

**KONINKLIJK NEDERLANDS
METEOROLOGISCH INSTITUUT**

WETENSCHAPPELIJK RAPPORT

SCIENTIFIC REPORT

W.R. 78-4

T.B. Ridder

OVER DE CHEMIE VAN DE NEERSLAG

Vergelijking van meetresultaten



De Bilt, 1978

Publikationsnummer K.N.M.I. W.R. 78-4 (M.O.)

U.D.C. : 551.577.13

Summary

The original object of this report was to summarize the data of the three stations in the Netherlands of the European Atmospheric Chemistry Network (Rossby-Network) for the period of 1956 till 1974.

However, it became evident that many mistakes had been made during sampling, chemical analyzing and administrative processing, and this necessitated a mutual check with other series of data. This check has revealed other differences, which had resulted from different methods of chemical analysis.

It was inevitable to criticize several chemical laboratories.

However, if no methods can be found to measure the chemical composition of the precipitation with the required accuracy, then all energy and money invested in this subject will have been in vain.

The impression exists that especially in the past the problems of analyzing the often low amounts of pollution in precipitation were underestimated. Yet, the results of a regional network show that it is possible to meet the requirements.

In this report some examples are given of erroneously applied procedures which have been maintained for a long a time. Furthermore, some time-series of SO_4 , pH and NO_3 are described as far as possible.

A review is given of all the networks in operation in the Netherlands about 1974. Using all available data of 1974, maps are constructed of the distribution of Cl, Na, SO_4 , NO_3 and of the pH. In some cases a more or less detailed comment is given.

The difficulties in interpretation of the measurements of the pH are discussed in detail.

-o-o-o-

Koninklijk Nederlands Meteorologisch
Instituut,
Wilhelminalaan 10,
3730 AE De Bilt / Nederland.

Conclusions

1. For sampling precipitation no material (e.g. metal or common glass) possibly influencing the composition of the sample should be used.
This is also important for the pieces of connection between funnel and bottle. Rubber stoppers and rubber tubing should not influence the sample. All such kinds of connection devices should be avoided as much as possible.
2. The procedure to sample precipitation in the Rossby-network should be improved, especially because of the relatively large differences in amounts of precipitation with the standard rain gauge.
3. Chemical analyzing should be accomplished with the accuracy required.
4. Regular mutual checking can prove whether the cooperating laboratories achieve the accuracy required.
5. Also the administrative checking should receive the necessary attention.
6. In order to compare data of different networks, it is necessary to standardize the sampling period (e.g. a day, or a month).
7. As much as possible all networks should use the same units.
8. It is preferable to publish original data and not derived data, e.g. the concentration in mg/l and the amount of precipitation of the period concerned in mm.
9. All SO₄-data of 1964 and 1965 produced in Brussels for the Rossby-network should be discarded. Unless the contrary is proved, the Rossby SO₄-data of De Bilt of 1971 and 1972 and of Den Helder/De Kooy of 1971, 1972, 1973 and 1974 should be regarded as unreliable.

10. The increase of the NO_3 -values at the stations in the Netherlands in the period 1965-1972 presumably refer to a real effect, though strongly enlarged by incorrect measurements.
11. In some cases the measurement of the pH of precipitation is strongly influenced by dry deposition in the raingauge. If there is an interest for the real pH of the rain and if it is desired to compare the pH of different places, this influence of the dry deposition should be prevented. Generally this would result in a decrease of the pH.
12. The time-series of SO_4 , pH and the amount of precipitation - in which the yearly means of SO_4 - and H-concentrations were compared mutually and with the yearly amount of precipitation - showed no real relation. Yet, there was an indication that the yearly variation, comparing monthly means of concentration with monthly means of precipitation, showed a better relation.
13. In some regions it is clear that besides SO_4 -deposition also a part of the Cl-deposition originates from anthropogenic sources.

Legends to figures

- I Sampling cabinet as used in the Rossby-network.
- II Deviations of logarithms of yearly mean concentrations of sulphur in sulphate from the mean of the logarithms for Belgian and Netherlands stations, according to Eriksson [10].
- III Time-series for a number of stations of the yearly pH-averages (or the calculated H-concentration), the SO_4 -concentration and the yearly amount of precipitation.
- IV Yearly variation of the SO_4 -concentration, the pH (or the calculated H-concentration) and the amount of precipitation for Witteveen, De Bilt and Den Helder/De Kooy.
- V a,b Time records of the yearly averages of the NO_3 -concentration at a number of stations.
- VI Time records of the NO_3 -deposition at Witteveen, Askov (Denmark) and Forshult (Sweden) according to Oden [15].
- VII General survey of networks using chemical raingauges (1974).
- VIII Mean Cl-concentration, in mg/l, in 1974. (For stations of "PW Noord-Holland" the period April 1974 till March 1975 was used.
- IX Isolines of the mean Na-concentration, in mg/l, in 1974. The values as plotted at the stations give the ratio Cl/Na. (For stations of "PW Noord-Holland" the remark to figure VIII applies).
- X Number of months, in the period April 1974 till March 1975, when the ratio $\text{Cl/Na} \geq 2.1$.
- XI Isolines of the calculated Cl-deposition as a result of anthropogenic influence, expressed in mg/m^2 .year. The numbers as plotted at the stations give this Cl-deposition as a percentage of the total deposition of Cl. (For period see figure X).

- XII Mean SO_4 -concentration, in mg/l, in 1974. (The data of "TNO-stations" of the last quarter of 1974 have been estimated).
- XIII SO_4 -deposition, in g/m^2 , in 1974, corrected for sea spray ($\text{SO}_4 = 0.14 \times \text{Cl}$) and for background concentration (0.67 mg SO_4/l).
- XIV Mean NO_3 -concentration, in mg/l, in 1974.
- XV Mean pH, in 1974. Dotted isolines are based only on the data of the "Instituut voor Bodemvruchtbaarheid". It is almost certain that these isolines do not give a correct picture of the true distribution of the pH (see page 40).
- XVI Mean pH, in Zuid-Limburg, over the last quarter of 1973. Isolines are drawn using the data of PW-Limburg.
- XVII Mean pH, province of Noord-Holland, August 1974.
- XVIII SO_4 -concentration, province of Noord-Holland, in mg/l, August 1974 (corrected for sea spray).
- XIX NO_3 -concentration, province of Noord-Holland, in mg/l, August 1974.
- XX NH_4 -concentration, province of Noord-Holland, in mg/l, August 1974.
- XXI Ca-concentration, province of Noord-Holland, in mg/l, August 1974.
- XXII Mean pH, province of Noord-Holland, second quarter of 1974. The isolines are drawn using only the data of PW Noord-Holland.
- XXIII Mean Ca-concentration, province of Noord-Holland, in mg/l, second quarter of 1974.
- XXIV AAPS-Sampler type 19 (Parelco).

Inhoud

Samenvatting	blz.
Inleiding	1
1. De eerste metingen	3
2. Het meetnet van de Keuringsdienst van Waren te Rotterdam	4
3. Het Rossby-net	6
3.1 De metingen	6
3.1.1 Algemeen	6
3.1.2 De bemonstering	6
3.1.3 De chemische analyse	10
3.2 Enkele tijdreeksen	13
3.2.1 Sulfaat-concentratie en de zuurgraad	13
3.2.2 Nitraat-concentratie	19
4. Overige meetnetten	21
4.1 Overzicht	21
4.2 Enkele meetresultaten van 1974	22
4.2.1 Chloride en natrium	22
4.2.2 Sulfaat	25
4.2.2.1 Sulfaat-concentratie, in 1974	25
4.2.2.2 Sulfaat-depositie, in 1974	25
4.2.3 Nitraat-concentratie, in 1974	27
4.2.4 Zuurgraad (pH)	27
4.2.4.1 Algemeen	27
4.2.4.2 pH-waarden van 1974	30
5. Conclusies	42
Literatuur	
Bijlagen	

Samenvatting

Het oorspronkelijke doel bij het samenstellen van dit rapport was het bewerken van de meetresultaten van de drie Nederlandse stations van het z.g. Rossby-net voor het tijdvak 1956 - 1974. Het bleek echter dat door de vele fouten, die gemaakt zijn bij het bemonsteren, de chemische analyse en de administratieve bewerking, een onderlinge vergelijking met andere reeksen van metingen van de chemische samenstelling van de neerslag noodzakelijk was. Bij deze vergelijking traden weer verschillen, ontstaan door o.m. andere meetmethoden, aan het licht. Hierbij was het onvermijdelijk kritiek uit te oefenen op diverse laboratoria. Indien echter geen meetmethoden worden gevonden om de chemische samenstelling van de neerslag met de vereiste nauwkeurigheid te meten, is alle in deze materie gestoken tijd en geld tevergeefs geweest.

De indruk bestaat, dat men - vooral in het verleden - de problemen bij het analyseren van geringe hoeveelheden verontreiniging in regenwater heeft onderschat.

De meetresultaten van een regionaal meetnet wijzen erop, dat aan de te stellen eisen kan worden voldaan.

In dit rapport worden enkele voorbeelden gegeven van langdurig gehandhaafde foutieve procedures. Daarnaast zijn enkele tijdreeksen van SO_4 , pH en NO_3 voor zover mogelijk beschreven.

Verder wordt een overzicht gegeven van de omstreeks 1974 in Nederland in bedrijf zijnde meetnetten.

Aan de hand van alle beschikbare gegevens van 1974 werden kaartjes getekend van Cl, Na, SO_4 , NO_3 en de pH. In enkele gevallen wordt hierop min of meer uitgebreid commentaar gegeven.

Op de moeilijkheden betreffende de interpretatie van de pH-meetresultaten wordt uitvoerig ingegaan.

Inleiding

Reeds sinds de eeuwwisseling bestaat ook in Nederland - meestal incidenteel - belangstelling voor de chemische samenstelling van de neerslag.

Na de tweede wereldoorlog werden meetnetten ingericht, waarbij de neerslag systematisch op meerdere componenten werd onderzocht. Het doel was meestal een onderzoek naar een eventuele trend. Dit geldt ook voor het Westeuropese Rossby-net, waaraan Nederland sinds 1956 met een drietal meetpunten deelneemt.

Het blijkt dat het meten van de chemische samenstelling van de neerslag, vooral in het verleden, met veel moeilijkheden gepaard is gegaan. Naast het optreden van vele onvolkomenheden bij de bemonstering heeft ook de chemische analyse dikwijls niet aan de gestelde verwachtingen voldaan.

De vereiste nauwkeurigheid, die nodig is om de meestal geringe concentraties van diverse componenten te meten, is vaak onderschat. Ook de administratieve verwerking leverde veelal problemen op. Dit houdt onder meer verband met het gebruik van een grote verscheidenheid aan eenheden.

Naast gegevens van het Rossby-net is voor dit rapport gebruik gemaakt van periodieke verslagen van de in bijlage 4 opgesomde instellingen, instituten en bedrijven. Daarnaast werd toestemming ontvangen om meetresultaten te gebruiken, welke werden ingezameld t.b.v. de Werkgroep Verontreiniging Regenwater van de subcommissie Luchtverontreiniging van TNO. Ten slotte werd door de Provinciale Waterstaat van Noord-Holland een aantal dagwaarden benevens andere informatie ter beschikking gesteld, die gebruikt zijn bij het onderzoek naar de invloed van droge stof op de zuurgraad van de neerslag.

De scheikundige symbolen, die in dit rapport zijn gebruikt, zijn: SO_4 , Cl, NO_3 , HCO_3 , OH, NH_4 , Na, K, Mg, Ca, pH en H.

Hierbij staat SO_4 voor sulfaat-ion
Cl " chloride-ion
 NO_3 " nitraat-ion
 HCO_3 " bicarbonaat-ion

OH	voor hydroxyde-ion
H	" waterstof-ion
NH ₄	" ammonium-ion
Na	" natrium-ion
K	" kalium-ion
Mg	" magnesium-ion
Ca	" calcium-ion

In enkele gevallen bij uit de literatuur overgenomen grafieken werd een andere aanduiding van componenten gebruikt, namelijk SO₄(S) in plaats van SO₄ in figuur IIA en B, waarbij $SO_4(S) = 32/96 \times SO_4$ en NO₃(N) in plaats van NO₃ in figuur VI, waarbij $NO_3(N) = 14/62 \times NO_3$.

De zuurgraad wordt aangeduid met pH (d.i. de negatieve logaritme van de H-ionen concentratie). In gevallen waarbij in dit rapport sprake is van H-ionen concentratie, is deze steeds berekend uit de pH en uitgedrukt in milli-equivalenten per liter (meq/l).

De concentratie van diverse componenten in de neerslag is - met uitzondering van bovengenoemde H-ionen concentratie - steeds aangegeven in mg/l en de depositie in mg/m² jaar of g/m² jaar.

1. De eerste metingen

Voor zover bekend, werden in Nederland in de jaren 1905 en 1906 de eerste metingen van het Cl-gehalte van de neerslag verricht door Jorissen [1]. Hij kwam na 154 onderzochte monsters in Den Helder op een gemiddelde van 32,5 mg Cl/l.

In 1912 promoveerde Van der Sleen [2] op een proefschrift betreffende de chemische samenstelling van duinwater en in dit verband heeft hij naast zeewater ook regenmonsters uit de duinstreek en uit Haarlem, Enschede en Roermond geanalyseerd. Hij verbaasde zich erover, dat ook in de duinstreek de verhouding van de opgeloste bestanddelen in regenwater zoveel afweek van die van zeewater. De verhoudingen Ca/Mg en SO₄/Cl bleken in regen aanmerkelijk hoger te liggen dan in zeewater. *)

In 1938 publiceerde Leeftang [3] een vrij uitvoerig artikel over de chemische samenstelling van de neerslag. Veel bekendheid kreeg zijn grafiek betreffende het verband tussen het Cl-gehalte van de neerslag en de afstand tot de zee, maar naast Cl heeft hij ook verscheidene andere componenten in de neerslag laten analyseren.

Het onderzoek van Leeftang werd gedurende de oorlog en ook nog enkele jaren daarna voortgezet door Schuurisma [4].

Daarnaast heeft Woudenberg in de jaren 1954-1956 een onderzoek verricht aan de hand van dagwaarden van het Cl-gehalte van de neerslag op elf plaatsen in Noord-Holland [5]. Hierbij werd ook de windrichting in beschouwing genomen.

Het eerste meetnet, waarbij routinematig enkele componenten in het regenwater werden onderzocht, is dat van de Keuringsdienst van Waren te Rotterdam.

*) Op deze overmaat aan Ca en SO₄ in de neerslag wordt later in rapport teruggekomen.

2. Het meetnet van de Keuringsdienst van Waren te Rotterdam

Omstreeks 1948 begon de Keuringsdienst van Waren (KvW) te Rotterdam met regenwateronderzoek op 14 punten in het Waterweggebied. Dit meetnet wordt thans beheerd door de Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond (DCMR). Gemeten worden SO_4 , F, NH_4 en pH.*)

Er zijn sterke aanwijzingen, dat reeds vele jaren - en wellicht gedurende de gehele meetperiode - in elk geval voor wat betreft de SO_4 -metingen systematische fouten zijn gemaakt bij de chemische analyse en wellicht ook bij de wijze van bemonsteren.

Voor het bemonsteren gebruikte men de z.g. Hibernia-neerslagvanger. Dit is een metalen apparaat, en in de literatuur [6] wordt gewaarschuwd vooral geen metalen opvangapparatuur te gebruiken. Het is namelijk gebleken, dat sommige metalen werken als een katalysator, waarbij SO_2 uit de lucht wordt omgezet tot SO_4 in het water in de neerslagvanger. Daarbij kan het SO_4 -gehalte in de neerslag tot een veelvoud van de werkelijke waarde stijgen.

De meetresultaten van SO_4 van de KvW kunnen onderling worden vergeleken met die van het Instituut voor Milieuhygiëne en Gezondheidstechniek van het TNO (IG-TNO)**), dat sedert 1955 eveneens metingen verricht in het Rijnmondgebied.

Op een tweetal punten staat sinds een aantal jaren een neerslagvanger van TNO naast die van KvW, zodat een rechtstreekse vergelijking mogelijk is. Het zijn de posten Quarantainestation Heijplaat (R'dam) en Wilton-Feyenoord (Schiedam) met de volgende jaargemiddelden***) van de SO_4 -concentratie en de pH in de periode 1968-1974 (tabel 1).

Jit tabel 1 blijkt, dat het gehalte aan SO_4 volgens KvW op beide meetposten steeds een factor 2 of meer hoger is dan volgens TNO. Verder valt op, dat de hoeveelheid neerslag afgetapt door KvW bijna altijd kleiner is dan die van TNO. Hierbij zou men kunnen denken aan verdamping uit de KvW-regenmeter, waarbij de concentratie stijgt. De verschillen in concentratie van SO_4 zijn echter te groot

*) Voor een definitie van de pH (zuurgraad) wordt verwezen naar paragraaf 4.2.4.

**) Het TNO gebruikt een z.g. "British Standard Deposit Gauge".

***) Gemiddelde waarden van de concentratie zijn in dit rapport steeds berekend via de depositie (zie bijlage 1).

	Heijplaat, Rotterdam						Wilton-Feyenoord, Schiedam					
	meting KvW			meting TNO			meting KvW			meting TNO		
	neersl. mm	pH	SO ₄ mg/l	neersl. mm	pH	SO ₄ mg/l	neersl. mm	pH	SO ₄ mg/l	neersl. mm	pH	SO ₄ mg/l
1968	692	4,3	29	836	5,0	14	725	4,1	74	722	4,8	20
1969	544	4,1	51	664	5,1	11	553	4,0	-	695	4,9	16
1970	577	4,7	37	773	4,9	14	603	4,3	61	794	5,0	26
1971	508	5,2	41	(595)	-	17	540	4,6	41	601	4,8	22
1972	648	5,3	38	(692)	5,0	13	554	4,4	40	(677)	4,8	23
1973	782	5,0	40	755	5,1	15	665	4,5	44	738	4,8	24
1974	1079	5,3	30	899	4,8	(11)	798	4,4	41	911	4,7	20

Tabel 1. Vergelijking jaargemiddelden van KvW en TNO.

om het verschil in meetresultaten hiermee te kunnen verklaren. In 1973 en 1974 heeft Heijplaat (KvW) trouwens meer neerslag dan Heijplaat (TNO).

Bij een ringonderzoek tussen een aantal chemische laboratoria in mei 1976^{*)} bleek echter KvW bij SO₄ met ongeveer een factor 2 te hoog te meten. Dit wijst mogelijk op een analyse-kwestie.

In tabel 1 zijn ook de jaargemiddelden van de pH opgenomen. Algemeen wordt aangenomen, dat de waarde van de pH sterk wordt beïnvloed door de aanwezigheid van sterke zuren zoals H₂SO₄ en HNO₃. In de jaren vóór 1971 heeft KvW meestal een aanzienlijk lagere pH dan TNO. Vanaf 1971 zijn de verschillen in pH veel geringer, terwijl de grote verschillen in SO₄-concentratie blijven bestaan. Het is mogelijk, dat omstreeks 1971 bij één van beide instanties iets in de meetmethode van de pH is gewijzigd.

*) Bij dit vergelijkend onderzoek van de Werkgroep Verontreiniging Regenwater van de subcommissie Luchtverontreiniging van TNO waren 16 laboratoria betrokken en hierbij werden 4 standaard-monsters op een 8-tal componenten onderzocht.

3. Het Rossby-net

3.1 De metingen

3.1.1 Algemeen

In de jaren 1956 en 1957 werden in ons land posten van het z.g. Rossby-net^{*)} ingericht bij KNMI-stations te Den Helder, Witteveen en De Bilt. In dit netwerk worden op Zweeds initiatief in een aantal landen van West-Europa maandelijks neerslag- en luchtmonsters verzameld [7].

3.1.2 De bemonstering

Hiervoor wordt gebruik gemaakt van een instrumentenhut van $\frac{1}{2}$ m x $\frac{1}{2}$ m x $\frac{1}{2}$ m, op vier poten en met dubbele wanden (zie fig. I). Het dak bevindt zich op ongeveer 180 cm boven het maaiveld. In dit met zink^{**)} bedekte dak is een aanzuigbuis voor het luchtmonster en een pyrexglazen trechter voor het opvangen van de neerslag aangebracht. Deze trechter steekt ongeveer 6 cm boven het dak uit. De trechter is van buiten zwart geverfd om algengroei in het neerslagmonster zoveel mogelijk te vermijden. Aanvankelijk was de trechter ook nog voorzien van een extra rand met scherpe punten om het neerstrijken van vogels op de trechter tegen te gaan. Deze rand is echter enige jaren geleden bij enkele stations na corrosieverschijnselen verwijderd, o.m. daar werd vermoed dat hierdoor ook extra verontreiniging (stof) in de trechter terecht kon komen. Het ligt thans in de bedoeling na te gaan of de vervuiling van het monster door vogels veelvuldig voorkomt - dit is meestal duidelijk te zien aan de analyseresultaten - en daarna te beslissen of al dan niet een nadere voorziening hiertegen gewenst is.

*) Dit netwerk, ook wel "European Atmospheric Chemistry Network" genoemd, wordt hier aangeduid met de naam van de initiatiefnemer Prof. C.G. Rossby van de Universiteit van Stockholm.

***) Het oorspronkelijke Zweedse voorschrift spreekt van een aluminium dakbedekking.

In de hut wordt de aangezogen lucht door een wasflesje geleid. Op de bemonstering van de lucht wordt hier niet verder ingegaan.

De neerslag werd aanvankelijk opgevangen in een polyetheen fles van 2 liter en vanaf 1976 in een fles van 3 liter. Om enigszins te voorkomen dat grof stof en insecten in de neerslagfles terechtkomen, werd elke maand opnieuw een plukje schoon glaswol in de trechtermond aangebracht. Daar echter achteraf is gebleken dat de gebruikte glaswol niet van het vereiste pyrexglas, maar van normaal glas was vervaardigd, waardoor het gevaar van ionenuitwisseling bestaat, werd na mei 1976 in afwachting van een nadere beslissing in het geheel geen glaswol meer gebruikt.

De glazen trechter is van onderen afgesloten met een rubberstop met een doorsnede van ongeveer 3 cm. Door deze stop loopt de verbindingsbuis naar het opvangvat.

Heel recent is gebleken dat zo'n rubberstop zink kan afgeven aan een waterige oplossing met een zuurgraad gelijk aan die van regenwater. Dit is vermoedelijk de oorzaak dat het gemeten gehalte aan zink in de Kossby-neerslagmonsters ongeveer tweemaal zo hoog was dan dat van omliggende stations uit een ander meetnet. In verband hiermee zijn deze rubberstoppen vervangen door stoppen van siliconenrubber. Het is niet uitgesloten dat de oude rubberstoppen ook de concentraties van de andere componenten (b.v. SO_4) in de neerslag hebben beïnvloed.

Het bevriezen van de inhoud van de neerslagfles en van de oplossing voor het luchtmonster in de hut wordt voorkomen door een gloeilamp en een thermostaat, afgesteld op een temperatuur van $+6^{\circ}C$.

De opgevangen hoeveelheid neerslag wordt in het laboratorium gewogen en daarna omgerekend in mm. De oppervlakte van de gebruikte trechter was aanvankelijk 180 cm^2 . Later werden trechters van 215 en 235 cm^2 in gebruik genomen. Achteraf blijkt, dat een dergelijke wijziging niet altijd tijdig aan het betrokken laboratorium is gemeld. Voor zover mogelijk is hiervoor later gecorrigeerd.

De aldus verkregen hoeveelheid neerslag van de "chemische" regenmeter kan worden vergeleken met de maandsom van de standaardregenmeter, die in de nabijheid van de eerste staat opgesteld. Hierbij moet in aanmerking worden genomen dat de trechterhoogte van de standaardregenmeter 40 cm bedraagt, terwijl die van de Rossby-regenmeter, zoals gezegd, ongeveer 180 cm is.

De Rossby-regenmeters hebben vrijwel altijd minder neerslag dan de standaardregenmeters. De gemiddelde verschillen over de jaren 1957 t/m 1974, uitgedrukt in percentages t.o.v. de standaardregenmeter, zijn als volgt:

Den Helder/De Kooij	-22 %
Witteveen	- 5 %
De Bilt	-17 %

Deze verschillen kunnen dus aanzienlijk zijn. Vermoedelijk worden ze grotendeels veroorzaakt door wervelingen van de wind om de hut, waarboven de trechter is aangebracht. Ook zal het bovengenoemde hoogteverschil met de standaardregenmeter hierbij een rol spelen^{*)}.

De betrekkelijk lage waarde van het verschil te Witteveen houdt vermoedelijk verband met de meer beschutte opstelling aldaar, vooral vóórdát de storm van 13 november 1972 het grootste gedeelte van het omringende bos wegvaagde. Na de storm is het jaarlijkse verschil steeds meer dan 10 % maar het vreemde is dat dit ook reeds het geval was in de jaren 1970, 1971 en 1972. Vermoedelijk ligt dit dan ook iets ingewikkelder.

De mogelijkheid bestaat, dat naast de invloed van de wind, waardoor een gedeelte van de druppeltjes niet in de trechter terecht komt, er ook nog een andere oorzaak aanwezig is, waardoor de totale hoeveelheid vermindert.

Volgens voorschrift bevatte de rubberstop van de opvangfles een ontluichtingsbuisje om o.m. te voorkomen dat de trechter zou overstromen. Het is niet uitgesloten dat de wind, die over de trechter strijkt, uit de (verwarmde) opvangfles lucht aanzuigt en zodoende extra verdamping veroorzaakt. Het ontluichtingsbuisje zou dit aanzuigen en verdampen kunnen vergemakkelijken.

Indien er inderdaad sprake is van verdamping, zou de concentratie van de oplossing in de neerslagfles groter moeten worden.

