat{a}_{1,\text{rel}}(\%)$	maand
Na^+	4,75	0,70	0,49	0,0	12,3 (15)	0,0	<u>58</u>	12
K^+	1,86	0,66	0,31	0,2	7,8 (8)	<u>6,8</u>	<u>18</u>	11
Ca^{2+}	3,02	0,84	0,24	<u>-4,6</u>	6,1 (12)	<u>8,8</u>	9	6
Mg^{2+}	2,74	0,64	0,45	-1,9	11,2 (-)	<u>2,7</u>	<u>48</u>	12
Zn^{2+}	-0,65	0,84	0,31	<u>-16,1</u>	6,2 (14)	<u>7,3</u>	<u>25</u>	3
F^-	1,18	0,89	0,23	<u>-8,1</u>	5,8 (7)	<u>7,8</u>	<u>36</u>	12
Cl^-	4,85	0,73	0,49	0,0	12,3 (-)	0,3	<u>62</u>	12

depositie ($\text{mmol m}^{-2} \text{ maand}^{-1}$)

component	$\hat{\mu}$	R	$\hat{\sigma}_e/\hat{\mu}$	$\hat{b}/\hat{\mu}(\%)$	$\hat{b}_{80}/\hat{\mu}(\%)$	ϵ	$\hat{a}_1/\hat{\mu}(\%)$	maand
Na^+	9,62	0,76	0,59	3,7	14,7	<u>1,95</u>	<u>65</u>	12
K^+	0,41	0,69	0,34	1,1	8,5	<u>0,05</u>	<u>19</u>	11
Ca^{2+}	1,25	0,65	0,23	<u>-4,2</u>	5,8	<u>0,11</u>	8	6
Mg^{2+}	1,18	0,73	0,54	1,1	13,5	<u>0,21</u>	<u>55</u>	12
Zn^{2+}	0,04	0,73	0,41	<u>-18,7</u>	8,1	<u>0,002</u>	<u>29</u>	2
F^-	0,21	0,85	0,22	<u>-8,2</u>	5,5	<u>0,02</u>	<u>33</u>	2
Cl^-	11,30	0,76	0,59	3,5	14,9	<u>2,30</u>	<u>68</u>	12

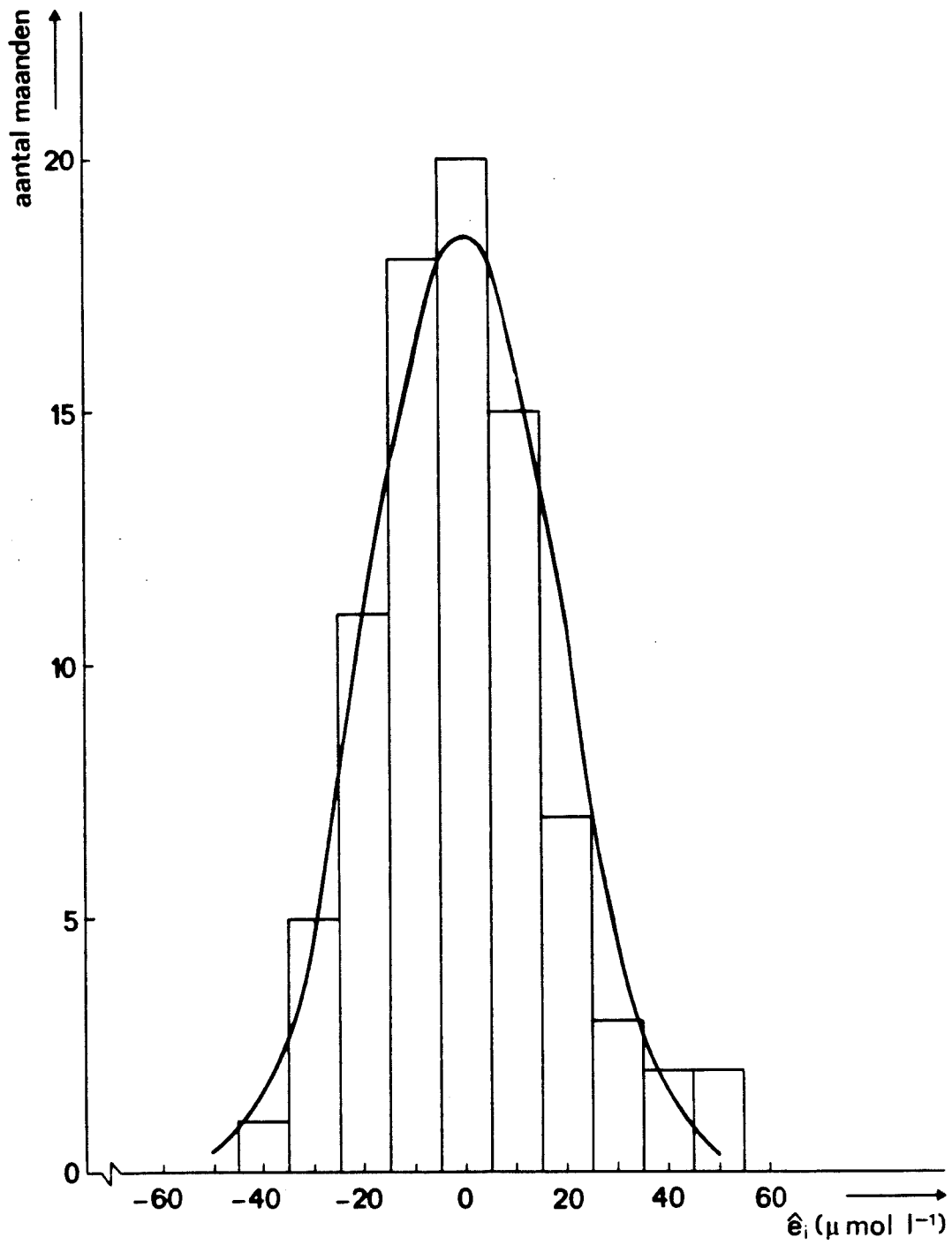


Fig. 1 : Frequentieverdeling van de residuen $\hat{\epsilon}_i$ bij het regressiemodel voor de concentratie van hydroniumionen, met bijbehorende Gaussische verdeling.