*) Het verschil in hoeveelheid neerslag door verschil in trechterhoogte wordt voor De Bilt geschat op ongeveer 3 % [Braak, 8, tabel 6].

Vergelijkende metingen te De Bilt met een naast de Rossby-meter vrij opgestelde chemische neerslagvanger, waarbij de hoeveelheid neerslag vrijwel identiek is aan die van de standaardregenmeter, schijnen dit te bevestigen. In verband hiermee werden per 1 januari 1977 bij wijze van proef de rubberstoppen met de ontluchttingsbuisjes van de opvangflessen vervangen door schroefdoppen (zonder buisjes). Dit heeft echter tot op heden nog geen merkbare invloed gehad op een eventuele vermindering van bovengenoemde verschillen. Geheel duidelijk is het dus nog niet.

Een juiste waarde van de hoeveelheid neerslag is van belang voor de berekening van de depositie (dat is het produkt van de concentratie en de hoeveelheid neerslag). Wanneer een bepaald gedeelte van de neerslag niet wordt gevangen, kan men veronderstellen dat de chemische samenstelling van het gemiste gedeelte overeenkomt met die van het gedeelte, dat men wel gevangen heeft. In dat geval verdient het aanbeveling de depositie te berekenen door vermenigvuldiging van de gemeten concentratie met de hoeveelheid neerslag van de in de nabijheid van de chemische neerslagvanger opgestelde standaardregenmeter. Ontstaat bovengenoemd verschil in hoeveelheid neerslag echter (grotendeels) door verdamping, dan dient men de depositie te berekenen als produkt van de (verhoogde) concentratie en de (verminderde) hoeveelheid neerslag van de chemische regenmeter.

Is het echter wel zo waarschijnlijk dat de door de wind om de hut gemiste neerslag dezelfde samenstelling heeft als de opgevangen hoeveelheid? Het is heel wel mogelijk dat grotere druppels meer kans hebben tijdens wind in de Rossby-neerslagvanger terecht te komen dan de kleinere. Verder is bekend, dat in het algemeen kleinere druppels een hogere concentratie hebben dan grotere [9]. Het is echter niet duidelijk, hoe op deze wijze kan worden verklaard dat de neerslag in een Rossby-regenmeter een hogere concentratie zou hebben dan een naast de Rossby-meter vrij opgestelde neerslagvanger. Het is heel wel mogelijk dat niet een eventuele verdamping, maar de hierboven reeds gesignaleerde extra-verontreiniging door de rubberstop de oorzaak is van de verhoogde Rossby-waarden. Dit wordt nog nader onderzocht.

Het blijft evenwel duidelijk dat het aanbeveling verdient verschillen tussen de hoeveelheid neerslag van de chemische regenmeter en die van de standaardregenmeter zoveel mogelijk te voorkomen. Wel is het misschien gewenst ter vermindering van inwaaiend stof de trechterhoogte van een chemische regenmeter op ongeveer 150 cm te brengen. Overigens dienen de opstellingseisen voor de chemische regenmeters voor zover mogelijk overeen te stemmen met die voor de standaardregenmeter. In verband hiermee is het gewenst na de nodige vergelijkende metingen over te gaan van de huidige Rossby-meter op een ander model chemische neerslagvanger.

3.1.3 De chemische analyse

De chemische analyse van de Nederlandse, Belgische en Franse monsters van het Rossby-net vond tot eind 1974 plaats bij het laboratorium van het Instituut voor Hygiëne en Epidemiologie te Brussel. Men deed dit in één laboratorium om de kosten te beperken en wellicht tevens om onderling vergelijkbare meetresultaten te verkrijgen. Dit laatste is heel belangrijk, maar de eveneens noodzakelijke vergelijkende metingen met de overige laboratoria in het Rossby-net bleven achterwege.

Voor een beschrijving van de te Brussel gebruikte analysemethoden wordt verwezen naar bijlage 2.

In het Rossby-net werd de neerslag geanalyseerd op de
anionen SO_4 , Cl, NO_3 , HCO_3
en de kationen Na, K, Mg, Ca
en daarnaast werd de pH en het specifiek geleidingsvermogen gemeten, d.w.z. vrijwel alle componenten, die normaliter in een grootte van 0,1 mg/l of meer in de neerslag voorkomen. Dit betekende onder meer dat de mogelijkheid bestond enige controle uit te oefenen op de chemische analyse, daar de som van het aantal anionen (in milli-equivalenten/l *) gelijk is aan de som van het aantal kationen, mits men tevens rekening houdt met de H-ionen-concentratie.

En daarnaast is er nog een tweede controlemogelijkheid via het geleidingsvermogen, dat zowel gemeten als berekend kan worden.

*) Milli-equivalent = $\frac{(\text{mg/l}) \times (\text{waardigheid})}{\text{moleculair gewicht}}$

Het is bekend dat men te Brussel, althans tot 1967, regelmatig de controle via de ionenbalans heeft toegepast maar de indruk bestaat dat hieraan geen consequenties werden verbonden.

De meetresultaten van de concentraties in mg/l werden te Brussel door vermenigvuldiging met het aantal millimeters neerslag omgezet in de depositie ($\text{mg/l} \times \frac{\text{mm} \times \text{m}^2}{\text{m}^2} = \text{mg/m}^2$) en deze waarden van de depositie en de hoeveelheid neerslag werden daarna gezonden naar Zweden. Bij de universiteit van Stockholm werden alle gegevens via een computer verwerkt in een jaaroverzicht. De deelnemende instanties kregen zowel uit Brussel als uit Stockholm een copie van de meetresultaten, zodat op deze wijze desgewenst controle mogelijk was.

Achteraf blijkt dat toch enkele malen (in maart 1957 en in november 1958) iets fout is gegaan bij de administratieve verwerking.

Normaal gaf men vanuit Brussel voor alle stations de maandsom van de neerslag in hele millimeters. In maart 1957 echter werden deze hoeveelheden per abuis met één decimaal gegeven, met als gevolg dat - vermoedelijk door een ponsfout - de hoeveelheid neerslag van alle drie Nederlandse, vier Belgische en vijf Franse stations een factor 10 te groot in de Zweedse overzichten kwam.

In november 1958 vergat men in Brussel de gewogen hoeveelheden neerslag in grammen om te zetten in millimeters, waardoor de waarden ruim een factor 20 te hoog werden. Deze fout werd later vanuit Brussel gecorrigeerd, maar blijkbaar was dit toch te laat voor de computerverwerking.

De gevolgen zijn duidelijk zichtbaar in de minima van 1957 en 1958 in een figuur (zie fig. IIA en IIB) overgenomen uit WMO Technical Note 106 van Eriksson [10], waarin de concentratie van SO_4 in de neerslag van Belgische en Nederlandse stations is aangegeven^{*)}. In de toelichting zegt Eriksson:

"that the variations in sulphate concentration in the Netherlands and Belgium are very similar and indicate that a single station may represent a rather large area."

*) Blijkbaar heeft men ten behoeve van deze publikatie de concentraties opnieuw berekend uit de door Zweden gepubliceerde deposities en de hoeveelheden neerslag. In de figuur zijn uitgezet de afwijkingen van de logaritmen van de gemiddelde jaarconcentratie.

Het is echter zeker dat het minimum in 1957 grotendeels is veroorzaakt door genoemde ponsfout - een fout van een factor 10 in één van de maandgemiddelden wordt ongeveer een factor 2 in het jaargemiddelde - en voor 1958 was de fout nog groter.

Bedoelde figuur toont evenwel nog een duidelijk minimum, namelijk in de jaren 1964 en 1965. Ook deze waarden werden gewantrouwd en bij navraag in Brussel bleek, dat men in die jaren een andere analysemethode had gebruikt. Daar hierbij veel te lage waarden voor SO_4 werden verkregen, ging men eind 1965 weer terug naar de oude methode. Als men regelmatig naar de resultaten van de ionenbalans had gekeken, zou dit waarschijnlijk veel eerder zijn opgemerkt.

Zo blijft er van het bewijsmateriaal voor de conclusies van Eriksson niet veel over. In 1976 wordt door Oden (zie punt 3.2.2) een soortgelijke conclusie getrokken ten aanzien van NO_3 .

Omstreeks 1967 werd in Brussel besloten het routinematige rekenwerk t.b.v. de chemie van de neerslag door een computer te laten verrichten. Enkele jaren later bleek dat de gebruikte ponsdocumenten soms onvoldoende ruimte hadden geboden aan de benodigde gegevens met als gevolg dat nu en dan de vreemdste resultaten te voorschijn kwamen. Achteraf is getracht de schade zo goed mogelijk te herstellen, terwijl men te beginnen met de gegevens van 1970 weer overging op handwerk.

Later, in 1973, verdiepen Paterson en Scorer [11] zich in de meetresultaten van het Rossby-net. Zij stoten hierbij op de genoemde zeer grote hoeveelheden neerslag in november 1958 en spreken daarbij sarcastisch over "the Floods of November 1958".

Ook in zijn dissertatie schrijft Paterson [12] over de resultaten van het Rossby-net. Daaruit blijkt dat niet alleen in Brussel, maar ook in de meeste andere laboratoria vele fouten zijn gemaakt. Indien men de meetresultaten van betrekkelijk ver van elkaar gelegen plaatsen, maar geanalyseerd door eenzelfde laboratorium, bekijkt, blijkt er dikwijls een hoge correlatie te bestaan, terwijl de correlatie bij betrekkelijk dicht bij elkaar gelegen stations, maar geanalyseerd door verschillende laboratoria, veelal laag is.

De eindconclusie kan zijn, dat één van de belangrijkste lessen, die men uit het Rossby-net heeft kunnen leren, is, dat het nemen van de monsters en de chemische analyse met grote zorgvuldigheid dient te geschieden. Hierop wordt trouwens in het oorspronkelijke voorschrift met nadruk gewezen, maar men heeft er zich niet altijd aan gehouden. Voor controle op de chemische analyse zijn o.m. vergelijkende metingen tussen de deelnemende laboratoria noodzakelijk. Verder dient men voortdurend erop te letten of er administratieve fouten zijn gemaakt.

3.2 Enkele tijdreeksen

Hoewel aan de betrouwbaarheid van de meetresultaten veelal wordt getwijfeld, is waar mogelijk in het onderstaande getracht uit de beschikbare gegevens enkele conclusies te trekken.

Dit is reeds eerder geprobeerd door Eisses [13] aan de hand van de gegevens van de jaren 1956-1963. Hij slaagde er niet in een verband te vinden tussen de maandwaarden van de chemische samenstelling van de neerslag en enkele weerelementen. Voor dit doel zijn etmaalwaarden eerder geschikt.

3.2.1 Sulfaat-concentratie en de zuurgraad

De figuren IIIA en B bevatten voor de jaren 1956 t/m 1974 jaargemiddelden van de zuurgraad en van de SO_4 -concentraties van de stations Witteveen, De Bilt en Den Helder/De Kooy. Het station te Den Helder werd op 1 augustus 1972 verplaatst naar De Kooy.

De gemiddelde pH is berekend via de concentratie van de H-ionen. Deze gemiddelde concentratie is uitgezet in de figuur met daarnaast een schaalverdeling van de hiermee overeenkomende pH-waarden. Het komt erop neer dat de pH-schaal als het ware omgedraaid is met van beneden naar boven eerst de hoge en daarna de lage waarden. Dit betekent, dat wanneer in het vervolg wordt gesproken over een daling van de pH, dit in de figuur is aangeduid met een stijging, en omgekeerd.

De in 3.1.3 genoemde fouten in de SO_4 -concentraties van 1957 en 1958 zijn verbeterd en de waarden van 1964 en 1965 zijn geschrapt.

De SO_4 -gegevens van Witteveen laten een stijging zien tot omstreeks 1962 en vervolgens na 1966 een geleidelijke daling. Dit valt enigszins samen met een daling en daarna een stijging van de waarden van de pH. Dit zou dan in overeenstemming zijn met de veronderstelling, dat de zuurgraad van de neerslag in hoge mate wordt bepaald door de sterke zuren (grotendeels H_2SO_4).

De tendens van de SO_4 -(Rossby-)waarden te Witteveen in de jaren na 1971 wordt bevestigd door de resultaten van de WMO-neerslagvanger^{*)}, die vanaf 1 januari 1971 op hetzelfde meetterrein te Witteveen in bedrijf is. Hoewel de opstelling vrijwel identiek is, liggen deze WMO-waarden duidelijk op een lager niveau^{**)}. Dit geldt ook voor de OECD-etmaalmetingen^{***)} van het RIV, eveneens op hetzelfde meetterrein.

Ook de SO_4 -meetresultaten van De Bilt stijgen tot omstreeks 1963. Dit gaat gepaard met een daling van de pH-waarden. De pH blijft dalen tot 1967, waarna weer een stijging volgt. Dit is echter in strijd met de eveneens zeer abrupt stijgende SO_4 -waarden na 1970. De SO_4 -waarden van 1971 en 1972 zijn onwaarschijnlijk hoog (en daarom in de figuur gestippeld). In 1973 en 1974 schijnt het jaargemiddelde weer op een "normaal" niveau te zijn gekomen.

De SO_4 -waarden van Den Helder/De Kooy hebben in grote lijnen dezelfde trend als die van De Bilt, ook voor wat betreft de abrupte stijging na 1970, en verder blijven de waarden van De Kooy ook in 1973 en 1974 nog hoog. In verband hiermee zijn ook de waarden van Den Helder/De Kooy na 1970 met een stippellijn aangeduid.

De etmaalmetingen van OECD-De Kooy leveren vooral in 1974 een aanzienlijk lager jaargemiddelde. Ook de waarden van 1974 van de drie nabij De Kooy gelegen posten van de Provinciale Waterstaat (PW) van Noord-Holland no. 2, 3 en 4 (Julianadorp, Kolhorn en Den Oever) liggen veel lager dan die van Rossby-De Kooy.

-
- *) Chemische analyse van de WMO-neerslagvanger vindt plaats bij het Rijksinstituut voor de Volksgezondheid (RIV) te Bilthoven. Voor analysemethoden zie bijlage 2.
 - ***) Naast de in 3.1.2 genoemde mogelijke oorzaken kan hier ook sprake zijn van een verschil in analysemethoden tussen beide laboratoria.
 - ***) OECD = Organization for Economical Cooperation and Development.

Aan de zuurgraad van Den Helder/De Kooy is niet veel bijzonders te zien. Deze zuurgraad schommelt steeds om een waarde van ongeveer $\text{pH} = 4,2$. Een duidelijk minimum als bij Witteveen of De Bilt komt niet voor.

Zijn de SO_4 Rossby-waarden van Witteveen betrekkelijk goed en die van De Bilt van 1971 en 1972 en van Den Helder/De Kooy van 1971 t/m 1974 veel te hoog? Een duidelijke verklaring voor dit probleem is niet te geven, temeer daar al deze analyses werden verricht in eenzelfde laboratorium.

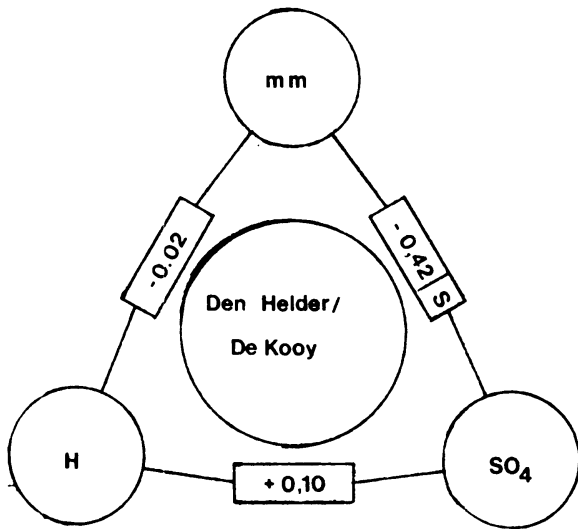
Ter vergelijking werd gekeken naar enkele andere stations met een betrekkelijk lange meetreeks, namelijk het reeds eerder genoemde Heijplaat (Kotterdam), vanaf 1959, en ook Oostvoorne, vanaf 1964, beide uit het TNO-meetnet. (Zie fig. IIIC).

Heijplaat toont in de loop der jaren misschien enige stijging, echter met grote schommelingen en meestal lage waarden in de nattere jaren (1961, 1965, 1974) en hoge waarden in de drogere jaren (1959, 1963). Dit gaat echter niet altijd op (zie 1967 en 1969). Voor de jaarsommen van de neerslag van Heijplaat wordt verwezen naar fig. IIID.

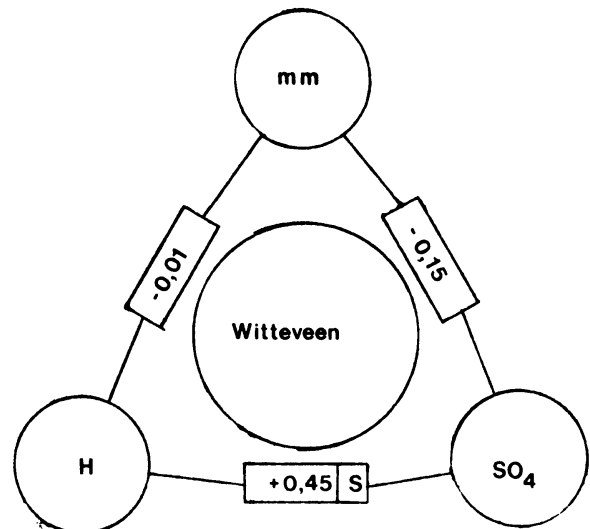
Bij vergelijking met De Bilt en Den Helder/De Kooy kan worden geconstateerd dat ook Heijplaat in de jaren 1970 t/m 1973 betrekkelijk hoge SO_4 -waarden had. Dergelijke waarden kwamen echter bij Heijplaat reeds eerder voor (1959, 1963, 1967), waarbij de waarden van de Rossby-stations op een veel lager niveau lagen.

Maar ook Oostvoorne toont in de jaren 1971 t/m 1973 vergeleken met b.v. 1966 en 1967 verhoudingsgewijs hoge waarden voor SO_4 . Vooral de betrekkelijk hoge waarden van Oostvoorne maken het moeilijk de hoge waarden van De Bilt in 1971 en 1972 en van Den Helder/De Kooy in 1971 t/m 1974 zonder meer af te keuren. Toch blijft er twijfel bestaan. Onder punt 4.2.2.1 wordt hierop teruggekomen.

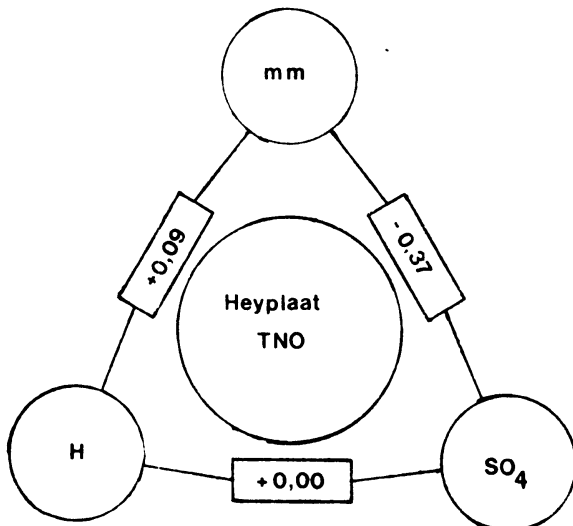
Mede in verband met de bij Heijplaat geconstateerde mogelijke relatie tussen de SO_4 -concentratie en de jaarsom van de neerslag, werden onderlinge correlatiecoëfficiënten volgens Kendall [14] berekend voor de componenten:



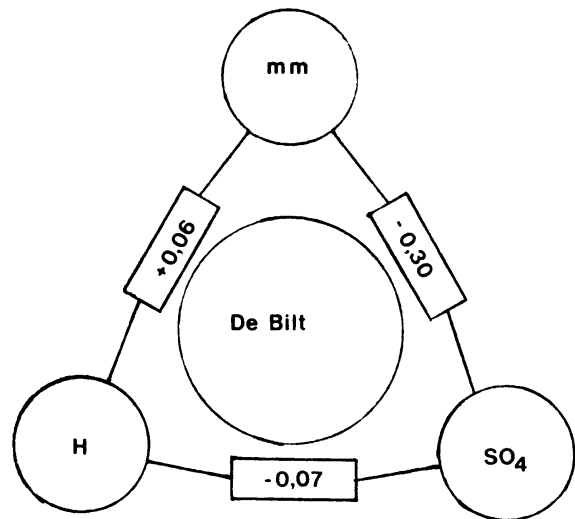
1958 - 1974



1958 - 1974



voor SO_4/mm : 1959 - 1974
 voor SO_4/H en mm/H : 1963-1974



1958 - 1974

tabel 2, Correlatiecoëfficiënten tussen jaarwaarden van hoeveelheid neerslag/conc. SO_4 , conc. SO_4 /conc. H en hoeveelheid neerslag/conc. H.
 (S betekent significant)

- jaarsom van de neerslag (mm),
 - jaargemiddelde van de SO_4 -concentratie (mg/l) en
 - jaargemiddelde van de H-concentratie (bepaald via pH)
- van totaal ongeveer 15 jaren voor de drie Rossby-stations en voor Heijplaat. (Zie tabel 2). In de tabel zijn de relaties, die significant van 0 verschillen bij een onbetrouwbaarheidsdrempel van 5 % (tweezijdig), aangeduid met een S. Het valt op, dat alleen Witteveen en Den Helder/De Kooy een dergelijke - en dan nog vrij zwakke - relatie tussen twee componenten hebben.

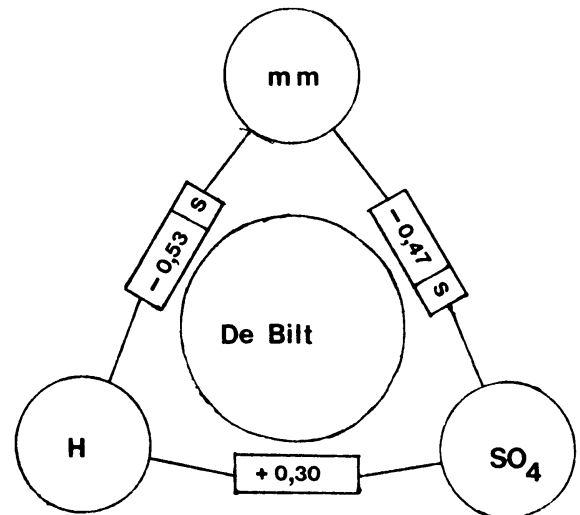
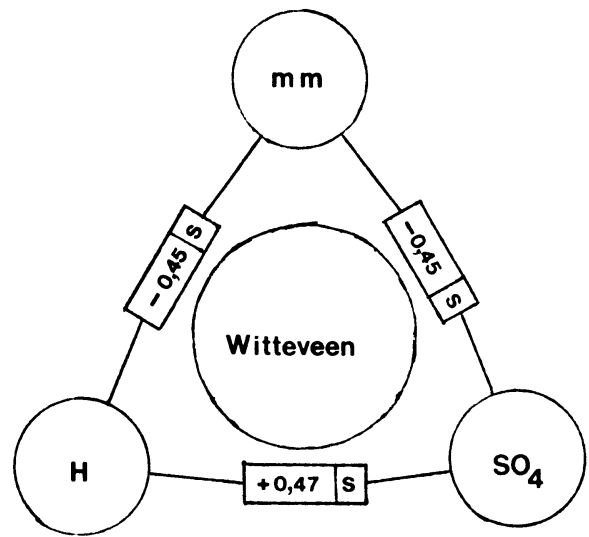
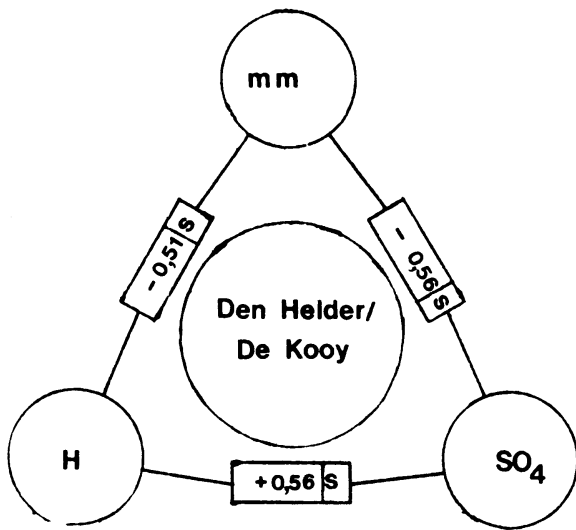
Tussen de drie componenten van genoemde vier stations bestaan echter in totaal twaalf overschrijdingskansen, die simultaan beoordeeld moeten worden. Ook als er in geen der twaalf gevallen een relatie bestaat, kan men berekenen dat er toch een vrij grote kans van ongeveer 20% is, dat enkele relaties (twee of meer) toevallig "significant" zijn.

De conclusie moet dan ook zijn, dat bij het gebruikte waarnemingsmateriaal van Witteveen, Den Helder/De Kooy, De Bilt en Heijplaat geen statistisch verband kan worden aangetoond tussen de jaarwaarden van de neerslag, de SO_4 -concentratie en de H-concentratie.

Nu volgen nog enkele opmerkingen over de jaarlijkse gang van de zuurgraad in vergelijking met die van het SO_4 -gehalte en met die van de hoeveelheid neerslag.

Fig. IV toont veeljaarlijkse maandgemiddelden van deze drie componenten van Witteveen, De Bilt en Den Helder/De Kooy. De zuurgraad is op dezelfde wijze uitgezet als bij fig. II.

Daar in de figuur verscheidene lijnen vrij duidelijk elkaars spiegelbeeld vormen (b.v. bij De Bilt en Den Helder/De Kooy voor neerslag/H) of aan elkaar parallel lopen (b.v. bij Witteveen voor SO_4 /H), werden ook voor deze maandgemiddelden de correlatiecoëfficiënten volgens Kendall berekend (zie tabel 3). Nu blijkt dat de meeste correlatiecoëfficiënten wel significant van 0 verschillen, namelijk bij Den Helder/De Kooy en bij Witteveen voor alle drie verbanden (H/neerslag, neerslag/ SO_4 en SO_4 /H) en bij De Bilt



tabel 3, Correlatiecoëfficiënten tussen hoeveelheid neerslag/conc. SO₄, conc. SO₄/conc. H en hoeveelheid neerslag/conc. H, van maandgemiddelden (jaarlijkse gang), 1956-1974. (S betekent significant)

voor H/neerslag en neerslag/SO₄. De enige uitzondering bij De Bilt (SO₄/H) kan "toevallig" zijn.

De jaarlijkse gang toont dus een veel beter verband dan de reeks van jaargemiddelden (tabel 2). Dit kan samenhangen met het feit dat fouten in meetmethoden eerder tot uiting komen in een reeks van jaarwaarden dan in een reeks van maandgemiddelden. Als b.v. gedurende enkele jaren achtereen systematisch te hoog wordt gemeten, zullen de betrokken jaarwaarden sterk van het veeljaarlijkse gemiddelde afwijken, terwijl deze "foute" jaren slechts een systematische verhoging van de maandgemiddelden veroorzaken waarbij het onderlinge verband bewaard blijft.

Daarnaast heeft een eventuele reële tendens in de emissie van SO₂ wel invloed op het SO₄-gehalte, maar uiteraard niet op de hoeveelheid van de neerslag. Dit verstoort wel het verband tussen bovengenoemde drie componenten bij een reeks van jaargemiddelden, maar niet of in veel mindere mate bij de jaarlijkse gang.

Ten slotte blijkt uit fig. IV, dat de pH en het SO₄-gehalte in het eerste halfjaar gemiddeld lager respectievelijk hoger ligt dan in het tweede halfjaar.

Volgens de rangsommentoets van Wilcoxon is bij Witteveen het verschil in pH tussen juni en december significant. Het is evenwel niet uitgesloten dat dit verschil in pH-waarde wordt veroorzaakt door het verschil in hoeveelheid neerslag.

3.2.2 Nitraat-concentratie (zie fig. V)

Wat het NO₃-gehalte van de neerslag betreft, bestaat er bij de Nederlandse Rossby-stations een soortgelijk probleem als bij SO₄ (fig. V.A).

Bij alle drie stations (Witteveen, De Bilt en Den Helder) is er bij het NO₃-gehalte een betrekkelijk geringe stijging te constateren tot 1963, maar daarna gaan alle waarden abrupt omhoog tot omstreeks 1966, waarna bij Witteveen en De Bilt een afname volgt met een dieptepunt in 1972 en daarna opnieuw een sterke stijging.

Vanaf 1968 zijn er NO₃-waarden van Heijplaat (TNO) beschikbaar (fig. V.B). Opvallend is dat deze waarden meestal veel minder

dan half zo groot zijn als die van de Rossby-stations. De waarden van Oostvoorne liggen op hetzelfde niveau als die van Heijplaat.

De Noordhollandse PW-stations 2, 3 en 4 (Julianadorp, Kolhorn en Den Oever) hebben in 1974 een waarde, die ongeveer half zo groot is als die van De Kooy. Dit betekent echter wel, dat ook deze drie PW-stations in dat jaar een aanmerkelijk hogere NO_3 -waarde hebben dan Heijplaat en Oostvoorne.

Is het echter reëel, aan te nemen dat de drie Rossby-stations beduidend meer NO_3 in de neerslag hebben dan stations in de omgeving van Rotterdam? Wat zijn de NO_3 -gegevens van Witteveen, De Bilt en Den Helder/De Kooy waard?

Oden [15] publiceerde Rossby-gegevens van NO_3 -depositie in een figuur (zie fig. VI). Daaruit blijkt, dat in de periode 1957-1972 de stijging en daarna de daling te Witteveen t.o.v. een Deens, een Noors en een Zweeds station zeer groot is geweest. Oden zegt hierover:

"However, in 1971 and 1972 the fall-out (at Witteveen) drops drastically and this effect takes place at almost all the other stations in France and the Benelux countries. The high degree of correlation between these stations shows that both the increasing and decreasing values depend on a regional phenomenon."

Bedoelde extreme waarden kunnen juist zijn, maar gezien de ervaringen met SO_4 kan het ook zo zijn, dat dit "regional phenomenon" grotendeels berust op een aantal onbetrouwbare metingen in eenzelfde laboratorium. Zekerheid hieromtrent bestaat echter niet. Vermoedelijk betreft het hier een combinatie van een reëel effect en van foutieve metingen. Hierop wordt nog nader teruggekomen in 4.2.3.

Ten slotte kan nog worden verwezen naar de door Vermeulen [16] gepubliceerde meetresultaten uit het Hoogoven-meetnet over de periode 1967-1975 naast die van de Provinciale Waterstaat van 1974 en 1975. Daaruit blijkt, dat het NO_3 -gehalte van de neerslag ook in Noord-Holland aanzienlijk is gestegen. Ten opzichte van de metingen van Leeftang in 1932-1937 komt Vermeulen tot een stijging met een factor 20. Dit lijkt inderdaad reëel.

4. Overige meetnetten

4.1 Overzicht

Het meetnet van de Wereld Meteorologische Organisatie (WMO) van achtergrondstations over de gehele wereld heeft ongeveer hetzelfde meetprogramma als het Rossby-net.

Sinds 1 januari 1971 worden in dit kader te Witteveen maandmonsters van de neerslag verzameld, die chemisch worden geanalyseerd door het RIV te Bilthoven. Een tweede, meer tijdelijk bedoeld WMO-station, is gevestigd bij de meetpost van de Vrije Universiteit op Schiermonnikoog. Voor gebruikte bepalingmethoden van het RIV wordt verwezen naar bijlage 3.

Het Westeuropese OECD-meetnet heeft van 1 juli 1973 tot 1 april 1975 dagelijks neerslagmonsters verzameld. Het standaardanalyseprogramma beperkte zich tot SO_4 , Na en de meting van de pH. De chemische analyse voor de Nederlandse stations De Kooij, Witteveen, Wageningen en Leunen (N.B.) geschiedde eveneens bij het RIV.

Vanaf 1 april 1975 worden deze metingen voor wat betreft Witteveen en Leunen nog voortgezet t.b.v. de z.g. "Reinluftmessungen" in het kader van de Duits-Nederlandse samenwerking. Vanaf 1 april 1976 worden deze metingen ook verricht te Rekken.

Door nauwgezette voorschriften betreffende de monsternamen, chemische analyse en administratieve controle achteraf, werden waardevolle gegevens verzameld.

Voor een systematisch overzicht van bovenstaande meetnetten tesamen met de overige grotendeels regionale netten wordt verwezen naar bijlage 4.

Het totale aantal meetpunten bedraagt thans ruim 130 (zie kaartje VII).

De meeste punten liggen in het westen. Het enige netwerk met een goede verspreiding over het gehele land was dat van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid met 14 stations. Dit netwerk is echter slechts gedurende ruim een jaar in bedrijf geweest.

Bovengenoemde 130 meetposten behoren tot een 15-tal geheel afzonderlijke meetnetten, elk met zijn eigen meetapparatuur, monsterduur en analysemethoden. Ook is er een grote variatie in geanalyseerde componenten.

Door alle verschillen in monster- en analysemethoden en in de wijze waarop de gegevens worden gepubliceerd, is onderlinge vergelijking veelal moeilijk en soms onmogelijk.

Toch is getracht voor enkele componenten landelijke kaartjes te vervaardigen waarin voor zover mogelijk alle gegevens van 1974 zijn verwerkt.

4.2 Enkele meetresultaten van 1974

4.2.1 Chloride en Natrium

Vooraf met behulp van de metingen van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid (IB) was het mogelijk een goed landelijk overzicht te verkrijgen van het jaargemiddelde van de Cl-concentratie (zie kaartje VIII).

De grote invloed van de zee is duidelijk zichtbaar. De isolijnen lopen van 30 mg/l hier en daar langs de kust tot 2mg/l in Zuid-Limburg. In dit patroon blijkt de op blz. 3 genoemde waarde voor Den Helder (Jorissen) goed te passen.

Algemeen wordt aangenomen dat het Cl-gehalte in de neerslag betrekkelijk weinig te maken heeft met menselijke beïnvloeding. Rondom het industriegebied van Rotterdam is echter toch duidelijk een verhoging te constateren. Hetzelfde geldt vermoedelijk voor de omgeving van Amsterdam. Hierop wordt nog teruggekomen.

Het Na-patroon (kaartje IX) loopt ongeveer parallel met dat van Cl, d.w.z. hoge waarden langs de kust tot lage waarden in Zuid-Limburg.

In zeewater is de gewichtsverhouding Cl/Na = 1,8. Door voor de componenten in de neerslag eveneens de verhouding Cl/Na te berekenen, kan men nagaan of de verkregen waarden met die van zeezout overeenstemmen. Als dit niet het geval is, zijn er verschillende mogelijke oorzaken. t.w.:

- a) de chemische samenstelling van de deeltjes vanuit zee kan afwijken van de chemische samenstelling van de zee zelf.
- b) één van beide componenten (Na of Cl) kan sneller dan de andere aan de atmosfeer of aan waterdruppeltjes in de lucht worden onttrokken. Ewan en Philips [17] denken hierbij aan een omzetting van NaCl in HCl door inwerking van SO₂, waarbij HCl uit het verdampende druppeltje ontsnapt. Dit laatste kan leiden tot een eventuele overmaat aan Na in de neerslag.
- c) er kan naast de zee nog een andere Cl- of Na-bron aanwezig zijn.
- d) de meting van Na en/of Cl in de neerslag geschiedt niet voldoende nauwkeurig om een vergelijking met Cl/Na in de zee mogelijk te maken.

In het Na-kaartje (IX) zijn de verhoudingen Cl/Na per station met getalwaarden aangegeven. Vele stations hebben een waarde $Cl/Na \geq 1,8$. Dit wijst dus op een overmaat aan Cl (of een tekort aan Na). De oorzaak hiervan is meestal niet bekend. Het kan zijn, dat verschillende oorzaken tegelijk deze verhouding beïnvloeden.

In één geval, namelijk bij Rossby-De Kooy, is de verhouding $Cl/Na = 1,0$ duidelijk te laag. Vergelijking met de omliggende stations op het Cl-kaartje (VIII) duidt erop dat de Cl-waarde van De Kooy in dit geval vermoedelijk veel te laag is. Het grote verschil in beide Cl-waarden van de dubbelpost te Schiermonnikoog heeft waarschijnlijk te maken met een analysekwestie. Het eerdergenoemde ringonderzoek doet vermoeden, dat de Cl-waarde van de VU (25) te hoog is.

Aan de hand van de gegevens van het homogene meetnet van PW Noord-Holland is nog wel iets te zeggen over de verhouding Cl/Na. Voor de periode april 1974 t/m maart 1975 (men begon met Cl-metingen op 1 april 1974) werd voor elke post van dit meetnet het aantal maanden geteld (dus maximaal 12) waarin in de neerslag de verhouding $Cl/Na \geq 2,1$ (d.w.z. een overmaat van Cl t.o.v. Na).

Het kaartje X geeft duidelijk aan, dat de industriegebieden van Amsterdam en IJmuiden meer maanden tellen met een verhouding $Cl/Na \geq 2,1$ dan de overige delen van Noord-Holland. Het is dan

ook vrij zeker dat de industrie aldaar onder meer extra Cl in de atmosfeer brengt. Dit betekent uiteraard niet, dat overal waar de verhouding $Cl/Na \geq 2,1$, dit veroorzaakt moet zijn door de industrie.

Uitgaande van de veronderstelling, dat in dit geval de industrie inderdaad deze overmaat aan Cl veroorzaakt, is getracht een schatting te maken van de grootte van de betrokken depositie door de industrie. Ook hierbij wordt weer gebruik gemaakt van dezelfde meetresultaten van PW Noord-Holland.

Daar er in genoemde periode enkele maanden zijn waarin de verhouding Cl/Na bij vrijwel alle posten door een niet geheel duidelijke oorzaak ongeveer 1,5 bedraagt (hetgeen zou wijzen op een relatief tekort aan Cl), werd hierbij niet uitgegaan van de "vaste" verhouding van $Cl/Na = 1,8$ maar werd het kuststation Julianadorp (met hoge waarden aan NaCl) als referentiestation gebruikt.

Ervan uitgaande, dat alle Na uit zee afkomstig is, werd aan de hand van verhoudingsgetallen Cl/Na van Julianadorp uit ter plaatse gemeten Na-depositie voor elke post de Cl-depositie berekend (Cl-ber.) voor elke maand in het tijdvak april 1974 t/m maart 1975.

Voorbeeld			juni 1974	juli 1975
no. 2	Julianadorp	Cl/Na	$863/468 = 1,8$	$1220/790 = 1.5$
no. 21	RZI-Noord	Na(gemeten)	192	275 mg/m^2
	Amsterdam	Cl(gemeten)	428	505 mg/m^2
	Cl(ber.)	$1,8 \times 192$	$\underline{345}$	$1.5 \times 275 = \underline{410} \text{ mg/m}^2$
	Overmaat Cl		83	95 mg/m^2

Deze verschillen (Cl-gemeten) - (Cl-ber.) zijn over het gehele jaar gesommeerd en uitgedrukt in mg/m^2 .jaar aangegeven op kaartje XI. De isolijnen geven dus de geschatte overmaat aan Cl, veroorzaakt door de industrie. Tevens is aangegeven het percentage van deze overmaat t.o.v. de totale gemeten waarde van Cl.

Op het kaartje komen enkele negatieve waarden voor. Dit wijst erop dat de gebruikte methode niet fijn genoeg is maar het kan ook betekenen dat de positieve waarden in wezen nog groter moeten zijn.

Opvallend zijn de relatief hoge waarden bij IJmuiden en Amsterdam. Eén post, juist ten noordoosten van Amsterdam, heeft zelfs een

percentage van 17. De hoge waarde te Medemblik is vermoedelijk onbetrouwbaar (in 1975 ligt deze waarde veel lager). Er schijnt echter wel een uitloper met betrekkelijk hoge waarden te zijn vanaf IJmuiden en Amsterdam naar het noordoosten. Dit hangt vermoedelijk samen met de overheersende ZW-wind.

Samenvattend kan worden gezegd, dat het ernaar uitziet dat de industriële depositie van Cl rondom IJmuiden en Amsterdam duidelijk aantoonbaar is.

4.2.2 Sulfaat

4.2.2.1 Sulfaat-concentratie, in 1974, in mg/l (zie kaartje XII).

Het aantal meetposten van SO_4 is in het oosten van het land feitelijk te gering om aldaar isolijnen te tekenen. Dit geldt ook voor het gebied ten noorden van Antwerpen.

In verband hiermee is slechts een gering aantal - soms gestippelde - lijnen getrokken, waarmee een globale indruk van de SO_4 -verdeling wordt gegeven.

Opvallend zijn de plaatselijk hoge waarden in het westen, veroorzaakt door de aldaar gevestigde industrie. Er werd hier geen correctie toegepast voor het SO_4 , dat zich in verstoven zeezout (sea-spray) bevindt. Hierop wordt bij de depositie teruggekomen.

Naast de maxima in Noord- en Zuid-Holland en in Zeeuws-Vlaanderen ligt er vermoedelijk een maximum ten noordoosten van Antwerpen. Ook Zuid-Limburg kent enkele maxima, veroorzaakt door eigen en door dicht over de Belgische grens gelegen industrie. Het is niet bekend over welk gebied deze maxima zich uitstrekken.

De Rossby-waarde van De Kooij past - zoals reeds in 3.2.1 werd vermoed - niet in het algemene beeld. Bij De Bilt en Witteveen zijn de afwijkingen minder groot.

4.2.2.2 Sulfaat-depositie, in 1974, in g/m^2 (gecorrigeerd), (zie kaartje XIII).

Bij SO_4 -depositie bestaat vooral belangstelling voor de hoeveelheid, die afkomstig is van antropogene invloeden. In verband hiermee is getracht te corrigeren voor de hoeveelheid SO_4 , welke via verstoven zeewater (sea spray) in de neerslag komt. Veelal vindt deze

correctie plaats via Cl. Men neemt dan aan, dat alle Cl in de neerslag afkomstig is uit de zee en dat de gewichtsverhouding SO_4/Cl in de zee en in verstoven zeewater dezelfde is. In zeewater heeft de verhouding SO_4/Cl de waarde van 0,14 en op deze wijze komt men dus op een correctie van SO_4 voor "sea spray" van $0,14 \times Cl^*$ waarbij Cl^* de in de neerslag gemeten waarde van Cl is.

Aan deze correctiemethode zijn enkele bezwaren verbonden. In de eerste plaats is, zoals in 4.2.1 bleek, niet alle Cl in de neerslag afkomstig uit de zee en verder is bekend dat een aantal Cl-bepalingen nogal onbetrouwbaar zijn geweest. In verband hiermee zou de voorkeur worden gegeven aan een correctie via het Na-gehalte, dat over het algemeen nauwkeuriger werd gemeten dan dat van Cl. Daar Na echter slechts in een betrekkelijk gering aantal meetnetten in het waarnemingspakket was opgenomen, is t.b.v. het depositiekaartje van SO_4 toch de zeezoutcorrectie via Cl toegepast. Verder is nog overeenkomstig de publikatie van Nordø en Jensen [18] een algemene achtergrondcorrectie van 0,7 mg SO_4 per liter aangebracht.

Als de kaartjes van de concentratie en de depositie met elkaar worden vergeleken, blijkt er een grote mate van overeenstemming te bestaan. Dit wordt veroorzaakt doordat de concentratie van SO_4 in de neerslag van plaats tot plaats veel sterker varieert dan de hoeveelheid regen.

Ten slotte dient erop te worden gewezen dat bij de berekening van de depositie bij de drie Rossby-stations steeds de hoeveelheid neerslag volgens de standaardregometer is gebruikt en bij de overige posten in het algemeen die van de chemische neerslagvanger zelf.

Op het depositiekaartje komen hoge waarden voor te

IJmuiden	11
Amsterdam	7
Rotterdam	67
Omgeving Sas van Gent	8
Geleen	25
LW. Limburg (België)	30 g/m ²

Het maximum nabij de bron te Pernis (Rotterdam) strekt zich uit met de overheersende windrichting tijdens neerslag naar het noordoosten.

4.2.3 Nitraat-concentratie, in 1974, in mg/l (zie kaartje XIV)

De isolijnen van dit kaartje zijn getekend aan de hand van NO_3^- -waarden in $\frac{1}{10}$ mg/l. Ingetekende waarden groter dan 10 mg/l zijn afgerond op hele mg/l.

Het concentratiekaartje van NO_3^- is minder gevarieerd dan dat van SO_4 . Over het algemeen is de verdeling vrij vlak. Er schijnt een gebied met betrekkelijk hoge waarden te liggen boven de noordelijke helft van Nederland, met een maximum van 5 mg/l boven Amsterdam en een ietwat vreemd langgerekt maximum van 4 mg/l van IJmuiden naar Wieringen.*^{*)} Verder is er een duidelijk maximum met een top van 37 mg/l bij het industriegebied van Rotterdam, maar in vergelijking met SO_4 strekt dit gebied zich vermoedelijk minder ver naar het noordoosten uit.

Er schijnt in Zuidwest-Zeeland een gebied met betrekkelijk lage waarden te liggen. Ten slotte is er een maximum van omstreeks 40 mg/l bij de chemische industrie van Geleen.

De zeer hoge Rossby-waarden van De Kooy (9 mg/l), Witteveen (5 mg/l) en De Bilt (9 mg/l) passen slecht in het algemene beeld. Dit is een reden te meer de gegevens van de voorgaande jaren van deze plaatsen eveneens te wantrouwen.

Ook de WMO-waarden te Witteveen (2 mg/l) en Schiermonnikoog (2 mg/l) passen slecht. Dit betreft een analysekwestie. De RIV-metingen van NO_3^- waren omstreeks 30% te laag. Dit bleek bij het ringonderzoek van mei 1976.

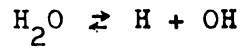
4.2.4 Zuurgraad (pH)

4.2.4.1 Algemeen.

Eerst volgen enkele algemene opmerkingen. Zoals bekend, wordt de zuurgraad van een oplossing meestal aangeduid met pH. De pH is de negatieve logaritme van de H-concentratie.

*) Het is niet onmogelijk dat het gebied met betrekkelijk hoge waarden boven Noord-Nederland wordt veroorzaakt door het uitregenen van boven de Randstad vooral door het verkeer ontstane NO_x -gassen. De betrokken processen schijnen eerst enige tijd na het ontstaan van de gassen plaats te vinden. Om dit te bevestigen zijn echter meerdere betrouwbare metingen nodig.

Water dissocieert volgens:



waarbij

$$\frac{[\text{H}][\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-14}$$

In neutrale toestand is $[\text{H}] = [\text{OH}] = 10^{-7}$ en $\text{pH} = 7$.

Zure oplossingen hebben een $\text{pH} < 7$, b.v. $\text{pH} = 4,0$ en

basische oplossingen hebben een $\text{pH} > 7$, b.v. $\text{pH} = 7,8$.

Bij zuiver water, dat in contact staat met de buitenlucht, reageert een gedeelte van het CO_2 uit de lucht met het water. Hierdoor verschuift het evenwicht iets naar de zure kant en verkrijgt de pH een waarde van ongeveer 5,6. Dit is dan ook de normale pH van gedestilleerd water.

In verband hiermee wordt door sommigen regenwater met een pH tussen 5,5 en 7,0 niet als echt zuur beschouwd, terwijl regenwater eerst zuur genoemd wordt, als de pH kleiner is dan 5,6. Anderen zijn het hier niet mee eens en houden vast aan de grens van $\text{pH} = 7$. [18].

Zuiver water heeft dus meestal een $\text{pH} = 5,6$ maar dit betekent niet, dat neerslag met een $\text{pH} = 5,6$ altijd vrij schoon is. Dit kan soms wel zo zijn, maar meestal houden dan kleinere of ook grotere hoeveelheden zure en basische stoffen elkaar juist in evenwicht.

Uit gepubliceerde meetresultaten blijkt, dat de pH van de regen kan dalen tot een waarde van omstreeks 3. In de daglijsten van het OECD-net komt een waarde voor van 3,08 (te Skreadalen, in Noorwegen, op 20-12-1972). De laagste waarde, die in de literatuur te vinden was, is $\text{pH} = 2,6$; dat was in Duitsland, in het hooggebergte [19]. De laagste bekende waarde in Nederland (in het OECD-netwerk) was $\text{pH} = 3,36$, gemeten te Witteveen op 15-5-1975. Dergelijke lage pH-waarden hebben meestal betrekking op een zeer geringe hoeveelheid neerslag.

Voor zover bekend is voor Nederland de hoogst gemeten waarde $\text{pH} = 9,4$. Dit betrof water uit een neerslagvanger bij Eijsden (Z.L.) over een vierweekse periode in februari/maart 1973.

Met opzet is gezegd, dat de pH in de regen tot omstreeks 3 kan dalen, terwijl in Zuid-Limburg een hoge pH werd gemeten in "water uit een neerslagvanger". Er zal namelijk worden getracht aan te tonen, dat deze hoge pH weinig meer te maken heeft met de regen zelf. Vaste stoffen, die in de regenmeter aan de neerslag worden toegevoegd, veroorzaken in vele gevallen de hoge pH.

Alvorens hier nader op in te gaan, volgt eerst nog iets over het berekenen van een gemiddelde pH. Zoals gezegd, is de pH een negatieve logaritme. Rechtstreeks rekenkundig middelen is uiteraard niet zinnig (zie voorbeeld).

rekenkundig		via concentratie
1 l water met pH = 4,0	→	10^{-4}
1 l water met pH = 6,0	→	10^{-6}
<hr/>		$\left. \begin{array}{l} 10^{-4} \\ 10^{-6} \end{array} \right\} 10^{-4,3}$
2 l water met pH = 5,0		ofwel pH = 4,3

In wezen is het ingewikkelder, omdat de betrokken hoeveelheden neerslag (hier gesteld op 1 l) in werkelijkheid meestal niet aan elkaar gelijk zijn. Dit wordt opgelost door de pH, zoals hierboven, eerst om te zetten in een concentratie en daarna te vermenigvuldigen met de betrokken hoeveelheid. Dan verkrijgt men een z.g. gewogen gemiddelde. Dit is voor dit doel de beste methode.

Maar ook deze methode is aanvechtbaar, daar in werkelijkheid bij het samenvoegen van twee hoeveelheden neerslag bufferende systemen betrokken zijn, waarbij eventuele gassen, die invloed hebben op de pH, kunnen ontwijken. Ook kunnen vaste stoffen oplossen of neerslaan.

In de praktijk valt het echter wel weer mee. Dat komt vermoedelijk o.m. door de veelal grote verschillen in de pH-waarden. Zoals bekend, betekent pH = 5 en pH = 4 een concentratieverschil van een factor 10. Als de gemiddelde pH wordt aangeduid in één decimaal, wordt de concentratie hierdoor betrekkelijk onnauwkeurig weergegeven.

Het lijkt misschien wat overdreven zo de nadruk te leggen op de wijze van het berekenen van de gemiddelde pH. Normaal rekenkundig middelen kwam en komt echter nog regelmatig voor. Niettegenstaande hij zelf stelde dat het eigenlijk niet mag, deed Steinhauser [20] het.