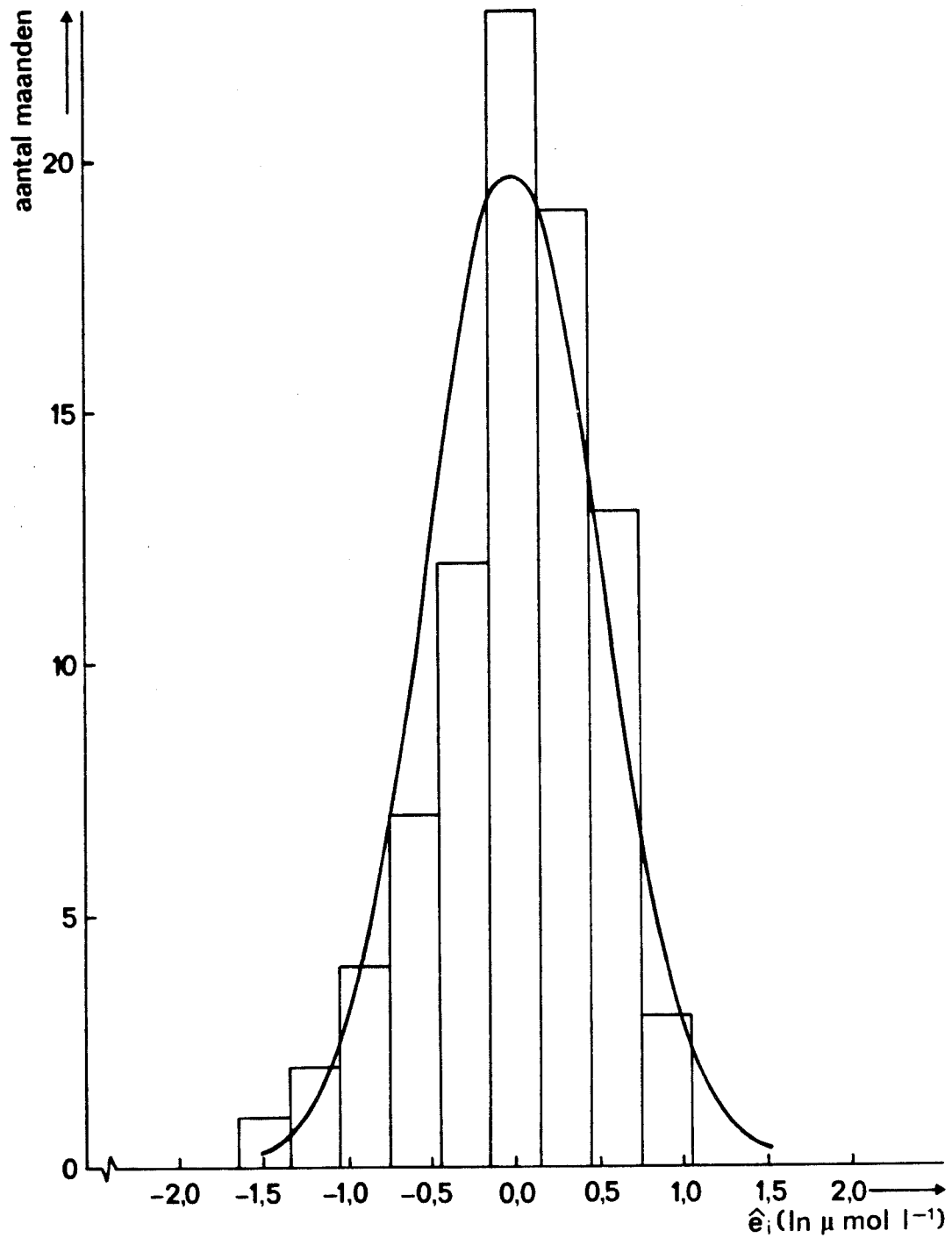


Fig. 2 : Frequentieverdeling van de residuen $\hat{\epsilon}_i$ bij het regressiemodel voor de ln concentratie van hydroniumionen, met bijbehorende Gaussische verdeling.

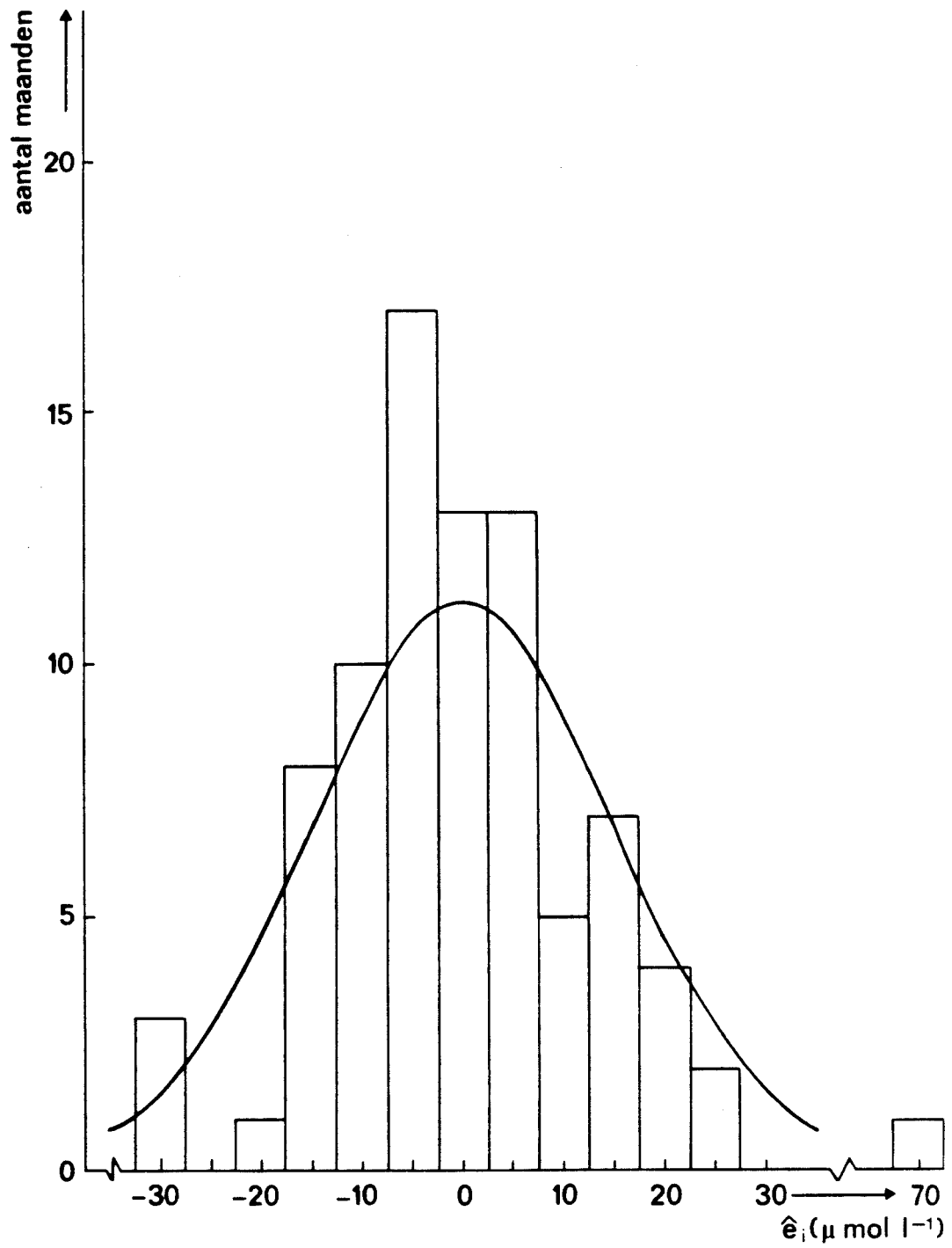


Fig. 3 : Frequentieverdeling van de residuen $\hat{\epsilon}_i$ bij het regressiemodel voor de concentratie van nitraat, met bijbehorende Gaussische verdeling.