Opnieuw berekende waarden uit zijn oorspronkelijke gegevens leverden de volgende verschillen (zie tabel 4).

<u>1956</u>	lente	zomer	herft	winter
rekenkundig	6,3	5,5	5,5	5,0
via concentratie	<u>4,8</u>	<u>4,6</u>	<u>4,3</u>	<u>4,6</u>
verschil	+1,5	+0,9	+1,2	+0,4

<u>1957</u>				
rekenkundig	5,0	4,8	5,2	
via concentratie	<u>4,3</u>	<u>4,4</u>	<u>4,3</u>	
verschil	+0,7	+0,4	+0,9	

Tabel 4. Gemiddelde pH-waarden, Wenen, 1956-1957.

Bovengenoemde rekenkundig berekende kwartaalgemiddelden waren dus 0,4 tot 1,5 pH-eenheid te hoog. In het algemeen geldt, dat de rekenkundig bepaalde pH-gemiddelden groter zijn dan die, welke zijn berekend via de concentratie.

Ook in de officiële Zweedse overzichten van het Rossby-net worden om niet geheel duidelijke redenen de jaargemiddelden als rekenkundige gemiddelden berekend.

In dit rapport zijn echter steeds via de concentratie berekende gemiddelden gebruikt.

4.2.4.2 pH-waarden van 1974.

Kaartje XV toont de gemiddelde pH van 1974.*) De isolijnen zijn getekend aan de hand van de waarden van de 14 posten van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid (IB).

Hierbij varieert de zuurgraad van betrekkelijk laag (pH < 4,5) in Noord-Brabant tot pH = 6 in het zuidwesten en noordwesten van het land. In het noorden is de pH ruim 5.

Hier en daar worden de waarden van IB bevestigd door metingen van andere meetnetten, b.v. in het midden en zuiden van het land. Maar elders treden grote verschillen op, vooral in Noord-Holland.

*) De isolijnen zijn gestippeld, daar de meetwaarden waarop dit patroon berust vermoedelijk onbetrouwbaar zijn.

Daar is de pH veelal 1 tot 1,5 eenheid lager dan de isolijn aangeeft.

Uit het ringonderzoek van mei 1976 krijgt men de indruk, dat de pH-meting zelf over het algemeen redelijk goed geschiedt. Dit kan in elk geval niet de oorzaak zijn van de hierboven geconstateerde grote verschillen.

Nu is reeds eerder gezegd dat de pH van de neerslag grotendeels wordt bepaald door de sterke zuren H_2SO_4 en HNO_3 , maar er is weinig verband te bespeuren tussen dit pH-kaartje en de concentratie-kaartjes van SO_4 (kaartje XII) en NO_3 (kaartje XIV).

Het ziet ernaar uit, dat er (soms) een storende factor is, die de zuurgraad kan beïnvloeden. Een storende factor zou b.v. kunnen zijn de wijze van bemonsteren en dan is dit vermoedelijk ook de oorzaak dat twee nabij elkaar gelegen posten, die tot verschillende netwerken behoren, soms sterk van elkaar afwijkende pH-waarden meten.

Om zo'n storende factor op te sporen wordt verwezen naar het pH-kaartje (XVI) van Zuid-Limburg van het vierde kwartaal van 1973. Het toenmalige zeer dichte netwerk van de Provinciale Waterstaat levert een goed overzicht met een maximum in het zuidwesten met waarden van $pH > 7,5$ aflopend naar een relatief minimum met $pH < 5,5$ in het noordwesten. De ene post van IB in het centrum met $pH = 5,5$ wordt bevestigd door omringende PW-stations. Zelfs een drietal Belgische stations juist over de grens bij Maastricht passen in het geheel. Alleen de vier posten van DSM bij Geleen hebben blijkbaar een eigen zuurgraadklimaat.

Daar het vermoeden bestond dat de hoge pH-waarden in Zuid-Limburg wel eens konden worden veroorzaakt door stofneerslag in de regenmeter, werd aan de hand van een 27-tal beschikbare etmaalwaarden van Maastricht nagegaan op welke wijze de zuurgraad aldaar afhangt van de windrichting (zie tabel 5).

Bij westelijke wind (richting 26 en 27) is de pH te Maastricht meestal laag, maar bij windrichting 20 betrekkelijk hoog. Het verschil is significant. Richting 20 wijst vanaf Maastricht duidelijk naar de St. Pietersberg. Het is dan ook vrijwel zeker dat de afgravingen aldaar en elders in die omgeving de oorzaak zijn van de hoge pH in Zuid-Limburg.

windrichting	pH-waarden							pH "mediaan"
	gemiddelde *)							
27	4,4							4,4
26	6,3	4,4	5,1	3,9	4,3	4,1	5,0	4,4
25	5,0	6,0	5,2					5,2
24	5,4	4,8	4,0	5,9	5,1			5,1
23	6,8	4,1	4,2	6,5	5,4			5,4
22	5,3							5,3
21	5,4	6,5						5,9
20	7,2	6,4	6,4					6,4

Tabel 5. Etmaalwaarden van de pH, Maastricht, 6-11-1973 tot 30-1-1974.

Verondersteld wordt, dat heel fijn stofvormig CaCO_3 (mergel) in de neerslagvanger valt en aldaar reageert met het meestal zure regenwater, waarbij de pH een hogere waarde verkrijgt.

Het vermoeden, dat de neerslagvangers in Zuid-Limburg betrekkelijk veel CaCO_3 opvangen, werd bevestigd door enkele analyses van regenmonsters uit Zuid-Limburg, uitgevoerd door het ECN te Petten. Daarbij bleek dat deze monsters meer dan 60 mg Ca/l bevatten tegen een landelijk gemiddelde van omstreeks 2 mg Ca/l.

Het is uiteraard al wel eerder geconstateerd, dat kalkstof de pH van de neerslag beïnvloedt [zie 21] maar het geschiedt in Zuid-Limburg toch wel op een uitgebreide schaal.

Ook is er al eerder gekeken naar het verband tussen de pH en de windrichting, o.a. door Berg [22]. Hij meent, dat de hoge pH-waarden bij westelijke wind te Keulen samenhangen met de aan de rand van de stad gelegen bruinkoolindustrie.

Ook elders, namelijk in de Zaanstreek, kan de invloed van vaste stof in de neerslagvanger worden aangetoond.

De Zaanse Commissie voor Hygiëne van het Milieu (thans Dienst Milieuhygiëne Zaanstad) heeft sedert een aantal jaren op een drietal plaatsen twee verschillende apparaten naast elkaar opgesteld, namelijk een neerslagvanger en een z.g. Luikse Bol (LB).

*) Windrichting van Beek (in tientallen graden) gemiddeld over de gehele periode sinds voorgaande regen.

Dit laatste apparaat bestaat uit een aluminium bolmet een doorsnede van 12 cm. Aan het begin van de meetperiode van vier weken wordt de bol ingesmeerd met vaseline. Daaraan hecht zich vallend en zwevend stof. Aan het einde van de meetperiode wordt dit stof samen met de vaseline van de bol gespoeld. Het stof wordt gewogen en op enkele chemische componenten geanalyseerd. Men doet dit om de hoeveelheid opgevangen stof en de samenstelling ervan op diverse plaatsen onderling te vergelijken.

Daar de neerslagvanger echter veelal eveneens onopgelost vast stof bevat, die in de Zaanstreek o.m. op dezelfde componenten wordt geanalyseerd als het stof van de Luikse Bol, is er ook een vergelijking mogelijk tussen de samenstelling van het stof op de Luikse Bol en de samenstelling van de onopgeloste vaste stof in de direkt naast de Luikse Bol staande neerslagvanger. Als voorbeeld wordt verwezen naar tabel 6.

	<u>Heemskerk</u>		<u>Santpoort</u>		<u>Westzaan</u>	
	LB	Neerslagv.	LB	Neerslagv.	LB	Neerslagv.
Gloeirest	78	67	77	72	68	69
IJzer	27	25	13	18	7	10
Mangaan	0,55	0,55	0,22	0,27	0,17	0,20
Calcium	4,0	1,9	3,9	1,3	3,6	1,5
Zink	(0,14)	(0,41)	0,11	0,22	0,16	0,29

Tabel 6. Samenstelling van onopgeloste stof, in procenten, van 29-9-1972 tot 26-9-1973.

In de tabel zijn alle hoeveelheden uitgedrukt in percentages van het oorspronkelijk aanwezige (droge) stof. Nu is het opvallend, dat ondanks de geheel verschillende wijze van bemonsteren (Luikse Bol en Neerslagvanger) er toch een grote mate van overeenstemming bestaat tussen de percentages van vooral ijzer en mangaan. Hieruit trekt de Zaanse Commissie terecht de conclusie, dat beide apparaten, althans in de Zaanstreek, ongeveer hetzelfde soort stof opvangen.

De tabel levert echter nog een tweede interessant gegeven, nl. dat het percentage calcium op de Luikse Bol ruim tweemaal zo groot is als het percentage in de vaste stof in de neerslagvanger. Als beide

apparaten inderdaad hetzelfde soort zwevend stof opvangen, wijst dit erop, dat een gedeelte van het kalkstof uit de lucht weer in het meestal zure regenwater in de neerslagvanger is opgelost.*⁾ Daarbij stijgt de pH. Daar uit de literatuur bekend is, zie o.a. Hem [23], dat ook zeer geringe hoeveelheden vast CaCO_3 een grote invloed kunnen hebben op de zuurgraad van water, wordt het dus heel waarschijnlijk dat inderdaad dit stof de pH van regenwater sterk beïnvloedt.

Vervolgens wordt gekeken naar het pH-kaartje (XVII) van Noord-Holland van augustus 1974, waarbij de isolijnen zijn getrokken aan de hand van meetresultaten van de Provinciale Waterstaat. Het kaartje toont een maximum boven IJmuiden met een uitloper naar Hoorn/Enkhuizen met een extra hoge top boven Schermerhorn. Een tweede maximum bevindt zich boven Amsterdam en er ligt een duidelijk laag gebied boven Wieringen.

Het SO_4 -kaartje (XVIII) van dezelfde maand toont een opvallende gelijkenis met het pH-kaartje wegens eveneens een maximum van IJmuiden naar Hoorn/Enkhuizen en een betrekkelijk laag gebied boven Wieringen. Dit is echter juist het omgekeerde van hetgeen men zou verwachten. Bij veel SO_4 behoort immers een lage pH en omgekeerd. Het klopt dus niet.

Hetzelfde geldt voor het wat minder overzichtelijke kaartje (XIX) van de NO_3 -concentratie. Weer een hoge rug van IJmuiden naar Hoorn, nu met een duidelijke uitloper naar Den Helder. Verder weer een maximum boven Amsterdam en een laag boven Wieringen. Ook hier is er dus geen reëel verband met het pH-kaartje.

Er wordt weleens verondersteld, dat NH_4 de oorzaak is van een hoge pH-waarde in industriegebieden. Inderdaad vallen enkele maxima van het NH_4 -kaartje (XX) samen met die van het pH-kaartje (XVII), maar tussen IJmuiden en Schermerhorn is het tegendeel het geval.

De oplossing brengt echter het Ca-kaartje (XXI), dat vrijwel geheel identiek is met het pH-kaartje (XVII). Als grote bron komt in al deze kaartjes de Hoogovens te IJmuiden naar voren. Naast zuur-reagerende gassen stoot deze industrie blijkbaar ook grote hoeveelheden CaCO_3 uit en deze CaCO_3 is in bepaalde omstandigheden blijkbaar in staat het zure karakter van de neerslag te neutraliseren. Iets dergelijks

*) Met zink schijnt het omgekeerde aan de hand te zijn. Vermoedelijk slaat een gedeelte van het in de regen opgeloste zink neer in de neerslagvanger. Hierop wordt hier niet nader ingegaan.

geldt voor het industriegebied bij Amsterdam.

Om de pH-waarden van een aantal stations van verschillende meetnetten (met veelal een heel verschillende monsterduur) onderling te kunnen vergelijken, wordt verwezen naar het pH-kaartje XXII van Noord-Holland van het tweede kwartaal van 1974. De totale monsterduur over een tijdvak van een kwartaal valt voor verschillende meetnetten redelijk goed samen.

Ook hierbij zijn de isolijnen evenals in augustus 1974 getekend met behulp van de 22 stations van de Provinciale Waterstaat. Er ligt weer een maximum van de pH boven IJmuiden. Dit maximum strekt zich uit naar het noorden met een relatief hoog gebied boven de Kop van Noord-Holland. Verder ligt er een minimum boven Enkhuizen en nog een laag gebied ten zuidoosten van Amsterdam.*)

De gegevens van enkele stations in de Kop van Noord-Holland, d.w.z. ver van de grote industrie en vermoedelijk niet onder de directe invloed van een plaatselijke fabriek, kunnen onderling worden vergeleken. Opvallend is, dat beide PW-stations vrijwel dezelfde waarden (pH = 5,8 en 5,7) hebben als de twee posten van de Hoogovens (pH = 5,6 en 5,7). Het IB-station blijft met pH = 6,4 ruim aan de hoge kant. De twee waarden van de dubbelpost te De Kooy geven echter een geheel ander beeld. Het uit maandwaarden berekende kwartaalgemiddelde van het Rossby-station (pH = 4,0) is vrijwel identiek aan het kwartaalgemiddelde van de etmaalwaarden van de OECD-post.

Maar mogen gemiddelde etmaal- en maandwaarden wel met elkaar worden vergeleken? Hiervoor wordt gekeken naar de gegevens van enkele dubbelposten, waar maand- en etmaalwaarden naast elkaar worden gemeten. (Zie tabel 7).

Als de OECD-maandgemiddelden van De Kooy van 1974 worden vergeleken met de Rossby-maandwaarden, blijken de verschillen over het algemeen betrekkelijk gering. Ook te Witteveen, waar op één meetterrein drie neerslagvangers staan, namelijk OECD (dagelijks), Rossby (maandelijks) en WMO (eveneens maandelijks), zijn de verschillen in de meeste maanden niet groot.

*) Dit pH-patroon in het tweede kwartaal van 1974 verschilt aanmerkelijk van dat van augustus 1974. Dit zal mede verband houden met de windrichting. In het tweede kwartaal was de windrichting veelal tussen noord en oost en in augustus tussen zuid en west, maar ook vanuit het oosten. Vermoedelijk zijn hier meer factoren bij betrokken.

	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	JR
<u>De Kooy</u>													
OECD (etm.)	4,3	4,3	4,2	<u>4,4</u>	<u>4,1</u>	<u>4,1</u>	4,3	4,0	4,3	4,4	4,3	4,3	4,3
Rossby (mnd)	3,9	4,0	4,1	<u>3,9</u>	<u>4,1</u>	<u>4,1</u>	4,1	4,9	5,8	4,8	5,2	5,1	4,5
<u>Witteveen</u>													
OECD (etm.)	4,3	4,3	4,2	<u>4,1</u>	<u>4,1</u>	<u>4,1</u>	4,1	4,1	4,3	4,4	4,3	4,4	4,2
Rossby (mnd)	4,2	4,2	4,2	<u>3,8</u>	<u>4,2</u>	<u>3,9</u>	4,3	-	6,9	7,1	4,3	5,3	4,4
WMO (maand)	4,1	4,2	4,5	<u>4,2</u>	<u>4,2</u>	<u>4,1</u>	4,3	4,5	4,7	4,6	4,5	4,4	4,4
<u>Julianadorp</u>													
PW (etmaal)	4,7	4,6	4,2	<u>6,5</u>	<u>6,1</u>	<u>5,6</u>	4,8	4,6	4,1	4,1	4,3	4,5	4,3
<u>Den Oever</u>													
PW (etmaal)	5,3	4,8	4,6	<u>6,6</u>	<u>6,2</u>	<u>5,5</u>	4,3	3,9	4,0	4,2	4,0	4,1	4,2

Tabel 7. pH-waarden per maand (1974).

Als echter de eveneens tot maandgemiddelden omgezette dagwaarden van de PW-posten Julianadorp en Den Oever worden vergeleken met het nabijgelegen De Kooy, dan worden in april, mei en juni grote onderlinge verschillen gevonden.*⁾ In deze maanden zijn de waarden van Julianadorp en Den Oever beide aanzienlijk hoger dan die van De Kooy. (Opvallend is, dat dit niet geldt voor het jaargemiddelde, doordat een maandwaarde van b.v. pH = 4 hierop een veel grotere invloed heeft dan een waarde van pH = 6).

Vermoed wordt, dat de hogere pH-waarden bij beide PW-stations weer samen vallen met betrekkelijk veel Ca in de neerslagvanger. Nu worden - jammer genoeg - in het OECD-net geen Ca-waarden gemeten, maar enige vergelijking met de - niet al te betrouwbare - Ca-maandwaarden van Rossby-De Kooy met de maandwaarden van beide PW-posten is mogelijk. (Tabel 8). Ter toelichting zijn hieraan tevens de maandsommen van de neerslag van één der posten (Julianadorp) toegevoegd.

*⁾ Ook bij De Kooy en Witteveen komen incidenteel grote verschillen voor tussen de plaatselijke OECD- en Rossby-waarden, maar dit zijn vermoedelijk vreemde uitbijters bij de Rossby-meters, temeer daar de OECD- en WMO-waarden te Witteveen elkaar bevestigen.

	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D.
De Kooy (Rossby)	2,4	1,9	1,3	<u>7,9</u>	1,9	2,3	1,4	1,4	1,0	1,6	0,9	2,2
Julianadorp (PW)	2,5	3,1	1,4	<u>12,4</u>	<u>9,0</u>	<u>7,0</u>	2,7	2,5	1,4	1,1	2,5	3,7
Den Oever (PW)	2,1	1,6	2,7	<u>13,7</u>	<u>5,6</u>	1,9	1,0	0,9	1,0	0,8	0,7	0,8
mm neerslag Julianadorp	50	32	43	7	18	26	54	36	171	167	97	70

Tabel 8. Ca-concentratie, in mg/l, 1974.

In de maanden april, mei en juni heeft vooral Julianadorp t.o.v. De Kooy een sterk verhoogd Ca-gehalte en tevens, zoals uit tabel 7 bleek, een verhoogde pH. Hetzelfde geldt voor Den Oever voor de maanden april en mei en men zou kunnen veronderstellen dat de hoge Ca-waarde van mei aldaar nog doorwerkt op de pH van juni. Hierop wordt nog nader teruggekomen.

Vermoed wordt dan ook, dat we in deze betrekkelijk droge maanden weer te maken hebben met CaCO_3 -stof. Maar waarom komt dit CaCO_3 -stof niet in dezelfde mate in de nabijgelegen neerslagvanger van De Kooy? Het zou kunnen zijn dat dit stof wordt tegengehouden door het filter van glaswol, dat volgens voorschrift elke maand opnieuw werd aangebracht in de hals van de trechter van de Rossby-regenmeter.

Bij de OECD-meter wordt geen glaswolfilter gebruikt, maar in dit netwerk wordt het monsterflesje - ongeacht de aanwezigheid van vloeibare neerslag - dagelijks verwisseld. Het volgende monsterflesje wordt eerst aangebracht nadat de trechter is schoongespoeld met gedestilleerd water.

Op deze wijze zou men kunnen verklaren dat de zuurgraad van de dagmonsters van de OECD-post en die van de maandmonsters van de Rossby-post niet of veel minder worden beïnvloed door vast CaCO_3 . De indruk bestaat dat het vaste CaCO_3 slechts in bepaalde perioden in verhoogde mate invloed heeft op de zuurgraad. In 1974 was het tijdens extra droge maanden. Nu kan het zijn dat het CaCO_3 in deze droge maanden meer voorkomt, maar het is ook mogelijk dat het vaste CaCO_3 in natte maanden door verdunning minder invloed heeft.

Alvorens de herkomst van het vaste CaCO_3 nader te bezien, worden eerst nog enkele dagcijfers van De Kooy, Julianadorp en Den Oever

met elkaar vergeleken. Als voorbeeld volgen in tabel 9 een aantal dagwaarden uit juni 1974.

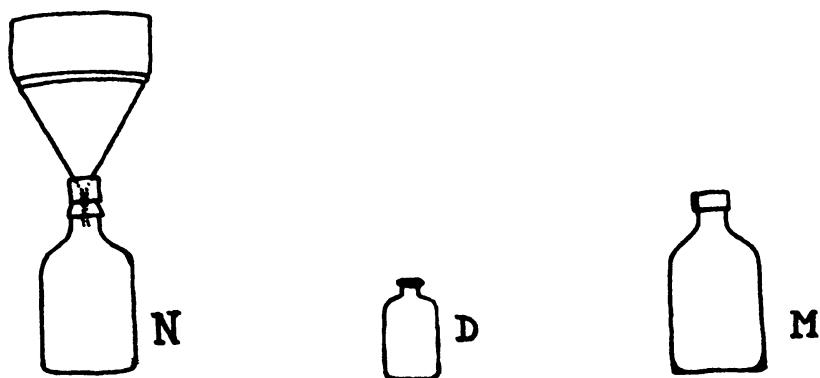
juni 1974	De Kooy (OECD)		Julianadorp (PW)		Den Oever (PW)	
	mm	pH	mm	pH	mm	pH
3	3,4	<u>4,0</u>	3,8	<u>6,0</u>	5,0	<u>5,9</u>
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-
7	3,2	<u>4,2</u>	2,7	<u>6,0</u>	6,2	<u>6,3</u>
8	-	-	-	-	-	-
9	4,2	<u>4,1</u>	4,8	<u>5,5</u>	7,8	<u>5,1</u>
10	3,6	<u>4,1</u>	4,2	<u>5,1</u>	2,5	<u>5,0</u>
11	1,3	<u>3,9</u>	3,0	<u>6,5</u>	1,4	<u>4,8</u>

Tabel 9. Dagwaarden van de neerslag met bijbehorende pH.

Uit het bovenstaande blijkt dat Julianadorp en Den Oever elke regendag een aanzienlijk hogere pH hadden dan De Kooy. Dit zou veroorzaakt kunnen zijn door droge depositie van CaCO_3 maar het is onwaarschijnlijk dat er gedurende de opvolgende betrekkelijk regenachtige dagen van 9, 10 en 11 juni steeds weer voldoende droog CaCO_3 neerdaalde op de neerslagvangers om de zuurgraad zo sterk te beïnvloeden.

Vermoedelijk is in de voorgaande droge dagen een overmaat aan CaCO_3 in de opvangfles gedeponeerd, waardoor ook de zuurgraad van de volgende dagen werd beïnvloed.

De Provinciale Waterstaat in Noord-Holland werkte namelijk tot 31 december 1974 met drie soorten flessen, N, D en M.



Na elke regendag werd 's morgens tussen 8 en 9 uur de opvangfles N geleegd in de (kleinere) dagfles D. Het voorschrift daarbij luidde, dat men goed moest schudden om alle vaste deeltjes ook over te brengen, maar het is uiteraard wel mogelijk dat er een bepaalde hoeveelheid vaste stof achterbleef. Dit is voor Julianadorp en Den Oever des te aannemelijker, daar deze overmaat aan Ca-depositie blijkbaar niet voortdurend, maar slechts incidenteel voorkwam.

De flessen D werden eenmaal per veertien dagen opgehaald, waarna de inhoud op een centraal punt werd gewogen. Daarna werd de helft overgeschonken in de maandfles M. Ook hierbij moet het moeilijk zijn geweest de vaste depositie juist over beide flessen te verdelen.

Na de bepaling van de pH werden de flessen D doorgezonden naar het ECN te Petten, waar op een aantal componenten werd geanalyseerd. Aan het einde van de maand gingen de flessen M eveneens naar Petten om de inhoud op andere componenten - waaronder Ca - te laten analyseren. *)

Verondersteld wordt nu, dat tijdens bovengenoemde dagen in juni 1974 steeds een gedeelte van het vaste CaCO_3 in fles N is achtergebleven, waardoor de volgende dagmonsters werden beïnvloed.

Niet alleen de Provinciale Waterstaat, maar ook de Hoogovens en vrijwel alle andere meetnetten gebruiken "open" regenmeters. Dit verklaart wellicht de vele hoge pH-waarden, vooral in het tweede kwartaal van 1974. Van IB is bekend, dat dit meetnet gebruik maakte van een groot opvangvat van omstreeks 10 liter, dat om de twee weken werd geleegd. Ook in dit meetnet zijn vele hoge pH-waarden gemeten, vooral in het noorden en noordwesten van het land. Vermoedelijk werd ook daarbij weer de zuurgraad beïnvloed door droge depositie.

Ook in het Waterweg-gebied schijnt er hier en daar een verband te bestaan tussen de hoeveelheid vaste stof in de neerslagvanger en de pH. Wellicht wijst veel vaste stof in de neerslagvanger op betrekkelijk veel Ca en beïnvloedt dit Ca weer de pH. Meer kan hierover niet worden gezegd wegens het ontbreken van Ca-metingen in de neerslag in dit gebied.

*) Vanaf 1 januari 1975 werkt PW met op elke post twee neerslagvangers, één voor de dagmonsters en één voor de maandmonsters. Hierdoor is o.m. het overschenkprobleem vervallen, maar het verwisselen van de dagflessen geschiedt, voor zover bekend, nog steeds uitsluitend na regenval.

Alles bijeengenomen geeft het jaarkaartje van 1974 (XV) vrij zeker een zeer onbetrouwbaar beeld van de verdeling van de pH. Vermoedelijk zijn de meeste jaargemiddelden met een $\text{pH} > 5$ in meer of mindere mate beïnvloed door vaste stof in de neerslagvanger.