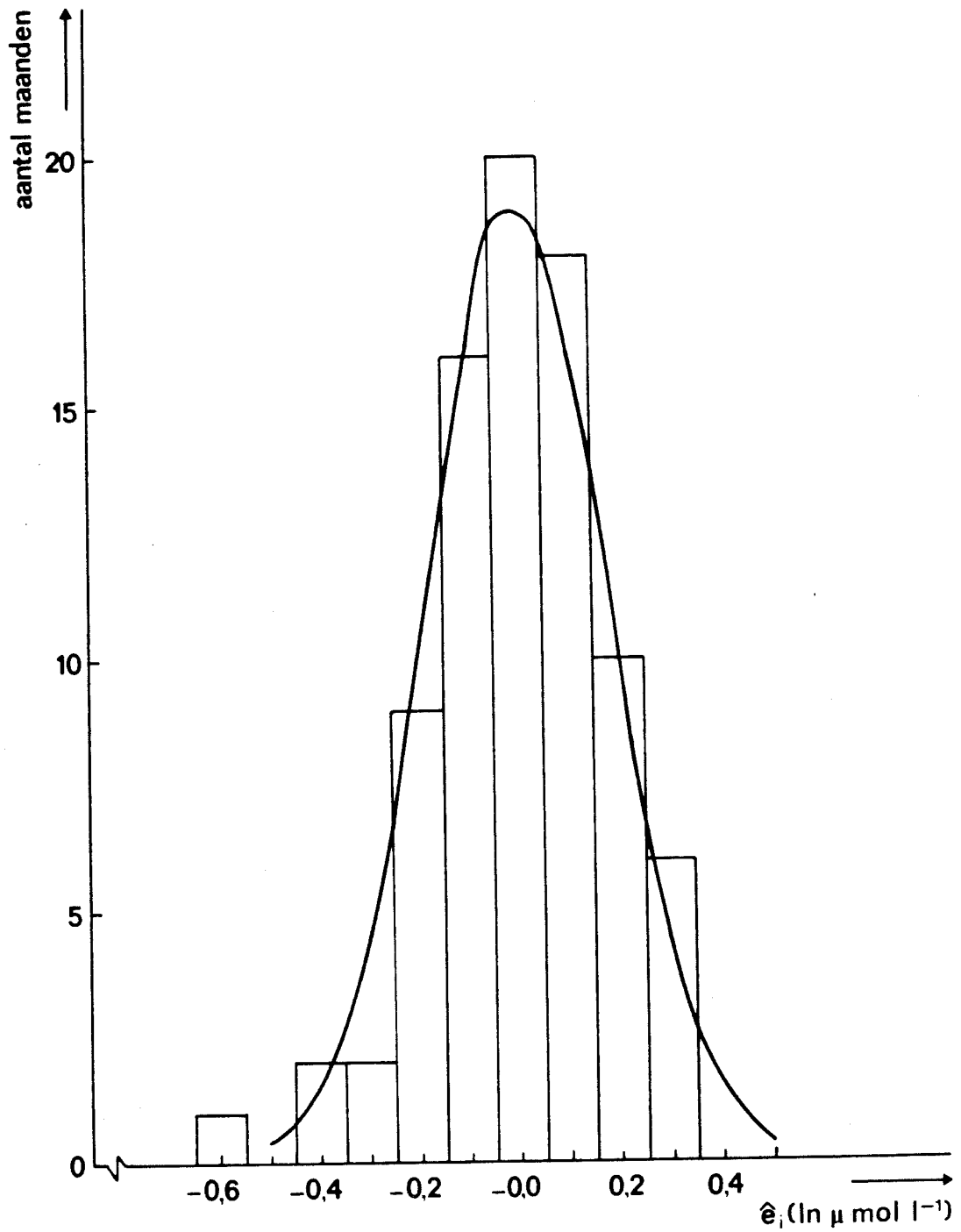


Fig. 4 : Frequentieverdeling van de residuen $\hat{\epsilon}_i$ bij het regressiemodel voor de ln concentratie van nitraat, met bijbehorende Gaussische verdeling.

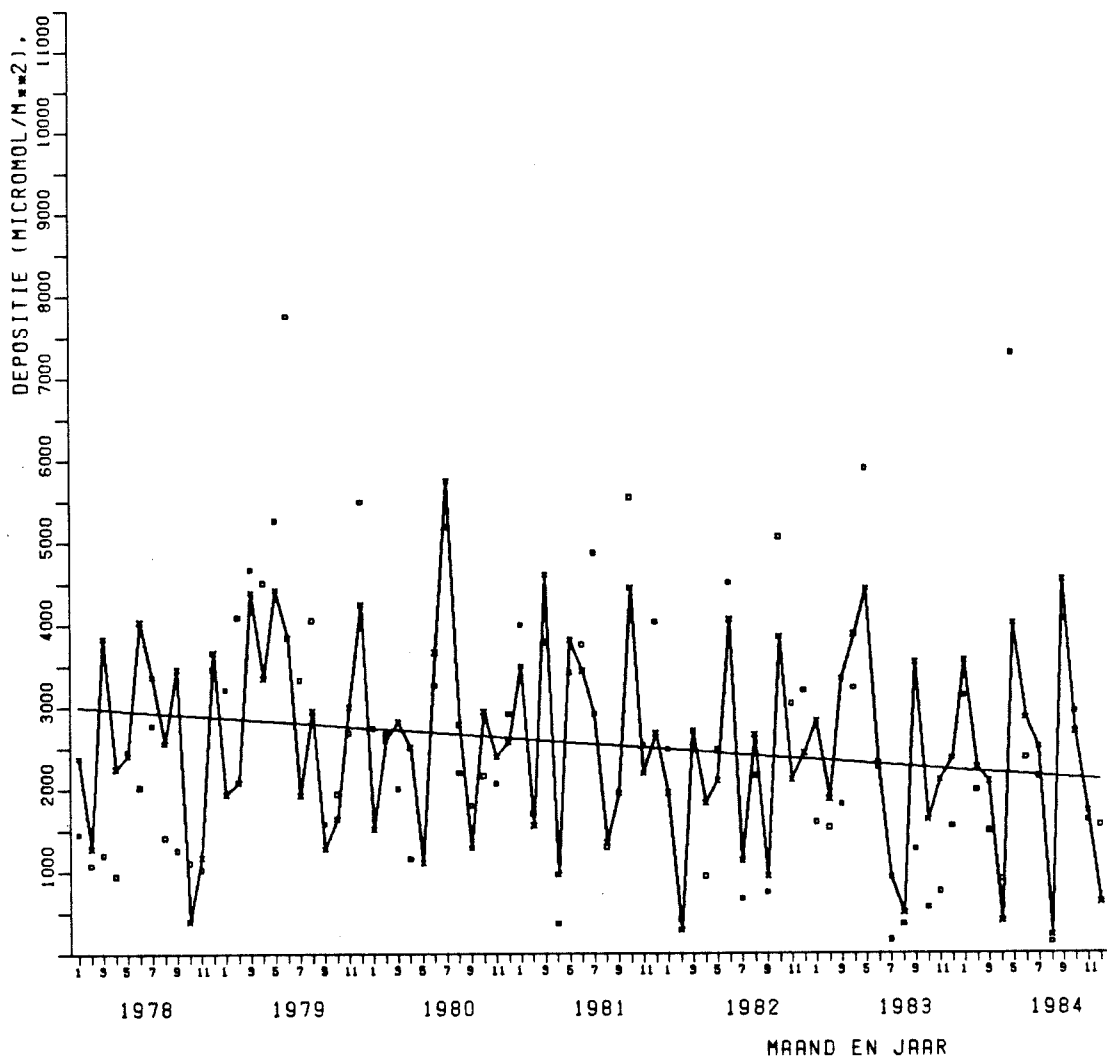


Fig. 5 : Landgemiddelde gegevens van de depositie van hydroniumionen per maand. De losse punten zijn de waarden die uit gegevens van de gemeten concentraties en de neerslaghoeveelheden berekend zijn. De met lijnen verbonden punten geven de waarden aan die volgens het regressiemodel berekend zijn. De rechte doorgetrokken lijn is de trend, bepaald uit het gemiddelde van de maandelijkse deposities en \hat{b} de jaarlijkse verandering in depositie.

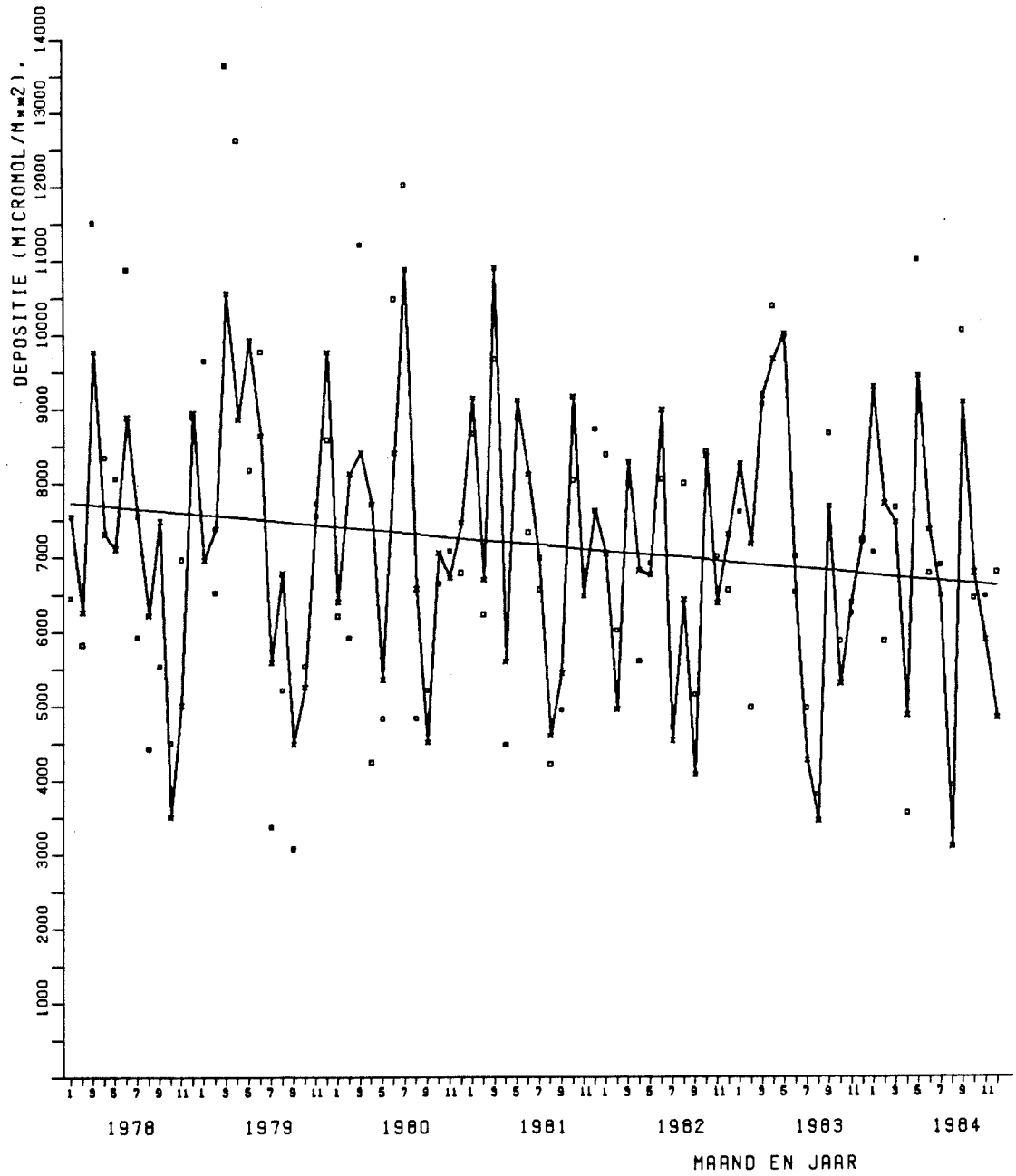


Fig. 6 : Als figuur 5, maar nu voor de depositie van ammonium.