Tot slot iets over de vermoedelijke herkomst van het CaCO_3 -stof. Grote bronnen zijn klaarblijkelijk de mergelgroeven in Zuid-Limburg en de Hoogovens in Noord-Holland. Maar in gevallen als beschreven voor het tweede kwartaal van 1974 is er vermoedelijk iets anders aan de hand. De isolijnen van de Ca-concentratie (zie kaartje XXIII) lopen daarbij ruwweg evenwijdig met de kust.

Men zou kunnen denken, dat deze overmaat aan Ca afkomstig is van de zee. Maar ook dit is niet zonder meer aanvaardbaar.

Zoals reeds eerder is gesteld, heeft de zee een vrij constante chemische samenstelling. Als men nu aanneemt dat vrijwel alle Na in de neerslag afkomstig is van de zee, mag men voor Ca vanuit zee maximaal een hoeveelheid van 4% van de hoeveelheid Na verwachten. In bovengenoemd kwartaal bedroeg het Ca-gehalte in de neerslag in Noord-Holland echter 50 tot 100% van het Na-gehalte.

Hoe zou een dergelijke verrijking van het Ca-gehalte t.o.v. het Na-gehalte vanuit zee kunnen ontstaan? Men denkt hierbij wel aan de zeer dunne filmlaag aan de oppervlakte van de zee, waarin bij voorkeur Ca boven andere componenten uit diepere zeelagen wordt geabsorbeerd. Hierdoor zou juist Ca t.o.v. de andere componenten in overmaat voorkomen in "sea spray". Eriksson sprak hierover reeds tijdens de "Third Annual Conference on Atmospheric Chemistry" [24], in mei 1956.

Ook Paterson [12, p. 49] noemt dit verschijnsel, in de veronderstelling dat de overmaat aan Ca in de filmlaag afkomstig zou zijn van overblijfselen van plankton.

Paterson noemt echter nog een andere mogelijkheid [12, p. 51], namelijk dat het kalkstof onder bepaalde omstandigheden met westelijke luchtstromen uit Amerika komt. Hij denkt daarbij aan de Ca-depositie in IJsland en in Scandinavië. Als dat zo is, kan het ook in Nederland het geval zijn. Het is in elk geval opvallend, dat de maanden maart, april en mei, waarin in 1974 de overmaat aan Ca werd geconstateerd, juist samenvallen met de periode waarin in Amerika in "The Great Plains" gewoonlijk de grote stofstormen voorkomen [25]. Het beperkte

aantal beschikbare meetresultaten geeft echter de indruk, dat de Ca-depositie landinwaarts snel afneemt. Als hier van Amerikaans stof sprake zou zijn, is dat laatste moeilijk te verklaren. Ook de algemene luchtcirculatie geeft weinig reden te veronderstellen, dat het kalkstof in genoemde maanden uit Amerika kwam. Misschien is het toch plaatselijk stof geweest of stof afkomstig uit IJmuiden, dat langs een omweg vanuit het westen naar Noord-Holland kwam.

Eén feit staat echter vast. Voor het meten van betrouwbare waarden van de zuurgraad van de regen dient depositie van vast CaCO_3 in de neerslagvanger zo mogelijk te worden vermeden. De indruk bestaat, dat een filter van borosilicaatglaswol^{*)}, mits regelmatig verwisseld, reeds veel fijn stof tegenhoudt.

Een betere, maar ook een meer kostbare oplossing, is het gebruik van z.g. stofloze regenmeters. Hierbij is het opvangvat voor vloeibare neerslag (regen en sneeuw) uitsluitend geopend tijdens perioden dat er inderdaad vloeibare neerslag valt. Een dergelijk apparaat (Parelco, van Fins fabrikaat) wordt thans te De Bilt getest (zie fig. XXIV). Hierbij is het opvangvat tijdens droge perioden afgesloten met een beweegbaar deksel. Zodra er een regendruppel valt op een gevoelig plaatje, wordt het deksel door een electromotor van het opvangvat verwijderd. Blijft het enkele minuten droog, dan wordt het vat weer door het deksel afgesloten.

Het verschil in hoeveelheid neerslag van de Parelco-regenmeter en de standaardregenmeter schijnt kleiner dan 10%, hetgeen gunstig is t.o.v. vergelijkbare apparaten. De constructie van het schakelmechanisme en ook die van de elektrische bedrading lijken echter nogal kwetsbaar. Toch is het volgens een Amerikaans en een Canadees onderzoek één van de beste thans verkrijgbare apparaten.

Daarnaast heeft het ECN te Petten een soortgelijk apparaat ontworpen, dat op perslucht werkt en dus niet afhankelijk is van een aansluiting op het electriciteitsnet.

Bij proefnemingen te De Bilt bestaat de indruk dat de Parelco-neerslagvanger inderdaad - zoals verwacht - van een aantal componenten steeds lagere waarden vangt dan een ernaast opgestelde "open" neerslagvanger. Het kan echter zijn dat de hierbovengenoemde gemiste

*) Borosilicaat ter vermindering van ionenuitwisseling.

10% van de neerslag veelal betrekking heeft op het begin van de regens met, zoals bekend, veelal de hoogste verontreiniging [26]. Hiertegenover staat echter weer, dat de stofloze regenmeter vrijwel steeds de laagste pH-waarde heeft. De proefmetingen worden voortgezet.

5. Conclusies

1. Bij het bemonsteren van regen dient men voor de trechter en het opvangvat geen materiaal (b.v. metaal of normaal glas) te gebruiken, dat de samenstelling van het monster kan beïnvloeden. Dit geldt ook voor de verbindingstukken tussen trechter en opvangvat. Rubberstoppen en -slangen mogen geen invloed kunnen uitoefenen op het neerslagmonster. Het verdient de voorkeur zo mogelijk dergelijke verbindingstukken geheel te vermijden.
2. De wijze van verzamelen van neerslag in het Rossby-netwerk dient te worden verbeterd, vooral wegens de betrekkelijk grote verschillen in hoeveelheid neerslag met de standaardregenmeter.
3. De chemische analyse dient met de vereiste nauwkeurigheid te geschieden.
4. Door regelmatige onderlinge controle kan worden vastgesteld of de verschillende samenwerkende laboratoria de vereiste nauwkeurigheid bereiken.
5. Ook aan de administratieve controle dient de nodige zorg te worden besteed.
6. Om vergelijking met andere meetnetten mogelijk te maken, dient te worden gestreefd naar eenheid in monsterduur (b.v. etmaal of kalendermaand).
7. Zo mogelijk dienen door alle meetnetten dezelfde eenheden te worden gebruikt.
8. Het verdient de voorkeur oorspronkelijke meetgegevens te publiceren en geen afgeleide gegevens, d.w.z. de concentratie in mg/l en de hoeveelheid neerslag van het betrokken tijdvak in mm.

9. Alle SO_4 -metingen van 1964 en 1965, welke te Brussel t.b.v. het z.g. Rossby-net werden verricht, dienen te worden afgekeurd. Verder dienen, tenzij het tegendeel blijkt, de Rossby SO_4 -metingen van De Bilt van 1971 en 1972 en van Den Helder/De Kooy van 1971, 1972, 1973 en 1974 als onbetrouwbaar te worden aangeduid.
10. De verhoogde NO_3 -waarden bij de Nederlandse Rossby-stations in het tijdvak 1965-1972 berusten vermoedelijk op een reëel effect. Dit effect is echter sterk vergroot door onjuiste metingen.
11. De pH-meting van de regen wordt in sommige gevallen sterk beïnvloed door vaste stof in de neerslagvanger. Indien men de zuurgraad van de regen wenst te meten en deze wenst te vergelijken met de pH op andere plaatsen, dient deze invloed van de vaste stof te worden geweerd. Dit zal in het algemeen leiden tot een verlaging van de pH.
12. Terwijl bij de tijdreeks van SO_4 , pH en hoeveelheid neerslag - waarbij jaargemiddelden van de concentratie van SO_4 en H-ionen onderling en met de jaarsom van de hoeveelheid neerslag werden vergeleken - geen reële relatie kon worden aangetoond, was het opvallend dat er bij de jaarlijkse gang aanwijzingen waren dat dit wel het geval was (p. 17).
13. In sommige streken is naast SO_4 -depositie ook Cl-depositie van antropogene oorsprong aantoonbaar.

Dankbetuiging

Veel dank is verschuldigd aan al degenen, die de voor dit rapport gebruikte metingen hebben verricht en aan degenen, die deze gegevens hebben verzameld.

De discussies met drs. H.F.R. Reijnders van het RIV over diverse scheikundige problemen werden als zeer waardevol ervaren.

Drs. W.R. Raaff adviseerde bij het oplossen van statistische problemen.

Literatuur

1. Jorissen, W.P.
Het chloorgehalte van regenwater.
Chemisch Weekblad, 3, pp. 1-3 (1906).
2. Van der Sleen, W.G.N.
Bijdrage tot de kennis der chemische samenstelling van het duinwater in verband met de geo-mineralogische gesteldheid van den bodem.
Diss. Univ. van Amsterdam, 157 pp. (1912).
3. Leefflang, K.W.H.
De chemische samenstelling van den neerslag in Nederland.
Chemisch Weekblad, 35, pp. 658-664 (1938).
4. Schuurisma, M.J.N.
Fluorvergiftiging tengevolge van luchtverontreiniging door een superfosfaatfabriek.
Chemisch Weekblad, 38, pp. 583-584 (1941).
5. Woudenberg, J.P.M.
Het chloride-gehalte van regenwater.
KNMI-verslag V-67 (R III-246-1960).
6. Davies, T.D.
Determination of the local removal of SO₂ by precipitation. Observation and measurement of atmospheric pollution, Special environmental report; World Meteorological Organization (WMO), WMO No. 368, pp. 567-578 (1973).
7. Egner, H. et al.
Sampling technique and chemical examination of air and precipitation.
Kingl. Lantbrukshogskolans Annaler, 22, pp. 369-410 (1955).
8. Braak, C.
Invloed van den wind op regenwaarnemingen.
Mededelingen en Verhandelingen; Kon. Ned. Meteor. Inst. no. 48, 74 pp. (1945).
9. Turner, J.S.
The salinity of rainfall as a function of drop size.
Q.J.Roy.Met.Soc., 81, pp. 418-429 (1955).
10. Eriksson, E.
The importance of investigating global background pollution. Technical Note; World Meteorological Organization 106, WMO No. 251, TP 139, pp. 31-54 (1970).
11. Paterson, M.P. and Scorer, R.S.
Data quality and the European airchemistry network.
Atmosph. Environment, 7, pp. 1163-1171 (1973).
12. Paterson, M.P.
The atmospheric transport of natural and man-made substances.
University of London, 132 pp. (1975).

13. Eisses, O.A.J.
De concentratie van enkele chemische stoffen in opgevangen regen en aangezogen atmosferische lucht. KNMI-verslag V-207-VI (1968).
14. Wijvekate, M.L.
Verklarende statistiek. Aula (1964).
15. Oden, S.
The acidity problem - an outline of concepts.
Water, Soil and Air Pollution, 6, No. 2/3/4 (1976).
16. Vermeulen, A.J.
Immissieonderzoek met behulp van regenvangers: opzet, ervaringen en resultaten. Prov. Waterstaat van Noord-Holland, 109 pp. (1977).
17. Ewan, M.J. and Phillips, L.F.
Chemistry of the atmosphere. London, 301 pp. (1975).
18. Nordó, J. and Jensen, O.
Quantitative estimates of deposition of sulphur due to long-range transport of air pollutants. To be published in Ambio (1977).
19. Cauer, H.
Die pH-Werte von Aerosolen und Niederschlägen und ihre luft-hygienische und bioklimatische Indikatorbedeutung.
Z. f. Aerosolforschung Therapie, 5, pp. 459-509 (1956).
20. Steinhauser, F.
Über die pH-Werte des Niederschlags, der Schneedecke und des Grundwassers in Wien.
Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. B. 9. pp. 86-100 (1959).
21. Granat, L. and Soderlund, R.
Atmospheric deposition due to long and short distance sources - with special reference to wet and dry deposition of sulphur compounds around an oil-fired power plant.
Report AC-32 (1975), International Meteorological Institute, University of Stockholm.
22. Berg, H.
pH-Werte des Niederschlags im Köln.
Met. Rundschau, 12, pp. 47-51 (1959).
23. Hem, J.D.
Study and interpretation of chemical characteristics of natural waters. Geol. Survey Water Supply, paper 1473, 363 pp. (1970).
24. Murdy, W.A.
Report on the third annual conference on atmospheric chemistry.
Tellus, 9, pp. 127-134 (1957).
25. Orgill, M.M. and Schmel, G.A.
Frequency and diurnal variation of dust storms in the contiguous U.S.A. Atm. Environment, 10, pp. 813-825 (1976).
26. Junge, C.E..
Air chemistry and radio activity. Academic Press (1963).

Het berekenen van de gemiddelde concentratie

Indien men de concentratie van een bepaalde component in het neerslagmonster over een bepaald tijdvak (dat uit meerdere deeltijdvakken bestaat met elk een neerslagmonster met een bekende concentratie) wenst te berekenen, zodat de berekende concentratie overeenkomt met de concentratie, die zou zijn ontstaan, indien alle deelmonsters bijeengevoegd waren, dient men de meest juiste methode voor het middelen van de concentratie te gebruiken.

In de praktijk komt het herhaaldelijk voor, dat de gemiddelde concentratie rechtstreeks wordt berekend als het quotient van de som van de concentraties per deeltijdvak en het aantal deeltijdvakken. Dit zou toelaatbaar zijn, indien b.v. de hoeveelheden neerslag per deeltijdvak steeds aan elkaar gelijk waren, maar dit is, zoals bekend, zelden het geval.

De meest juiste methode om de gemiddelde concentratie te berekenen - waarbij wordt afgezien van complicaties door het neerslaan en oplossen van eventuele vaste stof - is via de depositie. Hierbij wordt voor elk deeltijdvak de depositie bepaald als produkt van de concentratie en de bijbehorende hoeveelheid neerslag. De gemiddelde concentratie wordt dan het quotient van de som van de deposities en de som van de hoeveelheden neerslag van alle deeltijdvakken.

Uit onderstaand, aan de praktijk ontleend, voorbeeld blijkt dat volgens eerstgenoemde methode berekende gemiddelde concentraties soms wel een factor 2 te hoog kunnen zijn.

De tabel spreekt voor zich zelf. Aan de linkerzijde staan de gemeten concentraties met daaronder de bij het betrokken onderzoek gepubliceerde gemiddelden volgens methode I (berekend met $\frac{\Sigma \text{conc.}}{n}$, waarbij n het aantal is); rechts staan de waarden van de depositie (depositie = concentratie x hoeveelheid neerslag) met daaronder de gemiddelde concentratie volgens methode II (berekend met $\frac{\Sigma \text{dep.}}{\Sigma \text{neerslag}}$).

Opvallend zijn de grote verschillen tussen beide methoden bij Pb en Mn, terwijl het verschil bij Mg betrekkelijk gering is.

datum	concentratie in mg/l					neer- slag mm	depositie in mg/m ²						
	Pb	Fe	Cu	Mn	Mg		Cd	Pb	Fe	Cu	Mn	Mg	Cd
1975													
14/3-16/3	0,19	0,07	0,01	0,02	0,30	0,02	0,74	0,27	0,04	0,08	1,17	0,08	
-18/3	0,10	0,05	0,02	0,01	0,45	0,02	0,37	0,18	0,07	0,04	1,64	0,07	
-20/3	0,23	0,08	0,02	0,03	0,18	0,19	1,22	0,42	0,11	0,16	0,95	1,00	
-22/3	0,07	0,07	0,02	0,04	0,15	0,02	0,09	0,09	0,03	0,05	0,20	0,03	
-24/3	0,19	0,07	0,01	0,04	0,25	0,01	0,50	0,18	0,03	0,10	0,65	0,03	
-26/3	0,33	0,05	0,01	0,00	0,28	0,01	4,50	0,68	0,14	0	3,80	0,14	
-28/3	0,33	0,07	0,01	0,00	0,07	0,00	5,50	1,18	0,17	0	1,18	0	
-30/3	0,86	0,12	0,01	0,00	0,26	0,01	2,32	0,32	0,03	0	0,70	0,03	
- 1/4	4,00	0,67	0,16	0,07	0,54	0,03	2,00	0,33	0,08	0,04	0,27	0,02	
- 3/4	0,40	0,23	0,02	0,02	0,21	0,01	1,92	1,10	0,10	0,10	1,00	0,05	
- 5/4	0,21	0,08	0,01	0,02	0,24	0,00	1,11	0,42	0,05	0,10	1,26	0	
- 7/4	0,23	0,05	0,19	0,07	0,41	0,01	0,23	0,05	0,19	0,07	0,41	0,01	
- 9/4	0,23	0,07	0,04	0,04	0,62	0,01	1,18	0,36	0,20	0,20	3,16	0,05	
som	7,37	1,68	0,53	0,36	3,96	0,34	21,68	5,58	1,24	0,94	16,39	1,51	
	gemiddelde concentratie I						gemiddelde concentratie II						
	0,57	0,13	0,04	0,03	0,31	0,03	0,33	0,08	0,02	0,01	0,25	0,02	

Het verband tussen methode I en methode II is als volgt in te zien.

Als de concentraties in n tijdvakken worden voorgesteld met x_1, \dots, x_n , en de regenhoeveelheden in die tijdvakken met y_1, \dots, y_n , dan is volgens methode I de gemiddelde concentratie

$$C_I = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \bar{x}$$

en volgens methode II:

$$C_{II} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n y_i} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i}{\bar{y}}$$

$$\text{want } \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

C_{II} is dus sterk afhankelijk van de correlatiecoëfficiënt, r , tussen de x - en y -waarden:

$$r = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i - \bar{x} \bar{y}}{s_x s_y},$$

waar s_x en s_y de standaardafwijkingen in resp. de x - en y -reeks voorstellen.

Het verband tussen C_I en C_{II} kan dan worden weergegeven door:

$$C_{II} = C_I + r \cdot s_x \cdot \frac{s_y}{\bar{y}} \quad (1)$$

Daar in de regel de tweede term niet nul is, zijn C_I en C_{II} dus in het algemeen verschillend; de grootte van het verschil hangt af van de factoren in de tweede term.

$C_I = C_{II}$ wanneer $r = 0$ (geen verband tussen x en y), $s_x = 0$ (x constant) of $s_y = 0$ (y constant).

Het hierboven genoemde voorbeeld levert de volgende gegevens op:

Bijlage 1, blz. 4

	Pb	Fe	Cu	Mn	Mg	Cd
r	-0,27	-0,31	-0,42	-0,66	-0,43	-0,08
s _x	1,01	0,16	0,058	0,023	0,15	0,048
s _y / \bar{y}	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
C _I /C _{II}	1,76	1,52	2,17	1,96	1,23	1,15

(berekend volgens formule 1)

Doordat de correlatiecoëfficiënt een negatieve waarde heeft - in het algemeen neemt de concentratie af bij een toenemende hoeveelheid neerslag - is $C_I \geq C_{II}$.

Samengevat kan worden gezegd, dat bovengenoemde methoden dezelfde gemiddelde concentratie opleveren, indien

de concentratie van alle deeltijdvakken dezelfde waarde heeft;

en/of de hoeveelheden neerslag in alle deeltijdvakken dezelfde is;

en/of er geen lineaire correlatie bestaat tussen de concentratie en de hoeveelheid neerslag van de deeltijdvakken.

Daar aan deze voorwaarden zelden of nooit wordt voldaan, dient de methode via de depositie (methode II) als de meest juiste te worden beschouwd.

In het Rossby-net gebruikte analysemethoden

Vanuit Zweden werden de volgende meetmethoden in 1955 aanbevolen [7]:

SO ₄	Conductometrische titratie
Cl	Conductometrische titratie
NO ₃	Nessler-reagens
NH ₄	Nessler-reagens
Na	Vlamfotometrisch
K	Vlamfotometrisch
Ca	Vlamfotometrisch
Mg	Spectrofotometrisch

De indruk bestaat dat men te Brussel - althans in het begin - ook deze methoden heeft gebruikt.

In november 1973 werd hieromtrent vanuit Brussel het volgende gemeld:

SO ₄	tot 1963 conductometrisch; in 1964 en tot oktober 1965 geëxperimenteerd met een andere methode (radioactief barium); deze methode leverde veel te lage waarden en daarom daarna weer conductometrisch, maar vanaf maart 1972 automatisch nephelometrisch.
Cl	tot maart 1972 conductometrisch met AgNO ₃ en vanaf maart 1972 automatisch nephelometrisch met AgNO ₃ .
NH ₄ en NO ₃	tot maart 1972 gedestilleerd met Nessler-reagens; vanaf maart 1972 beide automatisch d.m.v. Technicon Autoanalyse kleurreactie met phenol en hypochloriet.
K, Na, Ca,	tot juli 1968 vlamemissie;
Mg	vanaf juli 1968 atoomabsorptie.

Door het RIV gebruikte analysemethoden t.b.v. WMO-neerslagmetingen (vanaf januari 1971) en t.b.v. Rossby-neerslagmetingen (vanaf maart 1976).

Component	Tijdvak	Methode	Detectiegress mg/l
SO ₄	jan.'71-mrt '76	Visuele titratie met Thorin	1,0
	mrt '76-heden	Colorimetrisch met Thorin	0,1
Cl	jan.'71-mrt '76	Visuele titratie met Ag	1,0
	mrt '76-okt.'76	Coulometrisch met Ag	0,1
	okt.'76-heden	Titrimetrisch met potentiometrische eindpuntindicatie	0,5
NO ₃ *)	jan.'71-heden	Colorimetrisch met Na-salicylaat	1,0
F	okt.'72-jun.'74	Colorimetrisch met Alizarine	0,01
	okt.'76-heden	Ionspecifieke electrode	0,01
PO ₄	okt.'76-heden	Colorimetrisch met ammoniummolybdaat	0,01
HCO ₃	jan.'71-heden	Titratie met HCl	3,0
NH ₄	jan.'71-heden	Colorimetrisch met Na-phenolaat/hypochloriet	0,1
Na	jan.'71-heden	Vlamemissie	0,1
K	jan.'71-heden	Vlamemissie	0,1
Ca **)	jan.'71-apr.'76	Visuele titratie	1,0
	apr.'76-heden	Atoomabsorptie	0,1
Mg	jan.'71-apr.'76	Colorimetrisch met magnon-sulfaat	0,1
	apr.'76-heden	Atoomabsorptie	0,1
Zn	nov.'76-heden	Atoomabsorptie	0,005
H ⁺	dec.'74-heden	Coulometrisch	0,001
Geleidingsvermogen	jan.'71-heden	bij 18° C	0,1 μS
pH	jan.'71-heden	glaselectrode	-

- *) Tot juni 1976 waren de meetresultaten van NO₃ systematisch 30% te laag.
 **) De meetresultaten van Ca hadden tot maart 1976 een geringe reproduceerbaarheid.