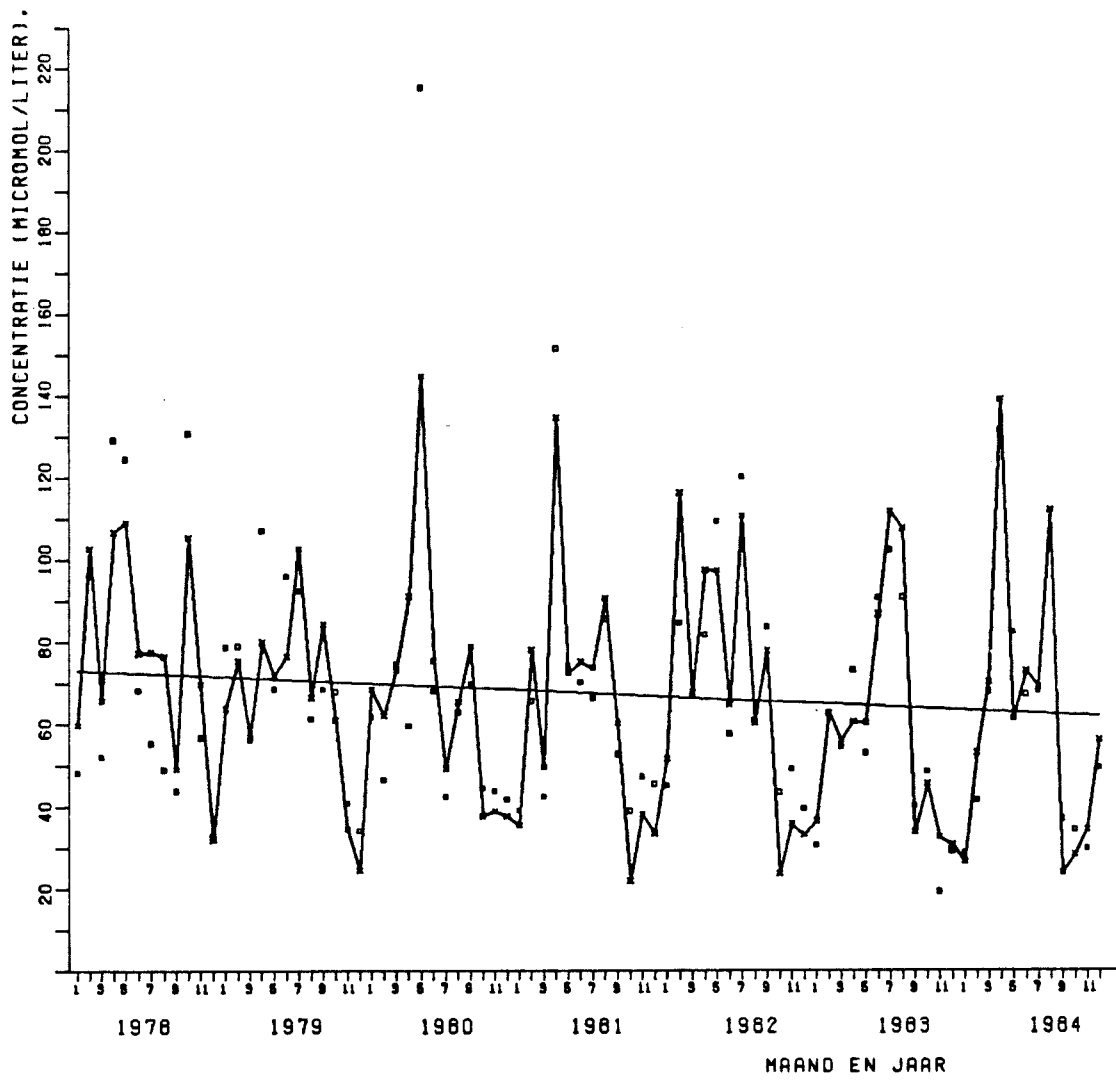


Fig. 7 : Als figuur 5, maar nu voor de concentratie van nitraat.

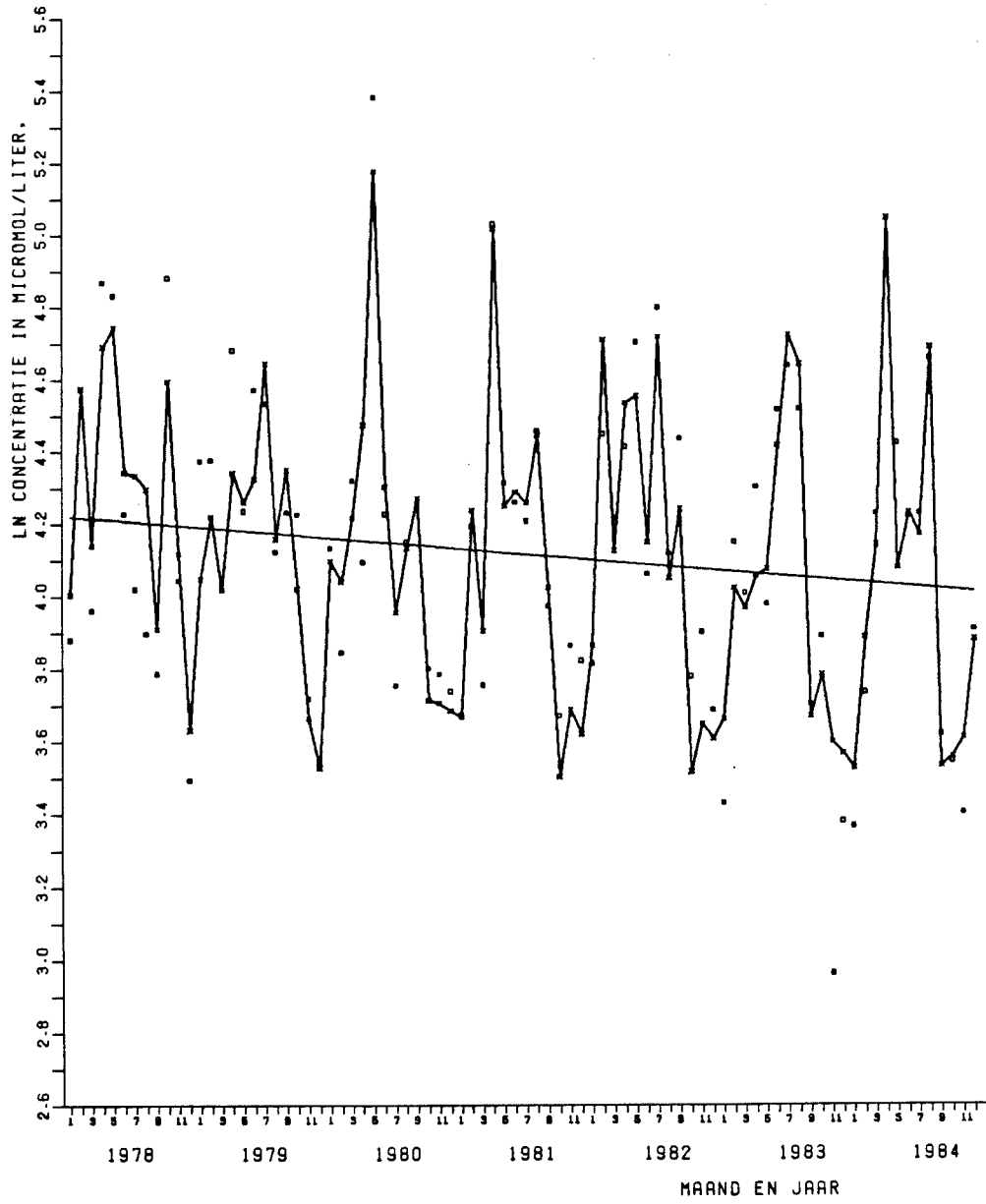


Fig. 8 : Als figuur 5, maar nu voor de ln concentratie van nitraat.

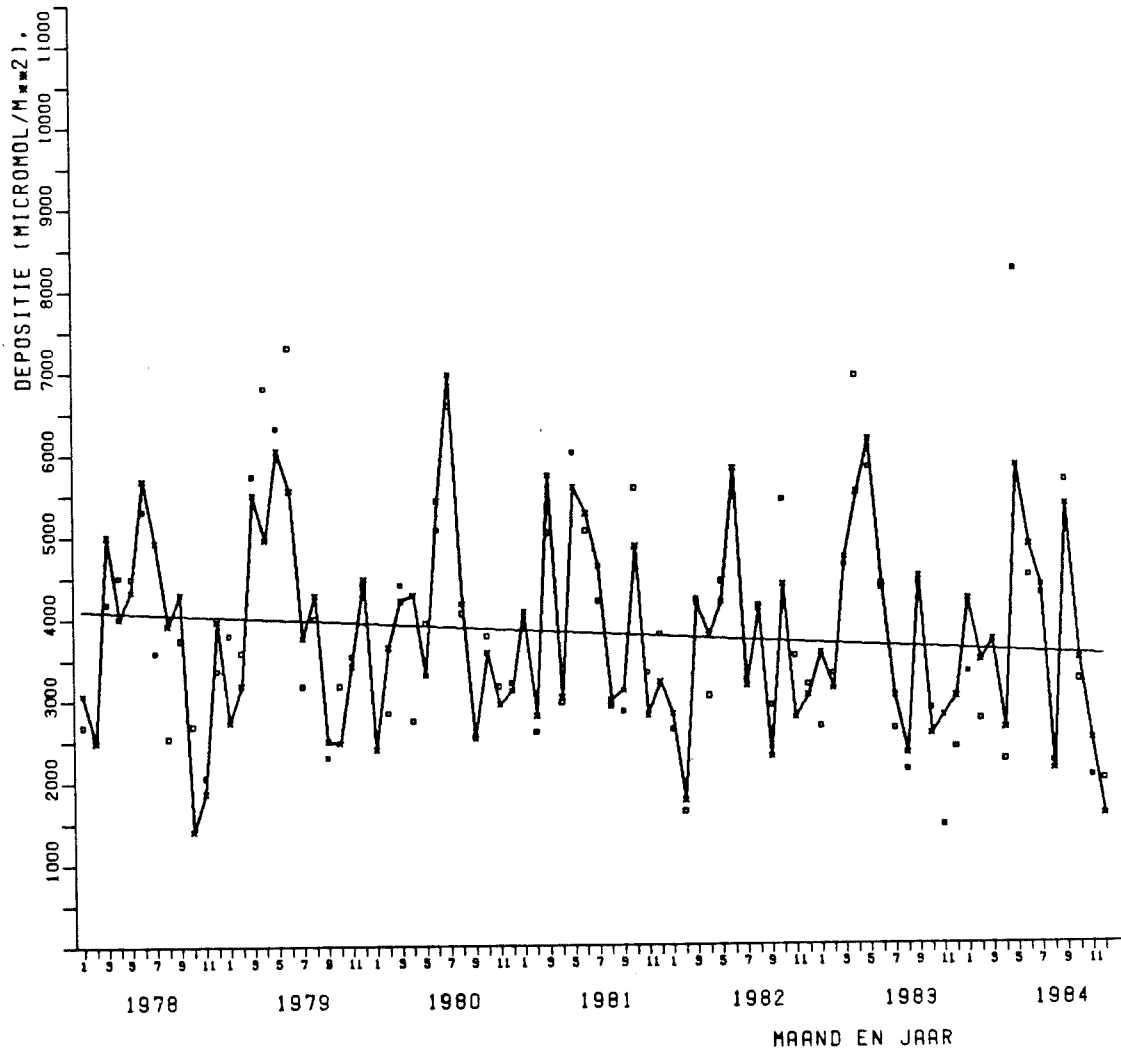


Fig. 9 : Als figuur 5, maar nu voor de depositie van nitraat.

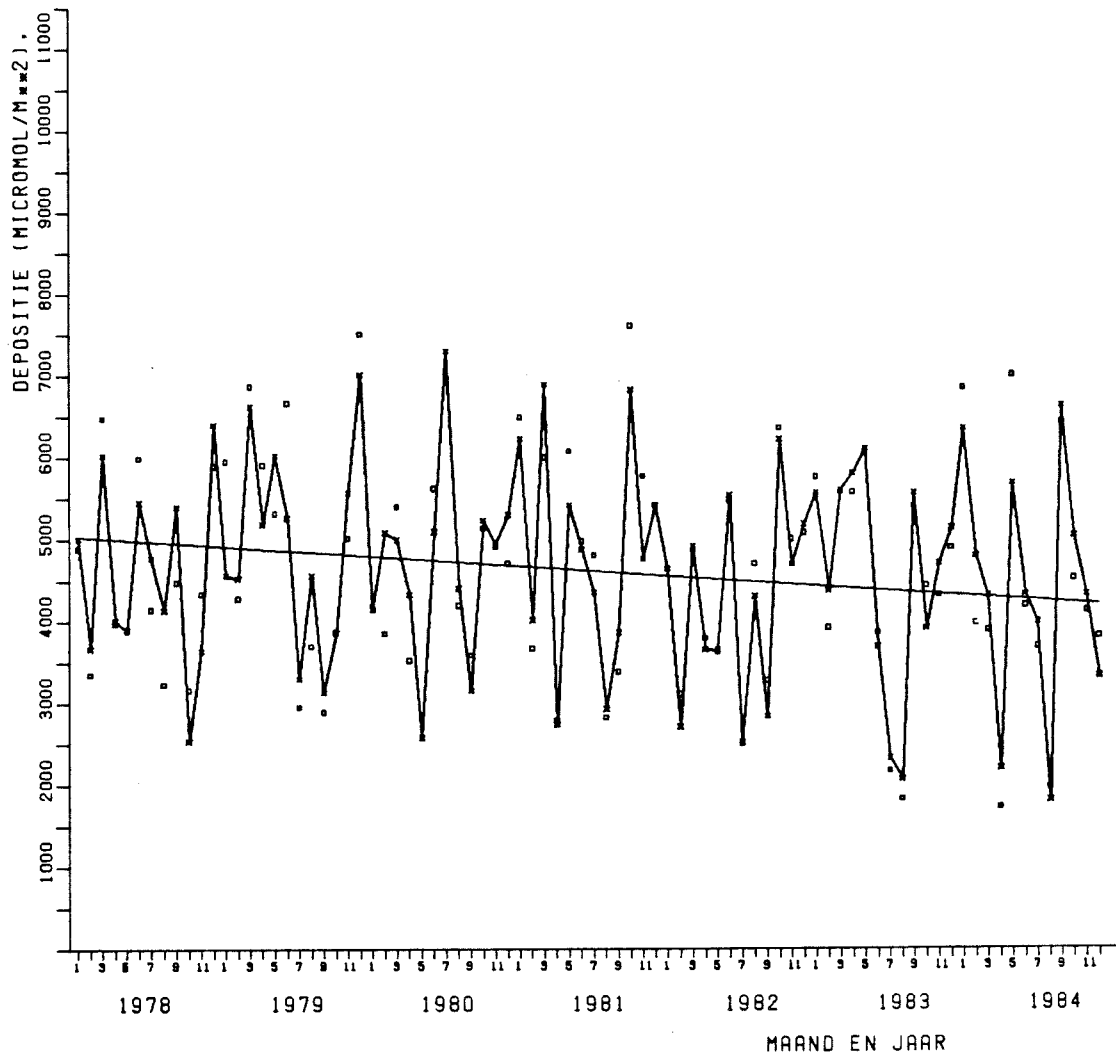


Fig. 10: Als figuur 5, maar nu voor de depositie van sulfaat.