OVERZICHT VAN MEETPUNTEN VAN CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN DE NEERSLAG per 7-6-1977

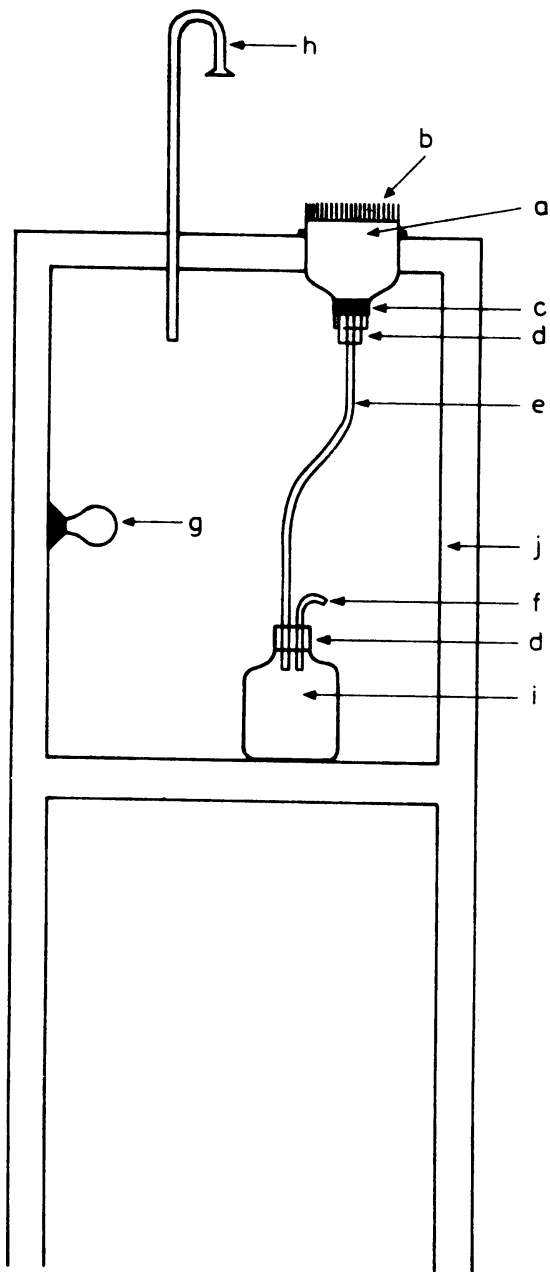
Gebied	Organiserende instantie	Scheik. analyse	Meetpunten	Tijdvak	Monitor- duur	Componenten													Totaal
						SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	K	Mg	Ca	pH	HCO ₃	Ch	geleid.		
Roesby-net/ West-Europa	Zweden/KNMI	Brussel/RIV	Den Helder/De Kooij, Witteveen, De Hilt	vanaf 1956	maand	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	K	Mg	Ca	pH	HCO ₃	Ch	geleid.	-	
West-Europa	OECD/Reinluftmessungen	RIV Bilthoven	De Kooij ¹⁾ , Wageningen ²⁾ , Witteveen, Leunen ³⁾ , Bekker ³⁾	vanaf jan. 1973	jag	SO ₄			Na			Mg		pH				-	
WMO-net	WMO/KNMI	RIV Bilthoven	Witteveen Schiermonnikoog	vanaf 1972	maand	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	K	Mg	Ca	F	HCO ₃		geleid.	-	
Noord-Holland	Hoogovens, IJmuiden	-	5	2 vanaf 1959 5 vanaf 1965	4 weken	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄				F	F			geleid.	onoplosbaar	
Zaanstreek	Dienst Milieu Hygiene Zaanstad	-	Heemskerk, Santpoort, Westzaan, Zaanadam	vanaf 26-9-1972	4 weken	SO ₄	Cl	NO ₃					F	F			geleid.	oplosbaar onoplosbaar	
Amsterdam	Gemeentelijk Centraal Milieulaboratorium	-	25	1957-1964	?	SO ₄	Cl	NO ₃					Ca					oplosbaar	
Delft	Inst. Gezondheidstechn. TNO	TNO	5	vanaf 1964	maand	SO ₄	Cl							pH				oplosbaar onoplosbaar	
Westland	"	"	6	vanaf 1960	± maand	SO ₄	Cl						F	pH			geleid.	oplosbaar onoplosbaar	
Rijnmond	"	"	10	vanaf 1960	± maand	SO ₄	Cl	NO ₃					F	pH			geleid.	oplosbaar onoplosbaar	
Zuidhollandse Eilanden	"	"	10	vanaf 1955	± maand	SO ₄	Cl	NO ₃					F	PO ₄			geleid.	oplosbaar onoplosbaar	
Rotterdam	Keuringsdienst van Waren/DOHR	K.v.v.U.	5	vanaf 1963	± maand	SO ₄	Cl						F	pH			geleid.	oplosbaar onoplosbaar	
Rotterdam	Keuringsdienst van Waren/DOHR	K.v.v.U.	14	vanaf 1948	maand?	SO ₄			NH ₄				F	pH				oplosbaar onoplosbaar	
Zeeland	Inst. Gezondheidstechn. TNO	TNO	2 7 8	vanaf medio 1967 vanaf 1973 vanaf 1974	4 weken	SO ₄	Cl	NO ₃					F	PO ₄			geleid.	oplosbaar onoplosbaar	
Omgeving Den Haag	Gem. Bouw- en Woning- toezicht 's-Gravenhage	-	6(Voorburg, Den Haag 3x, Rijswijk, Joestermeer)	vanaf 20-12-1970	ongeveer 3 maanden 1 maand	SO ₄	Cl							pH			geleid.	oplosbaar onoplosbaar	
Nederland	R.I.D. Den Haag	-	5	vanaf 1-1-1974	wisselend	SO ₄	Cl	NO ₃ NO ₂	NH ₄ Zn			Mg	Ca	PO ₄	HCO ₃	Co	geleid.	oplosbaar onoplosbaar	

1) tot 1-4-1975 2) vanaf 1-1-1974 3) vanaf 1-4-1976

Gebied	Organiserende instantie	Scheik. analyse	Meetpunten	Tijdvak	Monster- duur	Componenten										Totaal			
						SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	K	Mg	Ca	F	PO ₄		PH	Hg	Cd
Eindhoven	Bouw- en Woningtoezicht	-	Centrum, Voenseel, Stratum, Strijp	vanaf 1971	2 à 5 weken	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	K	Mg	Ca	F	PO ₄	PH	Hg	Cd	geleid. geleid. geleid.
Limburg	Prov. Waterstaat	-	10 26 7	vanaf 1970 1972-1976 vanaf juli 1976	4 weken 4 weken maand	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	K	Mg	Ca	F	PO ₄	PH			geleid.
Schiermonnikoog	V.U. Amsterdam	V.U.	1 (+ Oudekerk)	mei 1972	1-3 maanden	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	K	Mg	Ca			PH			geleid.
Groene hart van Randstad	V.U. Amsterdam	V.U.	8	?	maand	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	K	Hg	Ca			PH			geleid.
Nederland	Inst. Bodemvruchtbaarheid, Haren	-	14	okt. 1973 tot dec. 1974	2 weken		Cl	NO ₃	NH ₄	Na	K				PO ₄	PH			geleid.
Wageningen	ICM Wageningen	Waterleiding Doetinchem	Wageningen	vanaf aug. 1973	dag	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	K	Mg	Ca	Fe		PH	HCO ₃		geleid.
Dordrecht	Techn. Milieudienst Drechtsteden	-	3 in Dordrecht	?	week			NO ₂						F		PH			geleid.
Noord-Holland	Prov. Waterstaat	ECN Petten	7 22	vanaf 1971 vanaf okt. 1975 tot 31-3-1977	dag dag 1 maand	SO ₄ SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	Cu			Ca Pb	Fe	PH	Va	Cd	
			6	vanaf 1-4-1977	dag maand	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Na	Cu			Ca Pb	Fe	PH	Va	Cd	
Terwijnsele (Limburg)	DSM	DSM	2	1967-1973	maand											PH			oplosbaar onoplosbaar
Geleen	DSM/TNO	DSM	9	1-3-60/28-2-61	maand	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄					F		PH			geleid. onoplosbaar
Geleen	DSM	DSM	3	1-8-54/31-12-61	2 weken	SO ₄		NO ₃	NH ₄					F		PH			geleid. onoplosbaar
Geleen	DSM	DSM	3-4	1-7-59 tot heden	+ 1 maand	SO ₄	Cl	NO ₃	NO ₂		K			F	PO ₄	PH			geleid. onoplosbaar

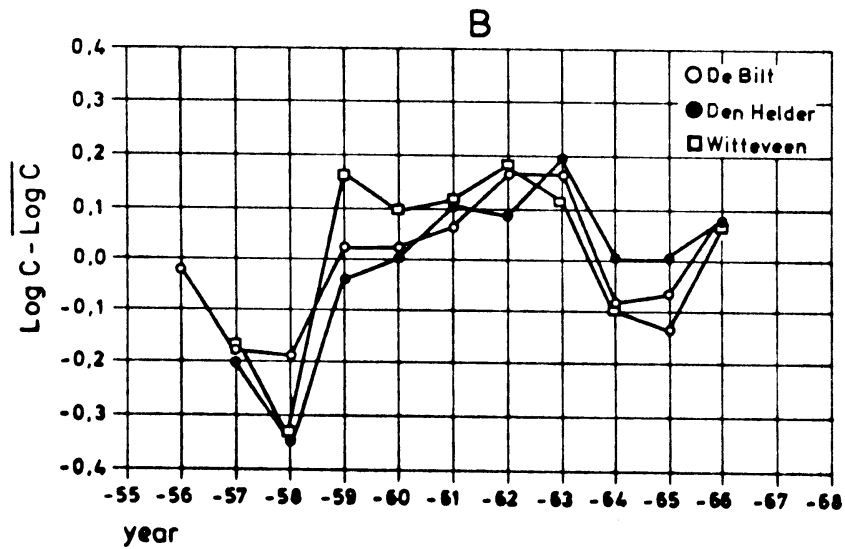
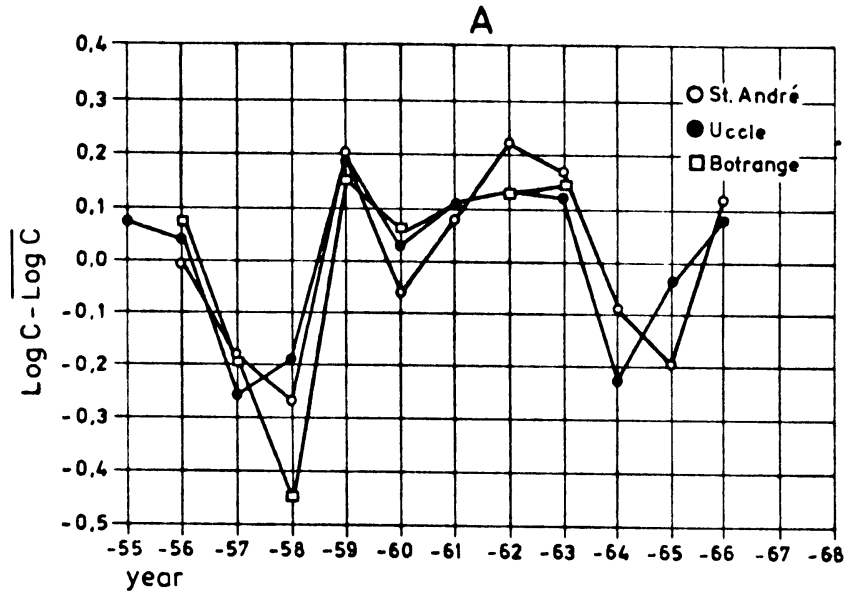
1) Na 15-12-1975 uitsluitend pH dagelijks, overige componenten maandelijks, waarbij SO₄, NO₃ en NH₄ in uit
dagmonsters samengestelde maandmonsters.

ROSSBYHUT

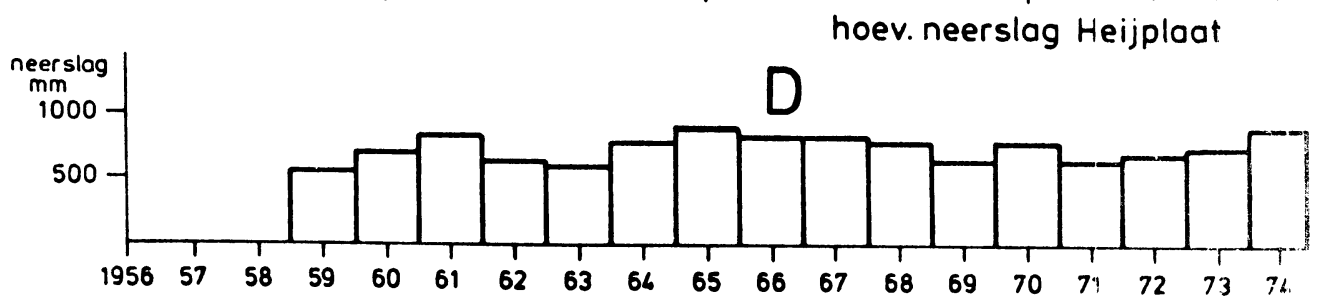
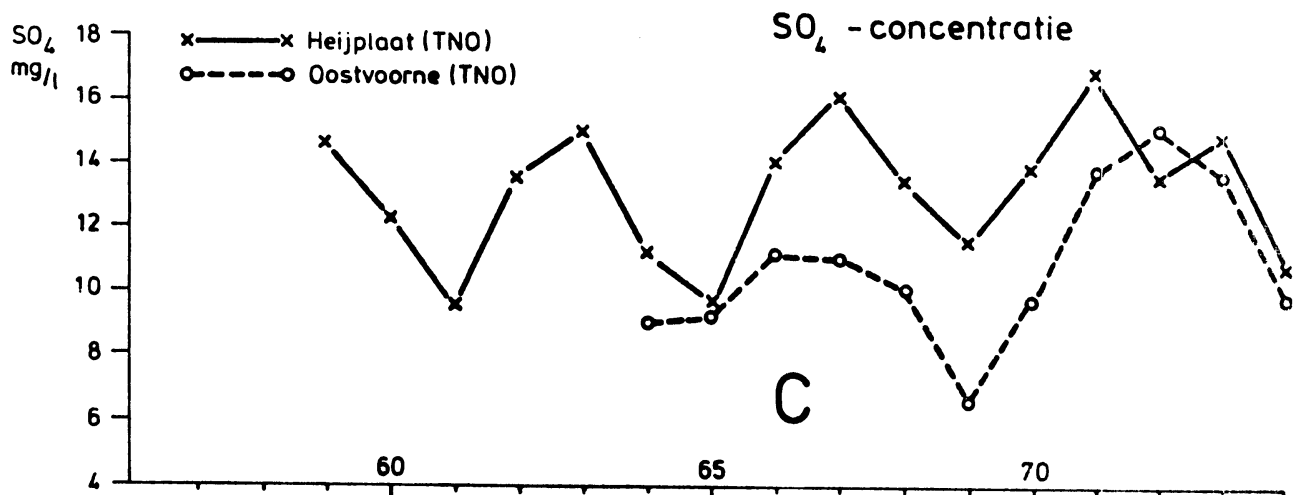
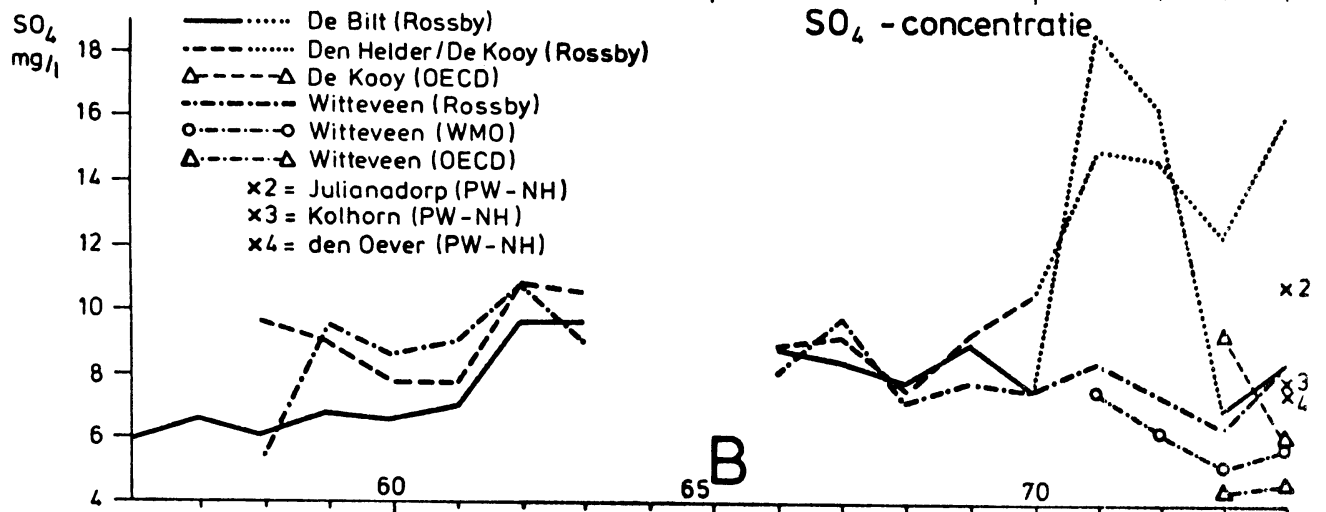
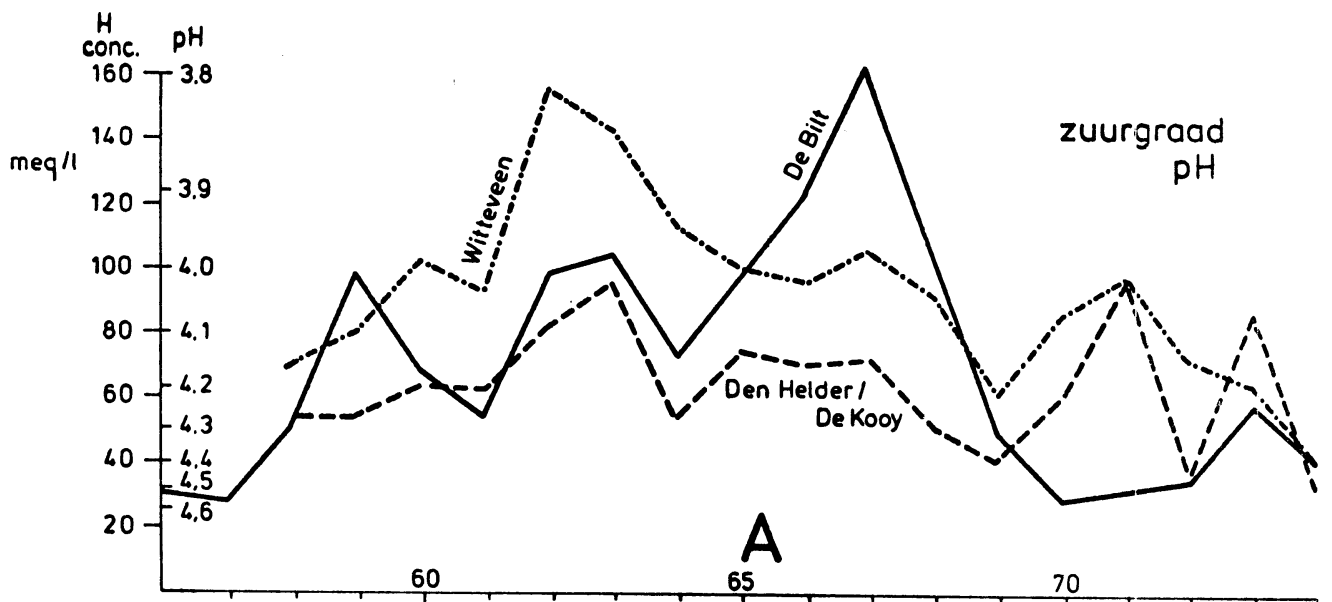


- a = glazen trechter
- b = rand met scherpe punten
- c = glaswol filter
- d = rubber stop
- e = rubber slang
- f = ontluchtingsbuisje
- g = verwarmingslamp
- h = luchtinlaat
- i = polyetheen fles
- j = houten hut

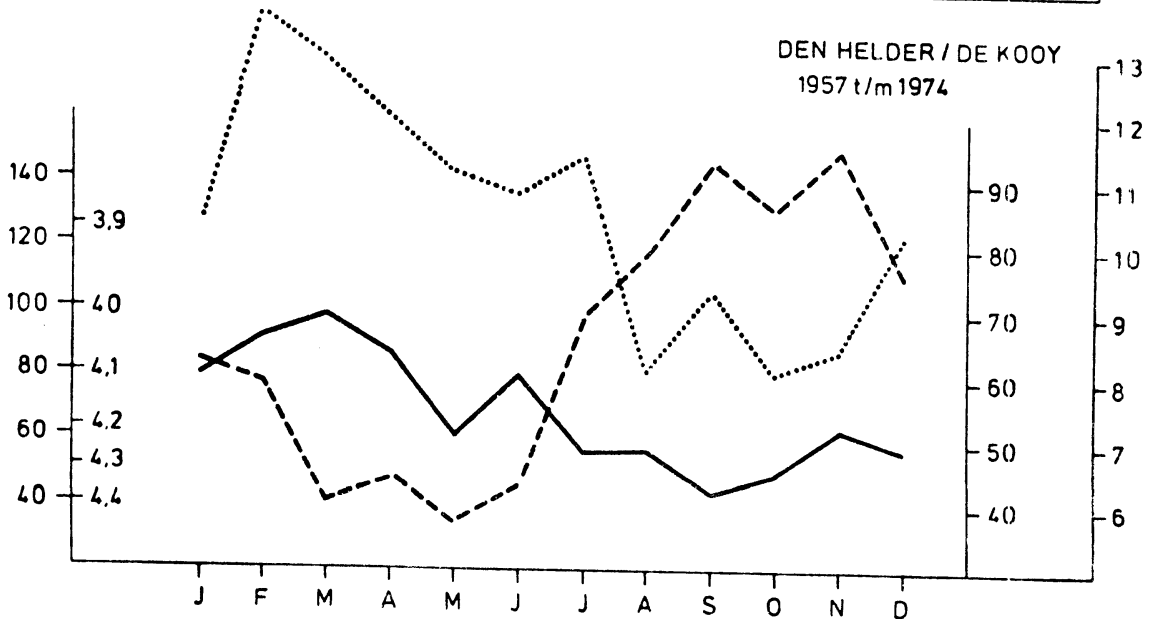
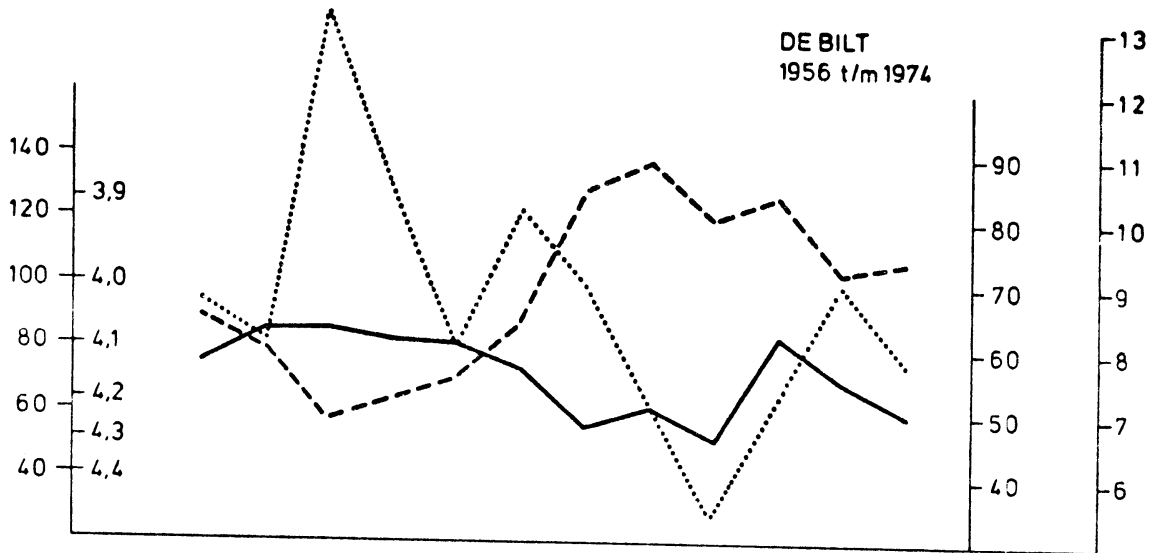
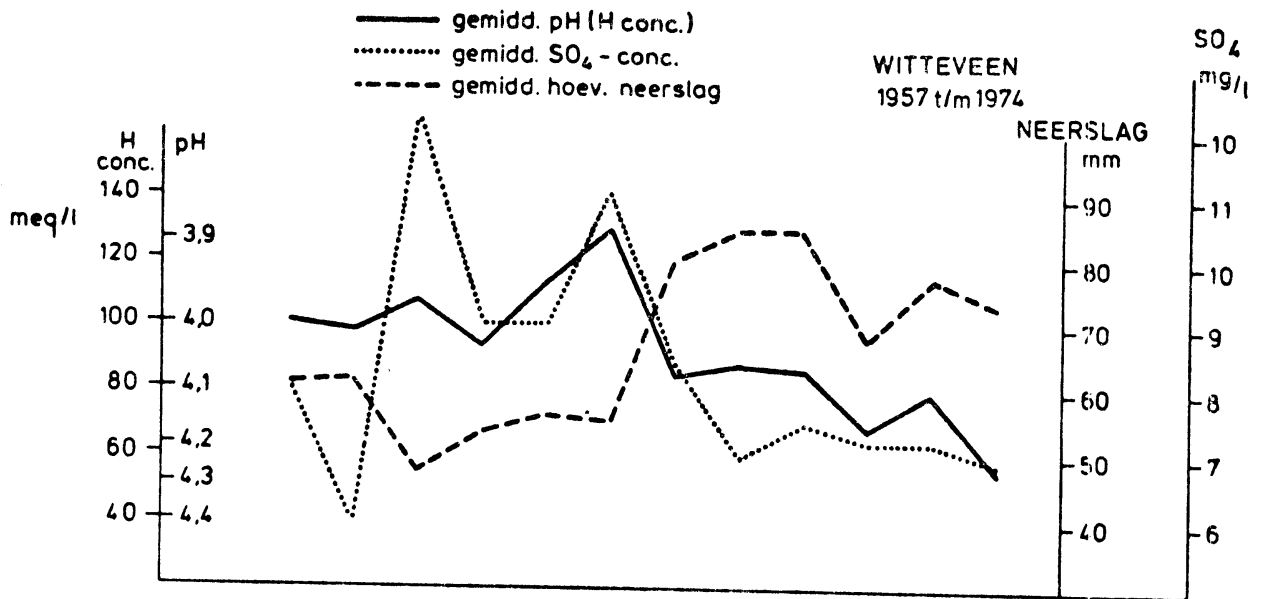
figuur I.