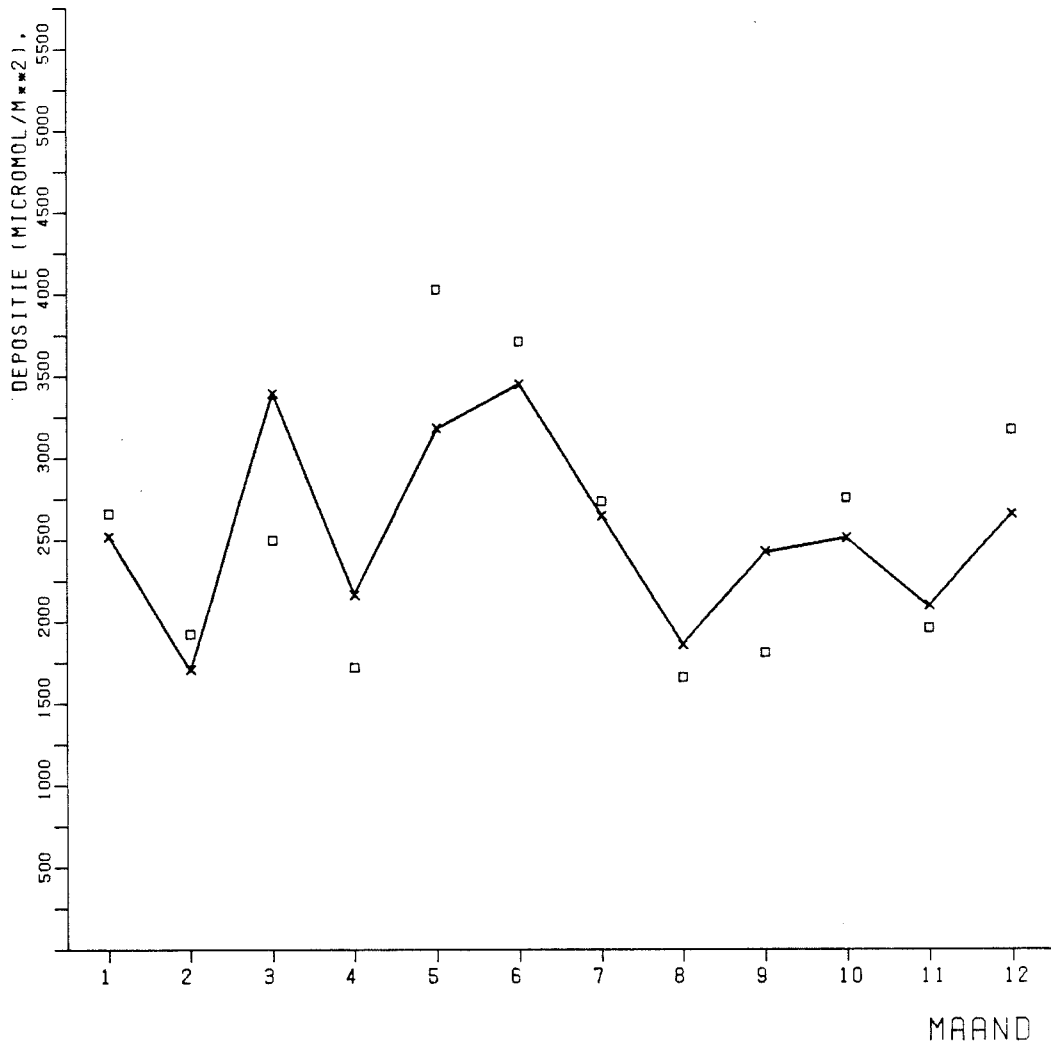


Fig. 11: Gemiddelde maandwaarden van de depositie van hydroniumionen voor het tijdvak 1978 tot en met 1984. De losse punten geven de waarden aan die berekend zijn uit de gegevens van de gemeten concentraties en de neerslaghoeveelheden. De met lijnen verbonden punten zijn de modelwaarden van de depositie.

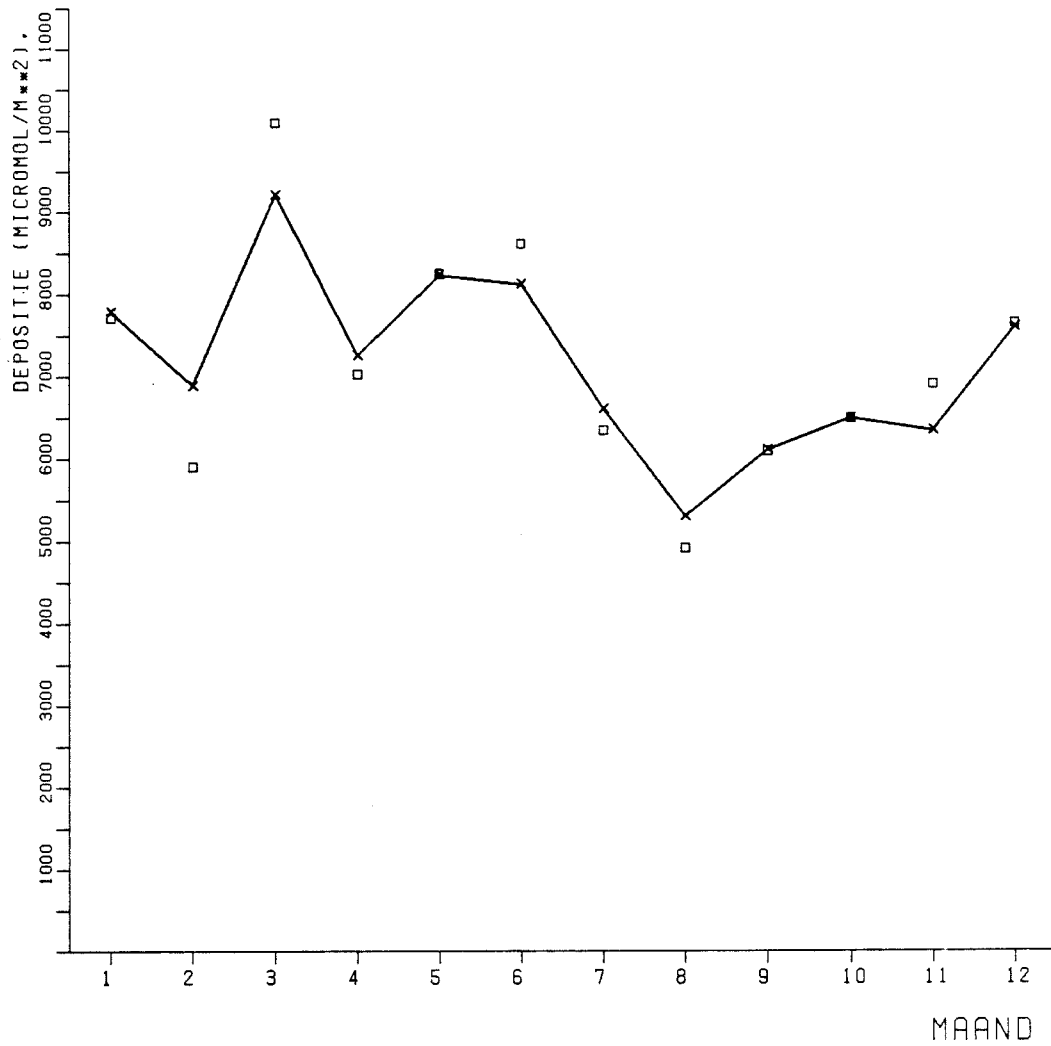


Fig. 12: Als figuur 11, maar nu voor de depositie van ammonium.

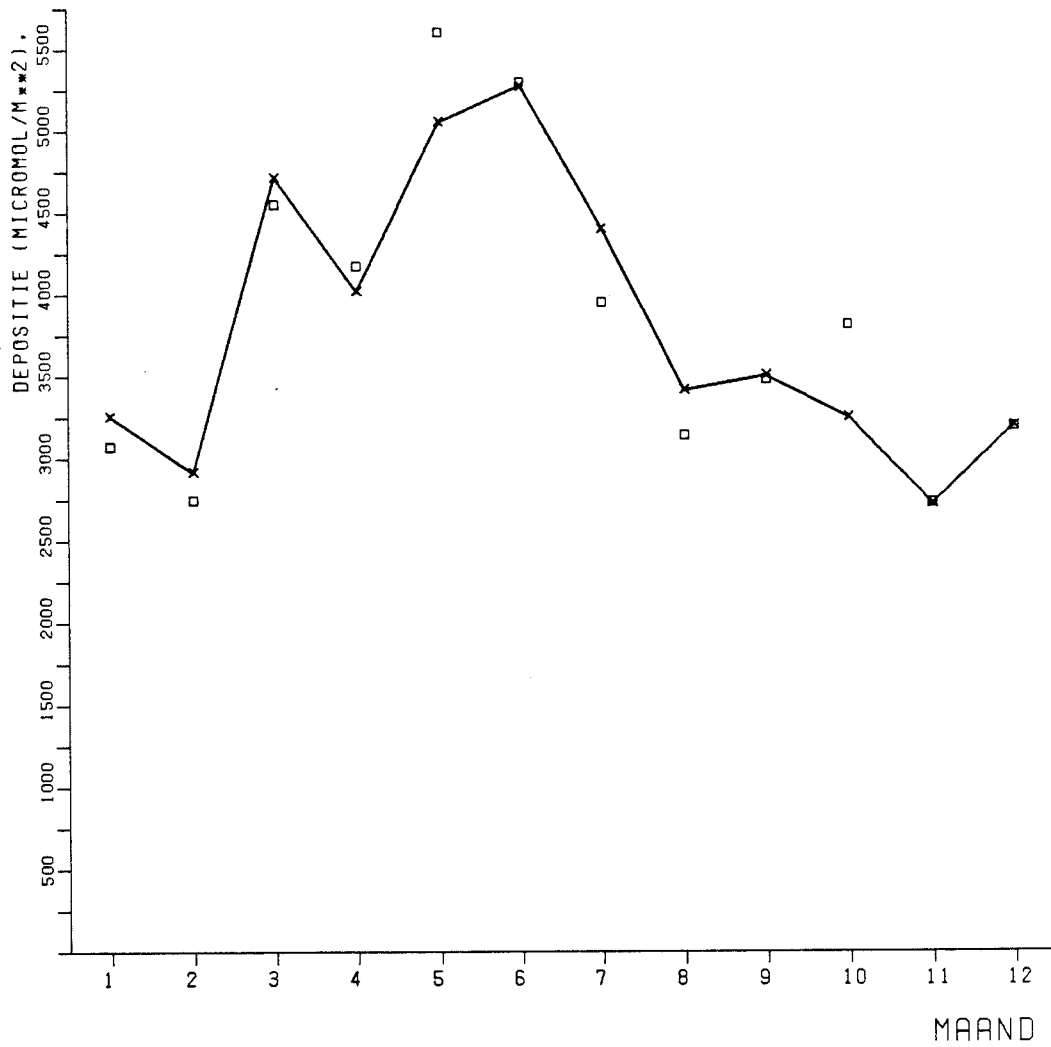


Fig. 13: Als figuur 11, maar nu voor de depositie van nitraat.

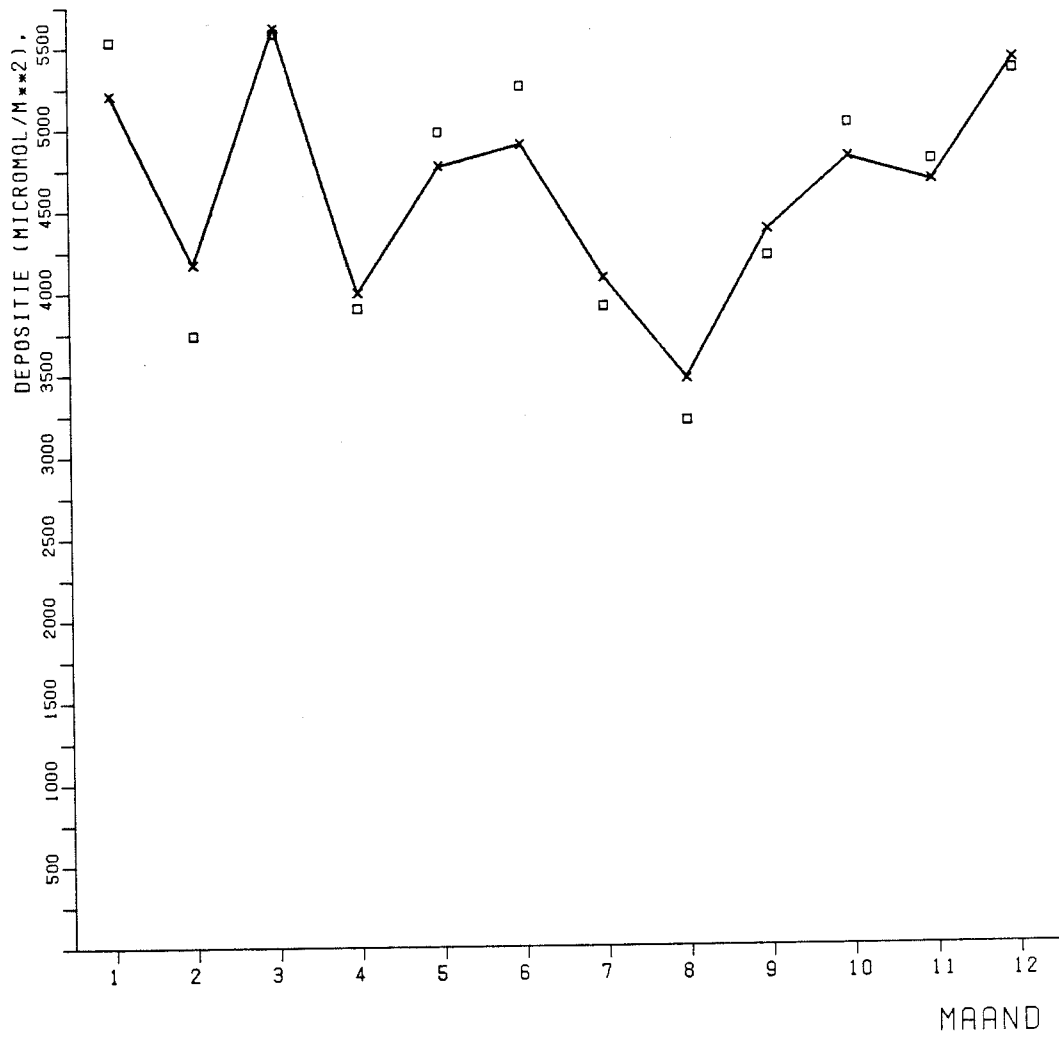


Fig. 14: Als figuur 11, maar nu voor de depositie van sulfaat.