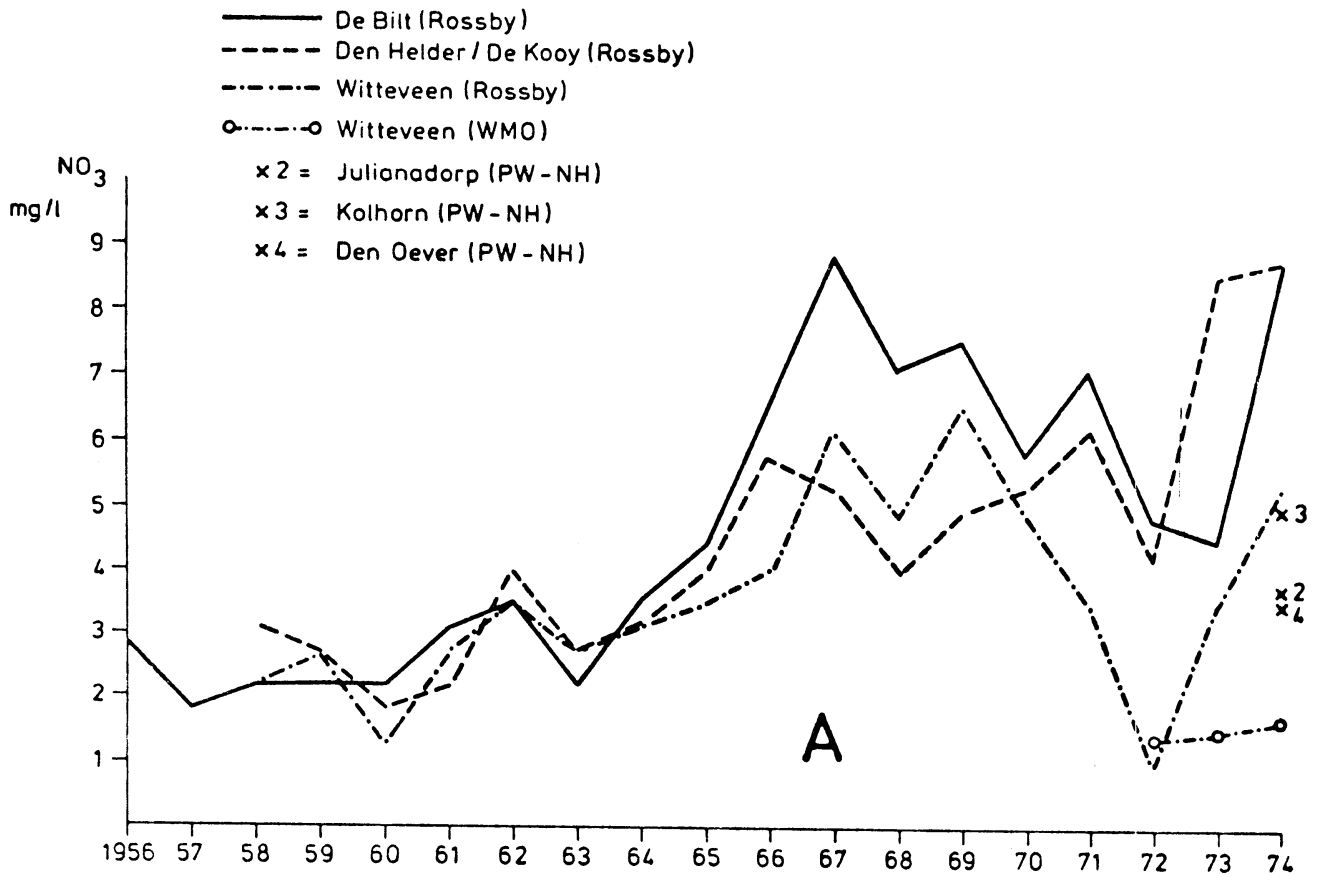
IIa en IIb. Afwijkingen van de logaritmen van de jaargemiddelden van de concentratie van $\text{SO}_4(\text{S})$ van het veeljaarlijkse gemiddelde van Belgische en Nederlandse stations volgens Eriksson (10).



III. Tijdreeks van de jaargemiddelden van de pH (of wel de berekende H-concentratie) en van de SO_4 -concentratie en van de jaarlijkse hoeveelheid neerslag van een aantal stations.

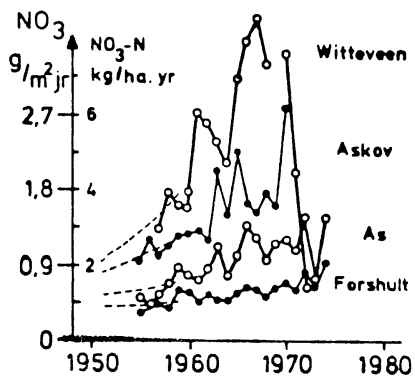
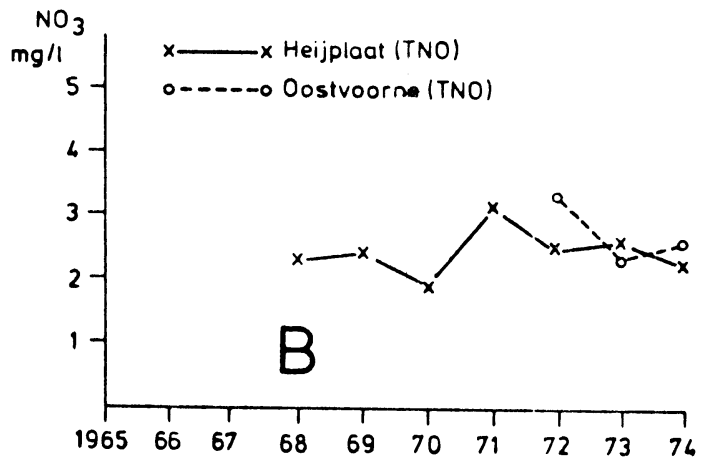


IV. Jaarlijkse gang van SO₄-concentratie, pH (ofwel de berekende H-concentratie) en de hoeveelheid neerslag van Witteveen, De Bilt en Den Helder/De Kooy.



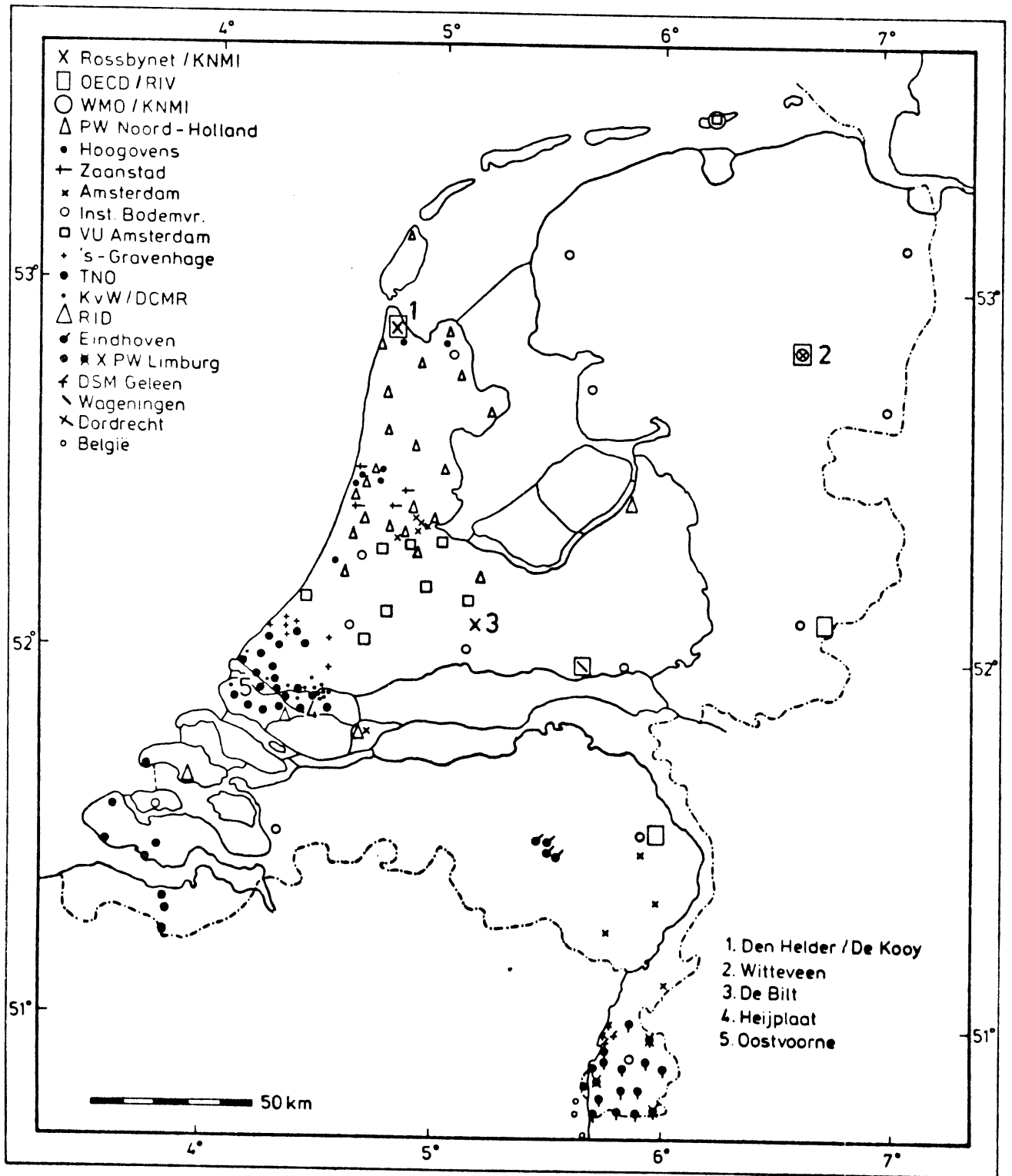
V a en V b

Tijdreeks van jaargemiddelden van de NO₃-concentratie van een aantal stations.

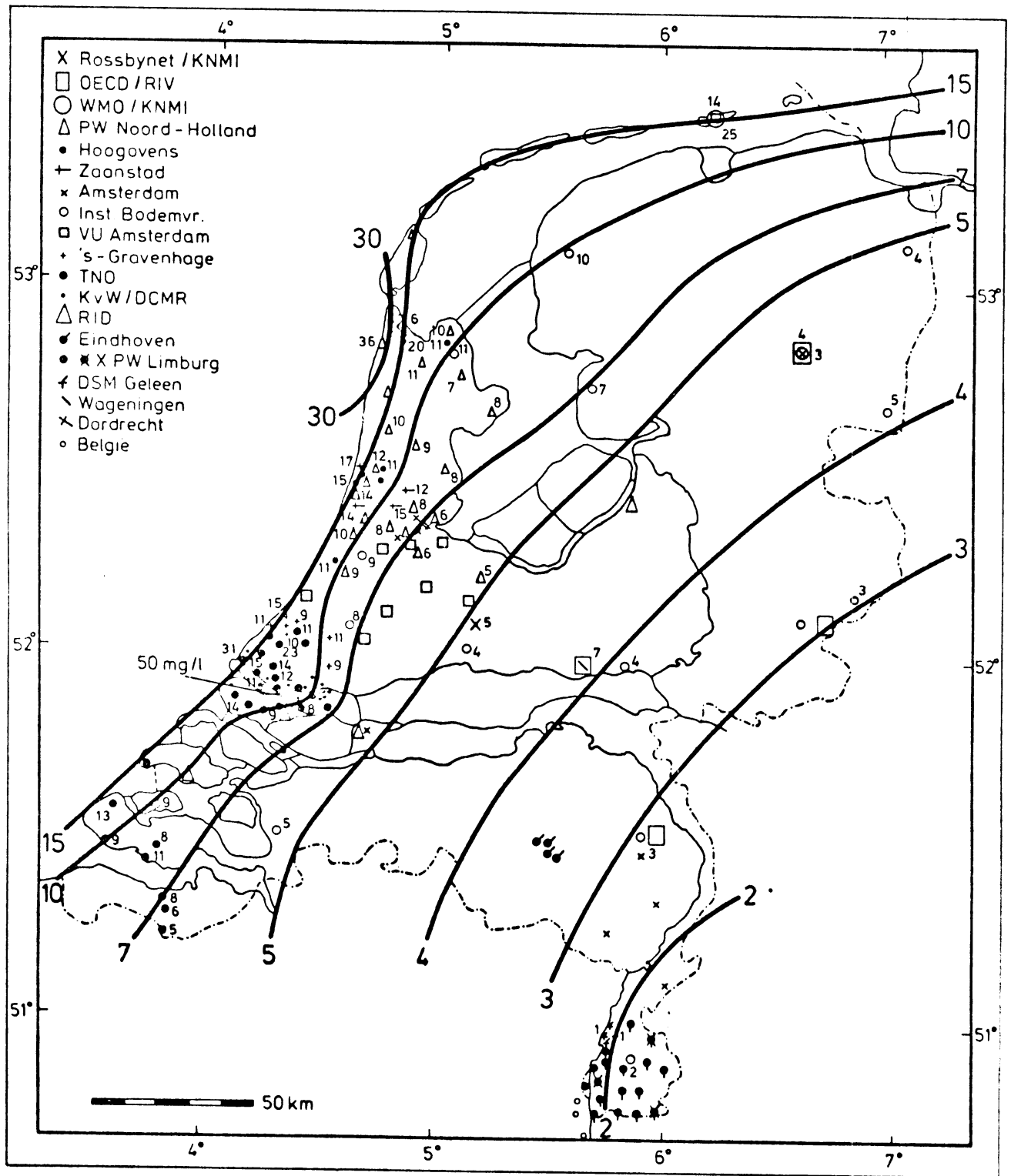


VI

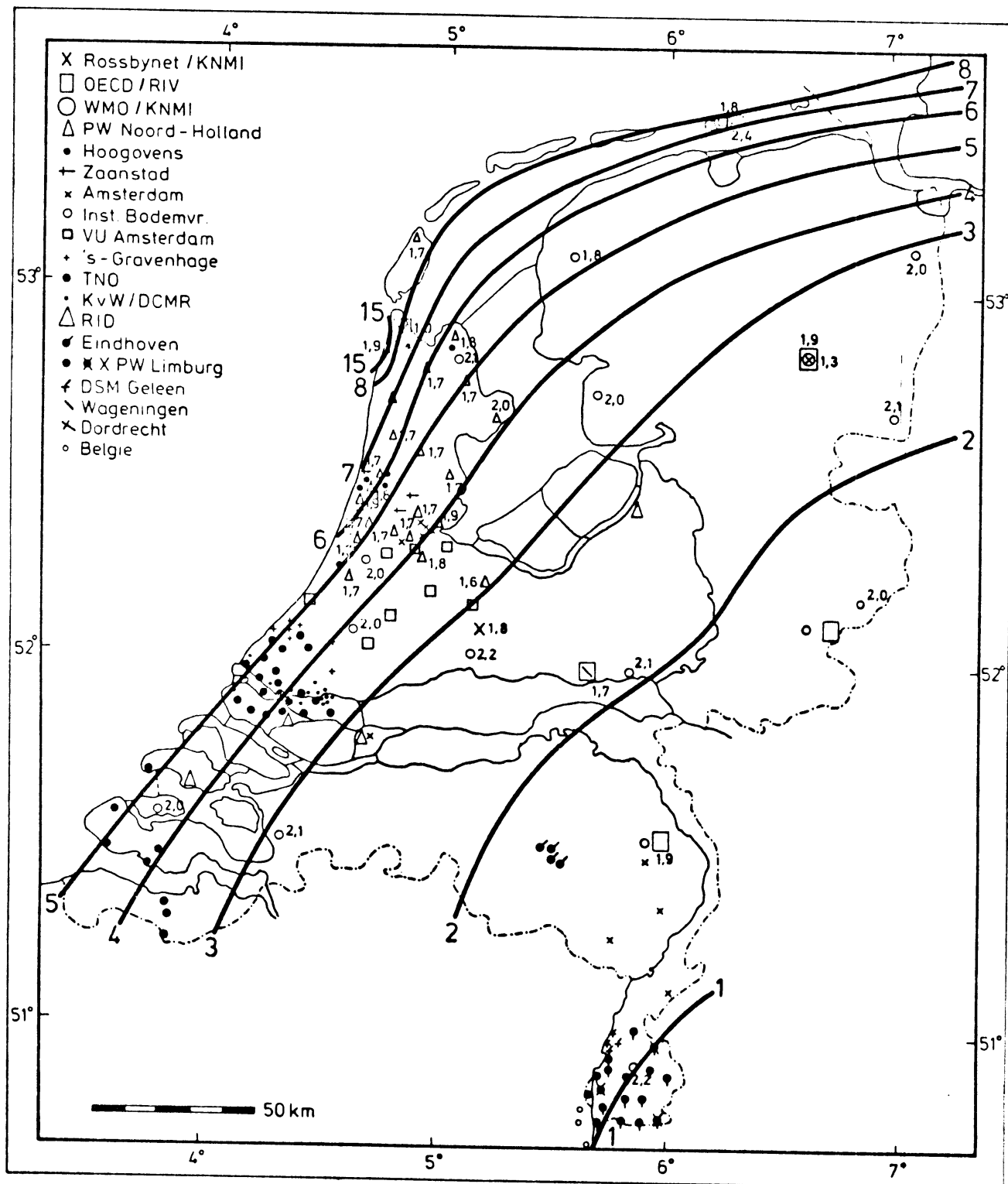
Tijdreeks van de NO₃-depositie van Witteveen, Askov (Den.), As (Noorw.) en Forshult (Zw.) volgens Oden (15).



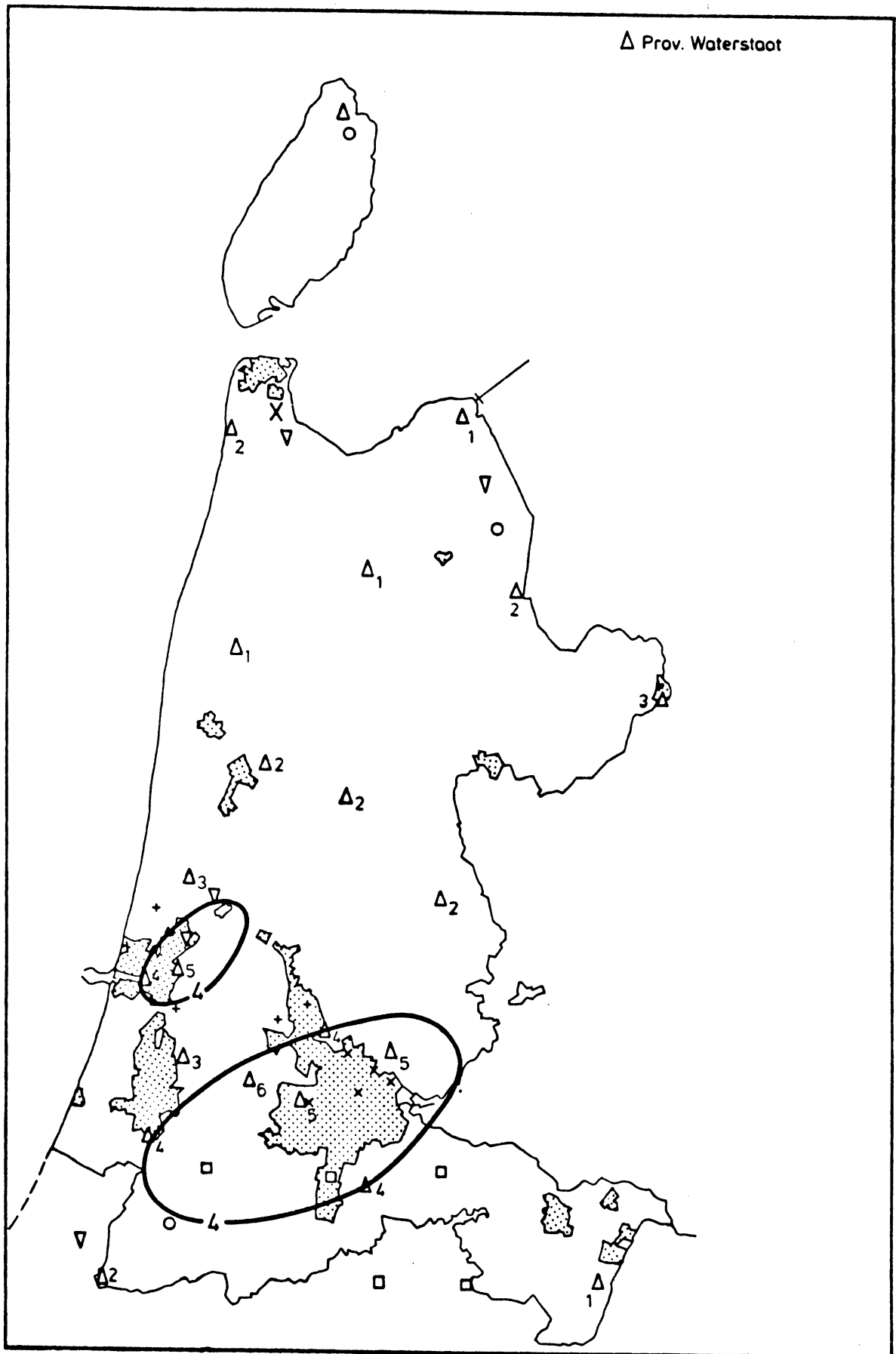
VII. Overzicht meetnetten met chemische neerslagvangers omstreeks 1974.



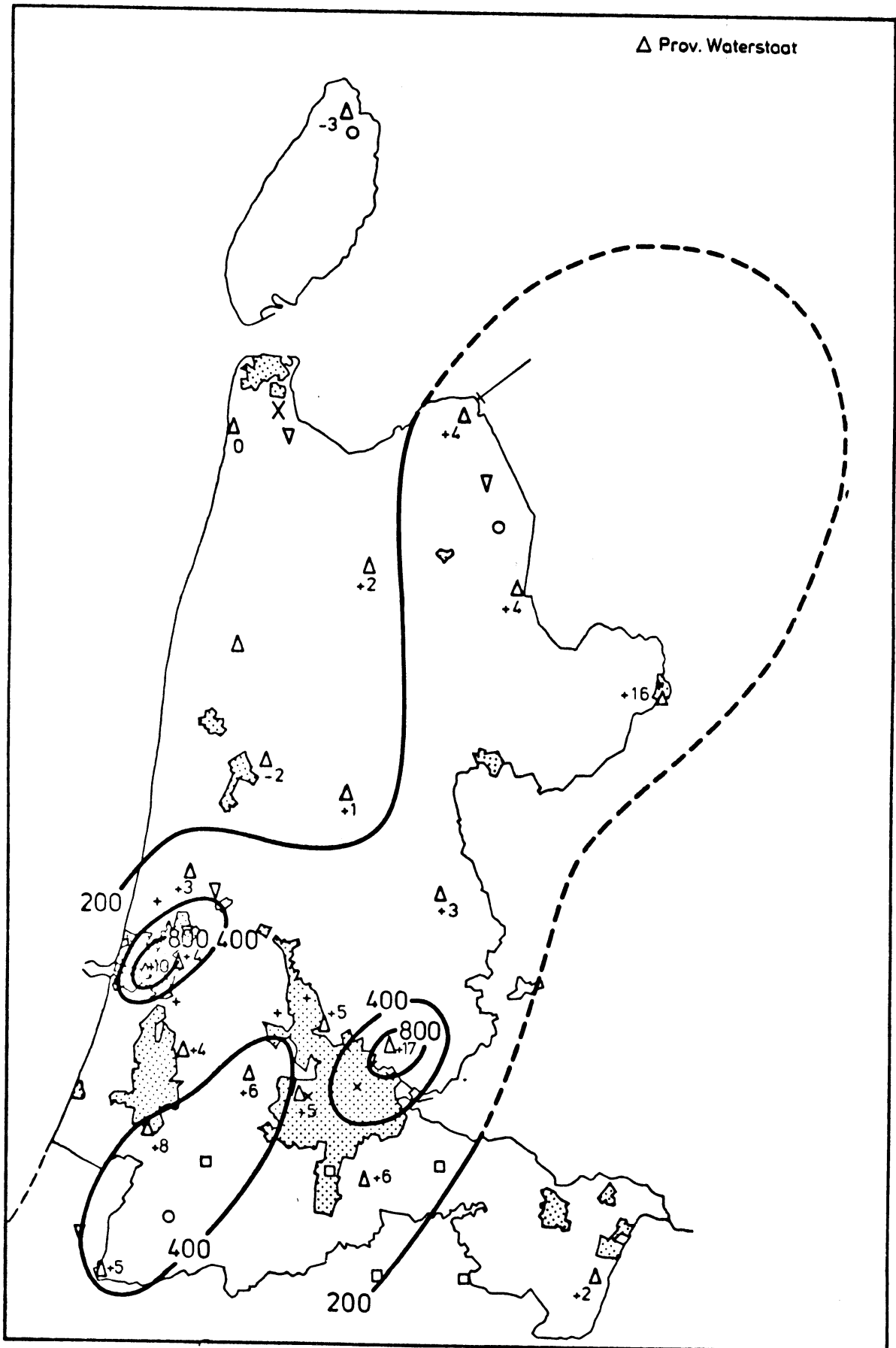
VIII. Gemiddelde Cl-concentratie, in mg/l, in 1974 (voor stations van PW-NH geldt het tijdvak april 1974 t/m maart 1975).



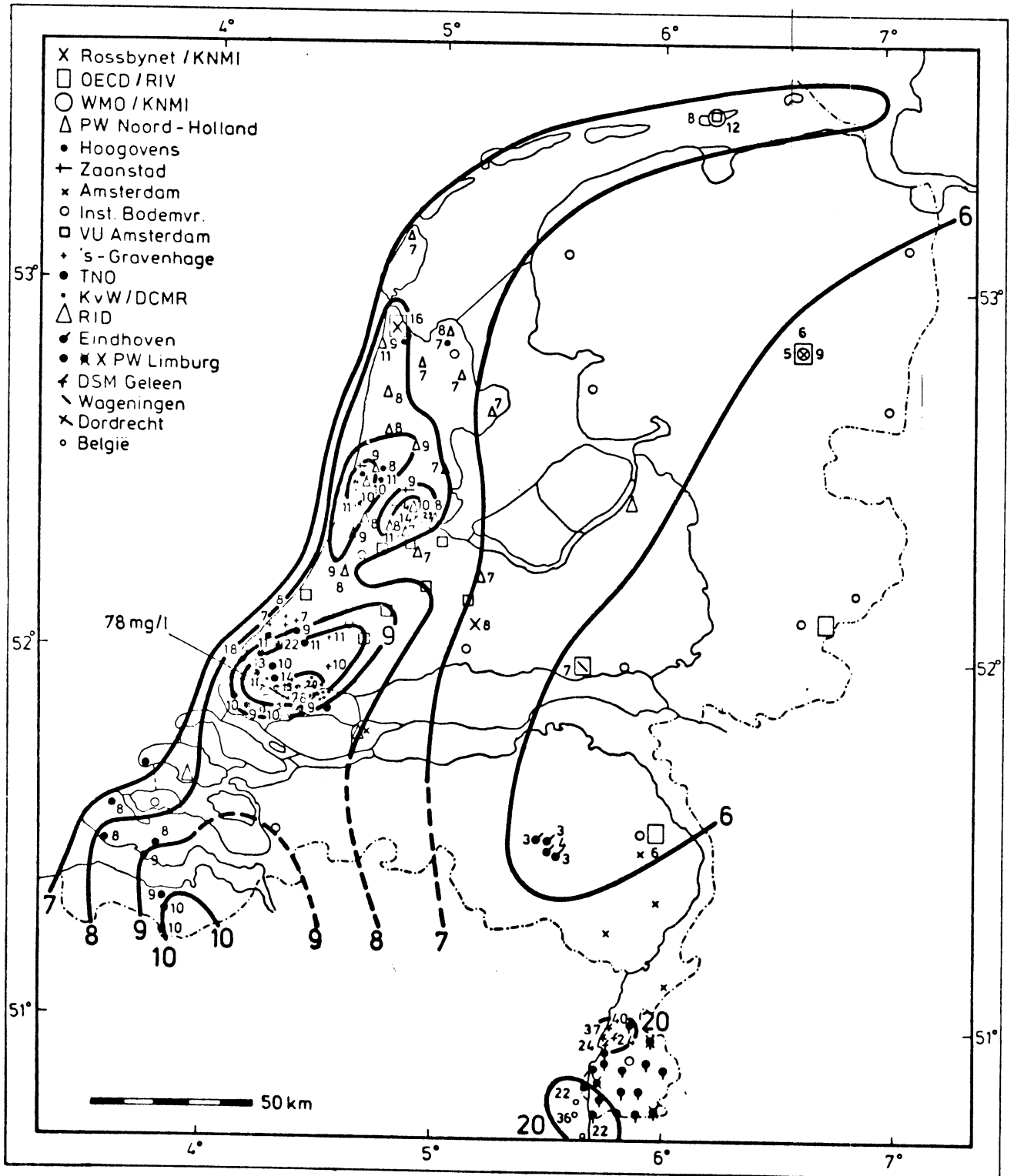
IX. Isolijnen van de gemiddelde Na-concentratie, in mg/l, in 1974. De getalwaarden bij de stations geven de verhouding Cl/Na. (voor stations van PW-NH zie omerking bij fig. VIII)



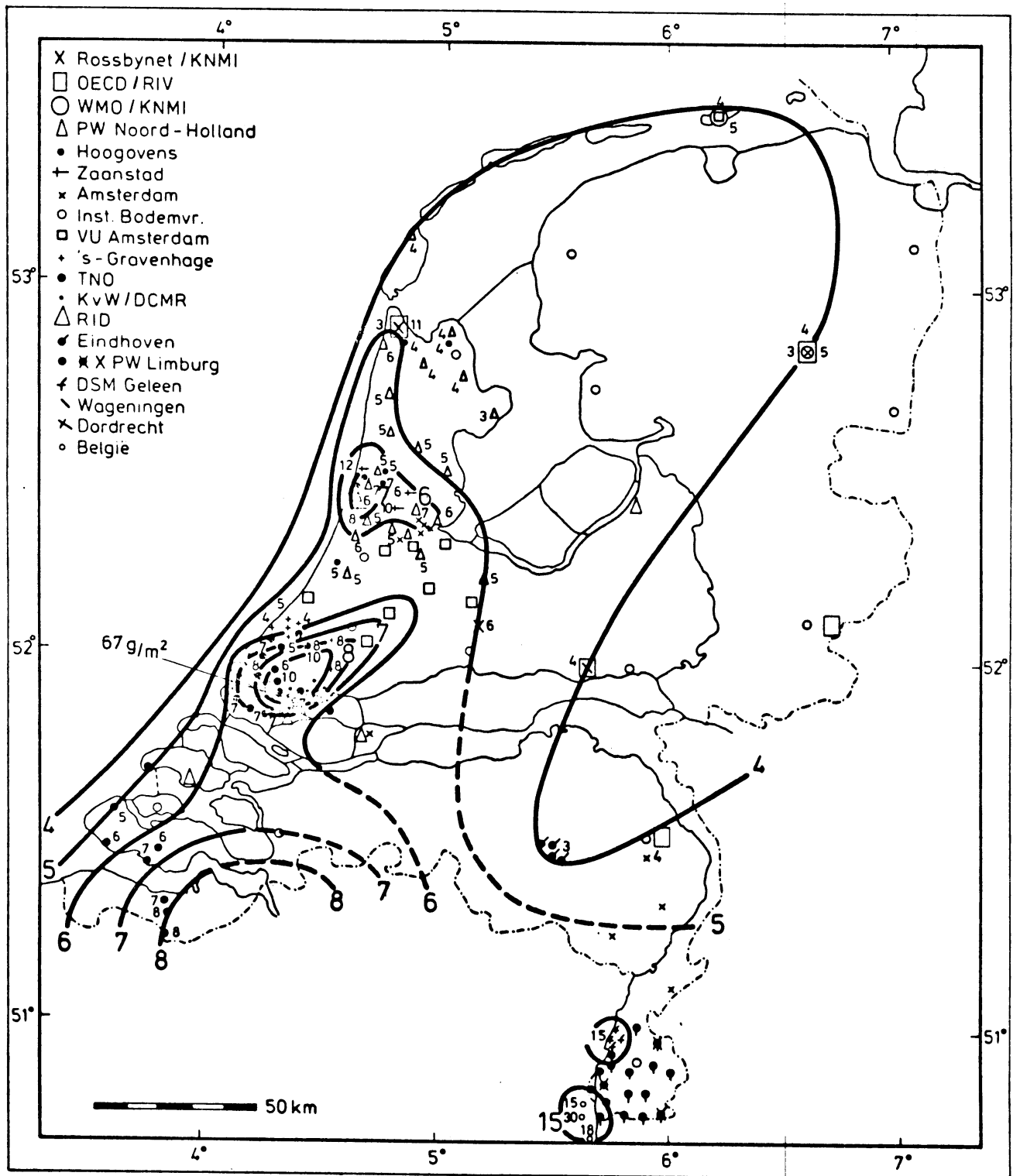
X. Aantal maanden, waarin in het tijdvak april 1974 t/m maart 1975, de verhouding $Cl/Na > 2,1$.



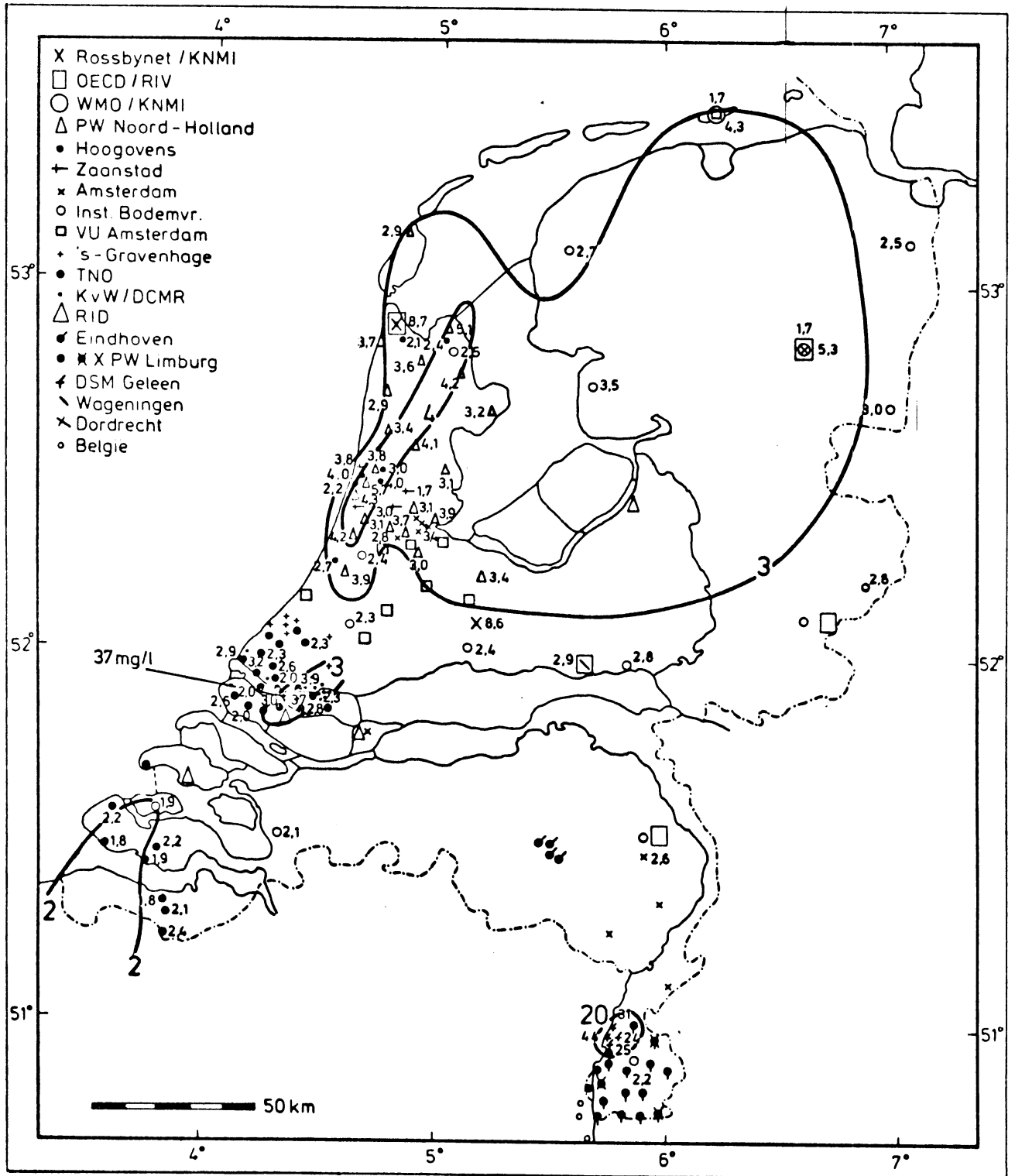
XI. Isolijnen van de berekende Cl-depositie t.g.v. antropogene invloed, uitgedrukt in mg/m^2 per jaar. De getalwaarden bij de stations geven deze Cl-depositie in procenten van de totale depositie aan Cl. (voor tijdvak zie fig. X).



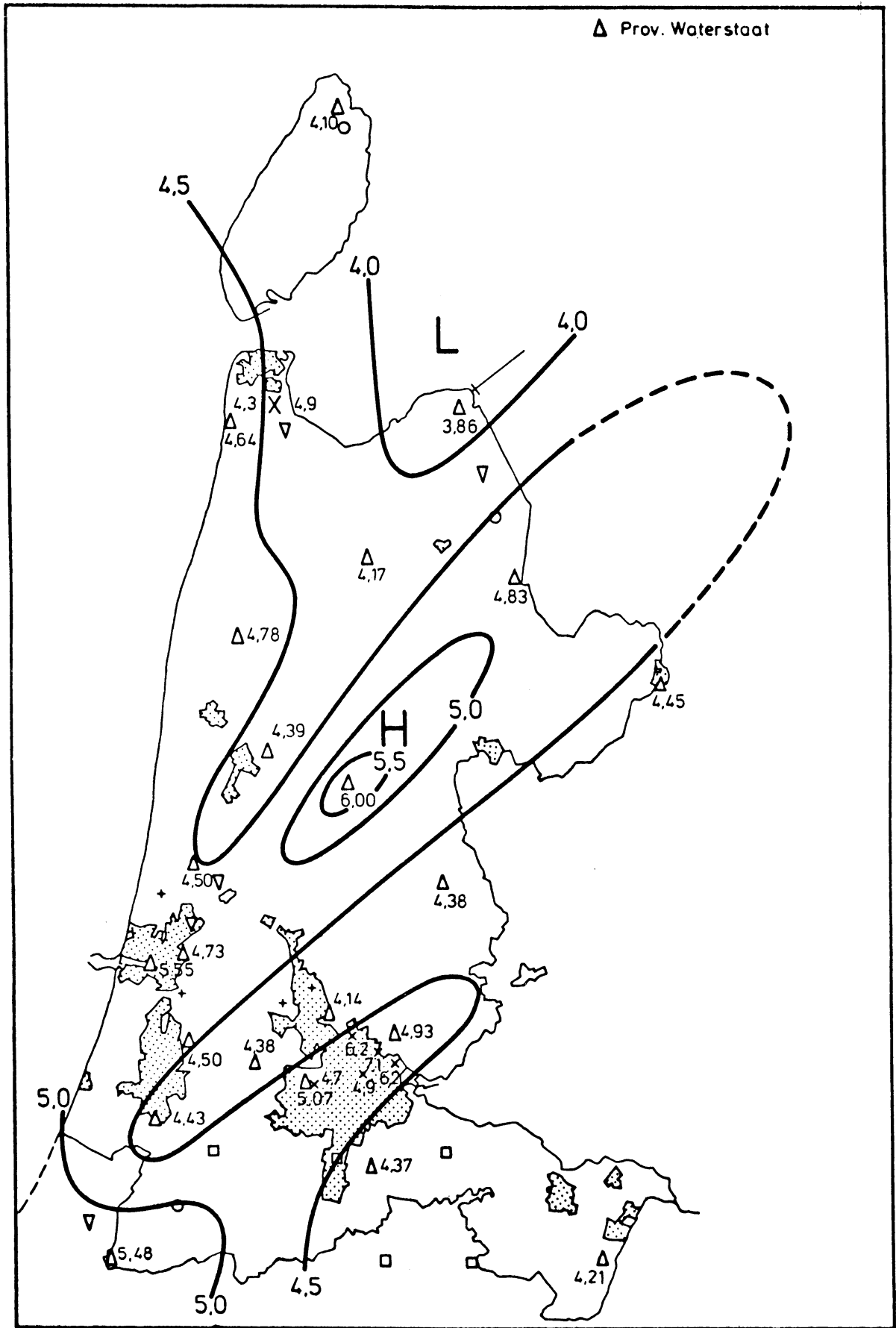
XII. Gemiddelde SO_4 -concentratie, in mg/l, in 1974. De gegevens van TNO van het vierde kwartaal zijn geschat.



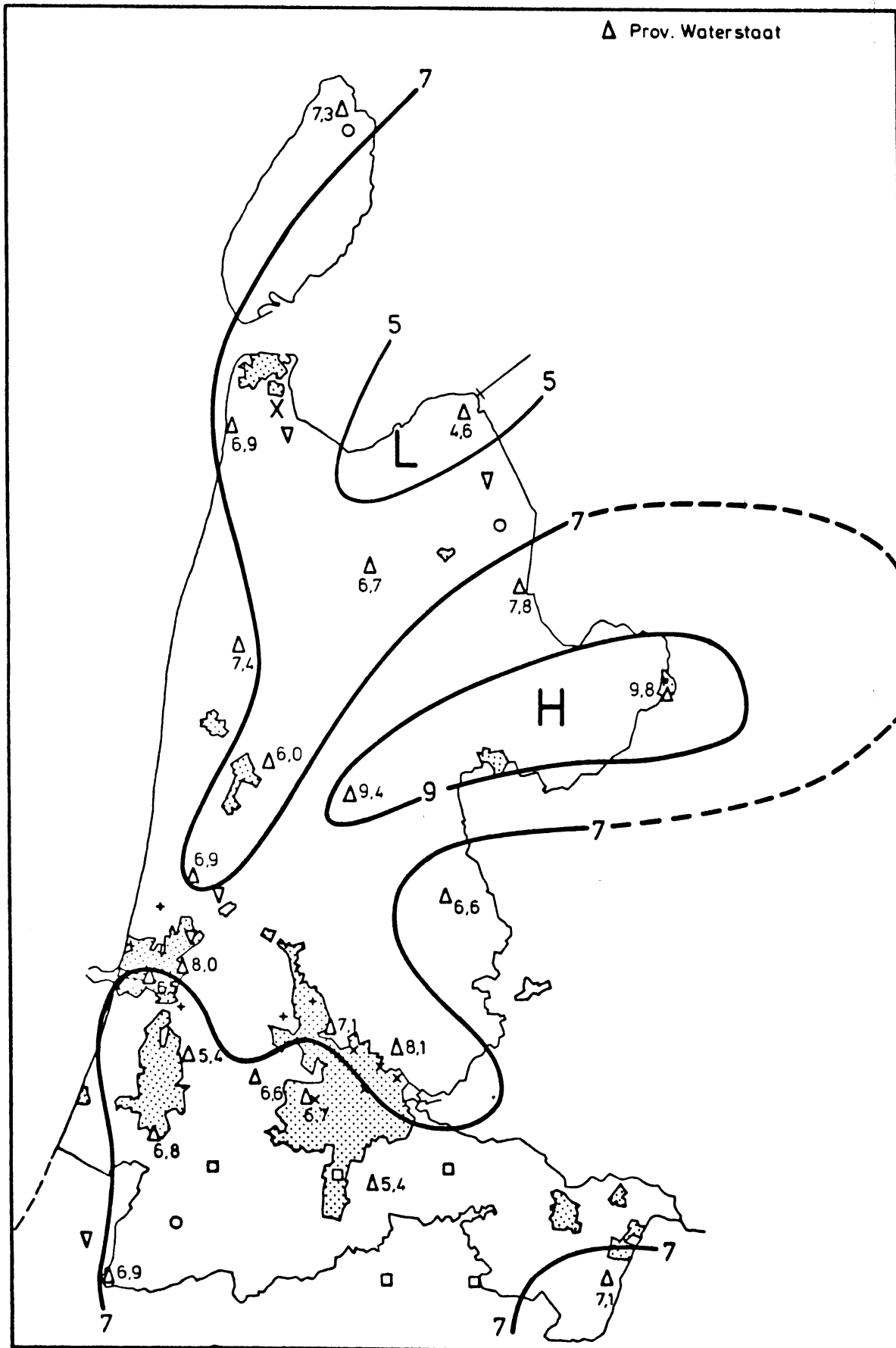
XIII. SO₄-depositie, in g/m², in 1974, gecorrigeerd voor verstoven zeewater (SO₄ = 0,14 x Cl) en voor achtergrondconcentratie (0,67 mg SO₄/l).



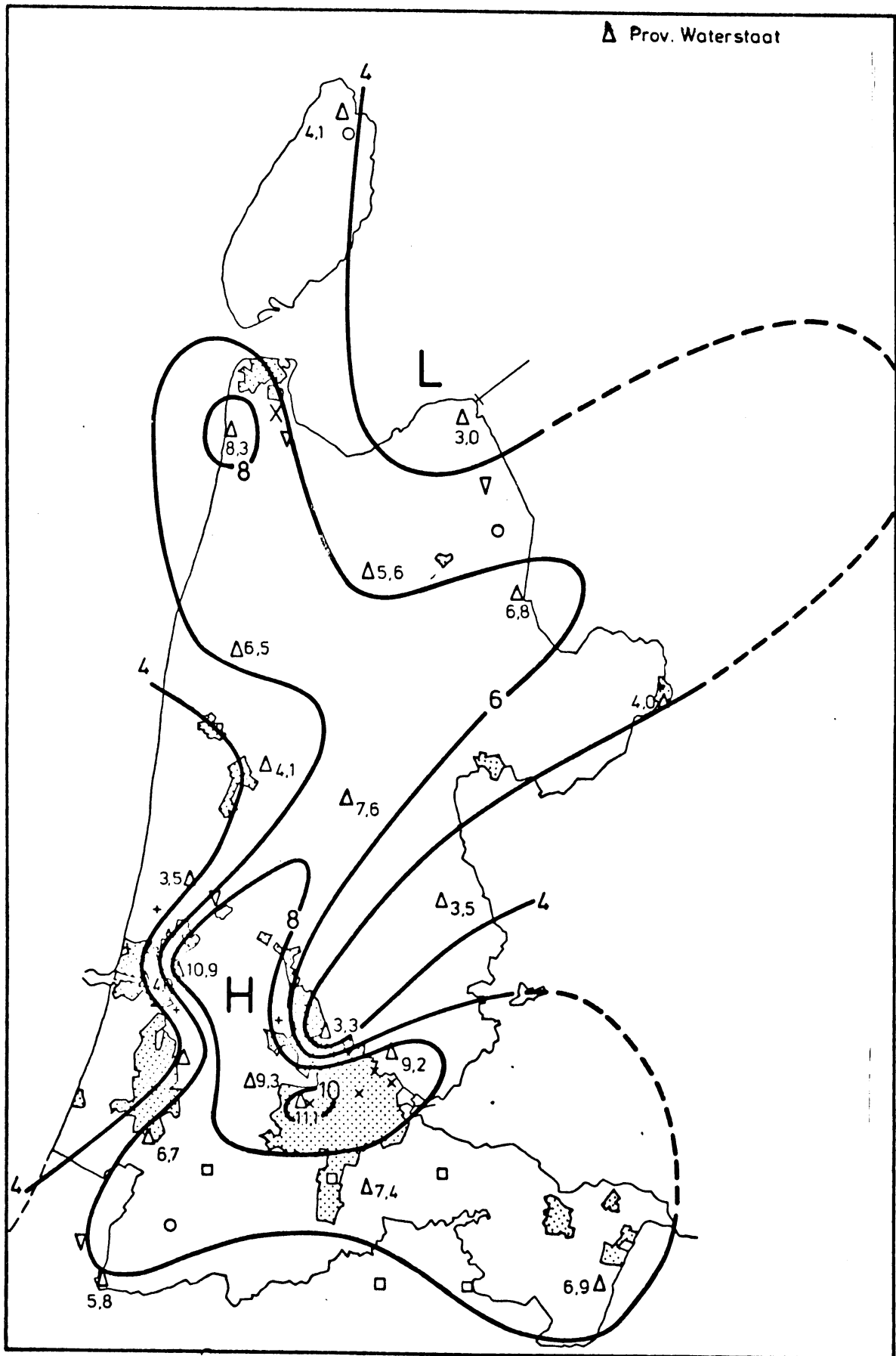
XIV. Gemiddelde NO_3^- -concentratie, in mg/l, in 1974.



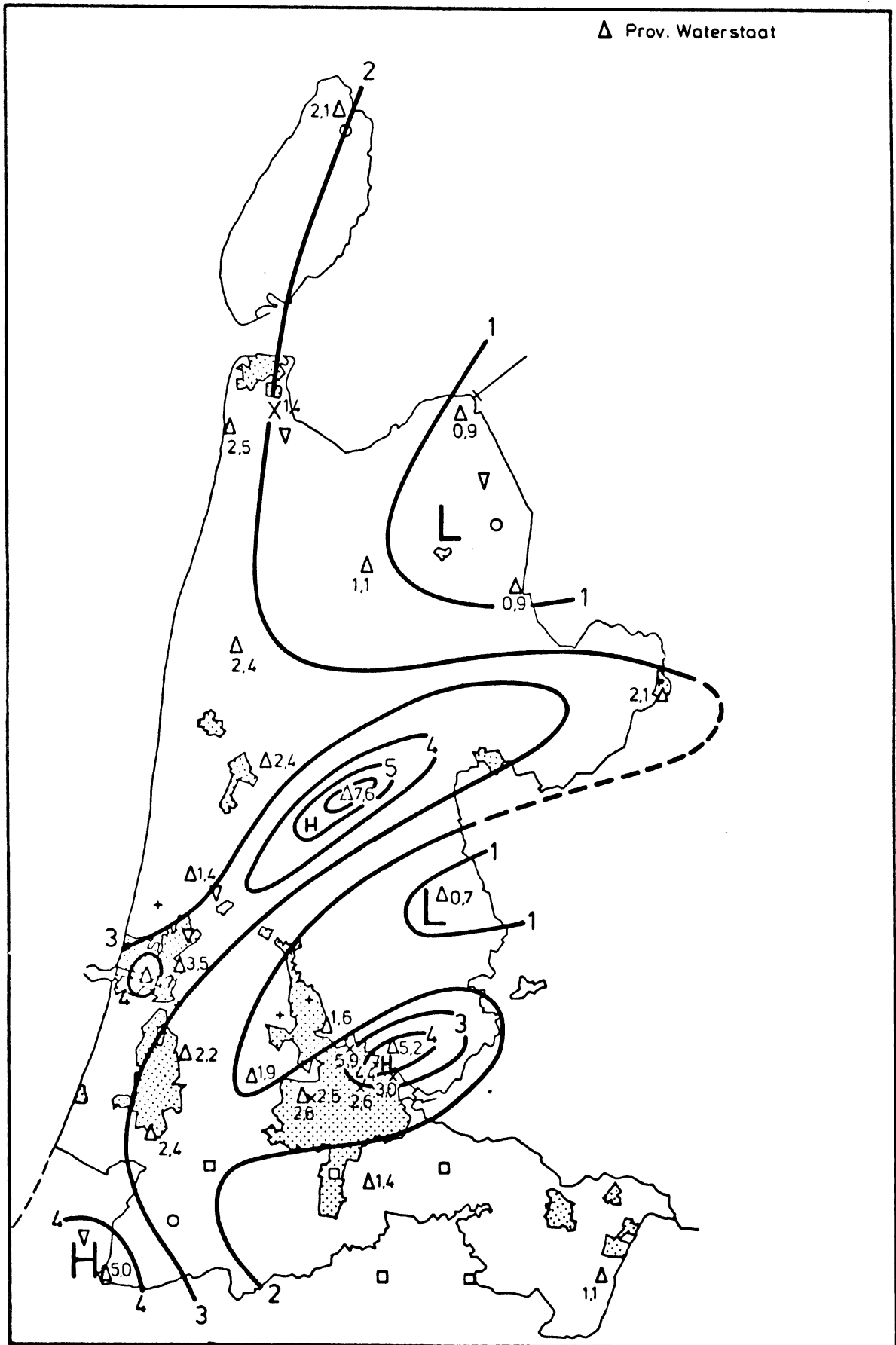
XVII. Gemiddelde pH, Noord-Holland, Augustus 1974.



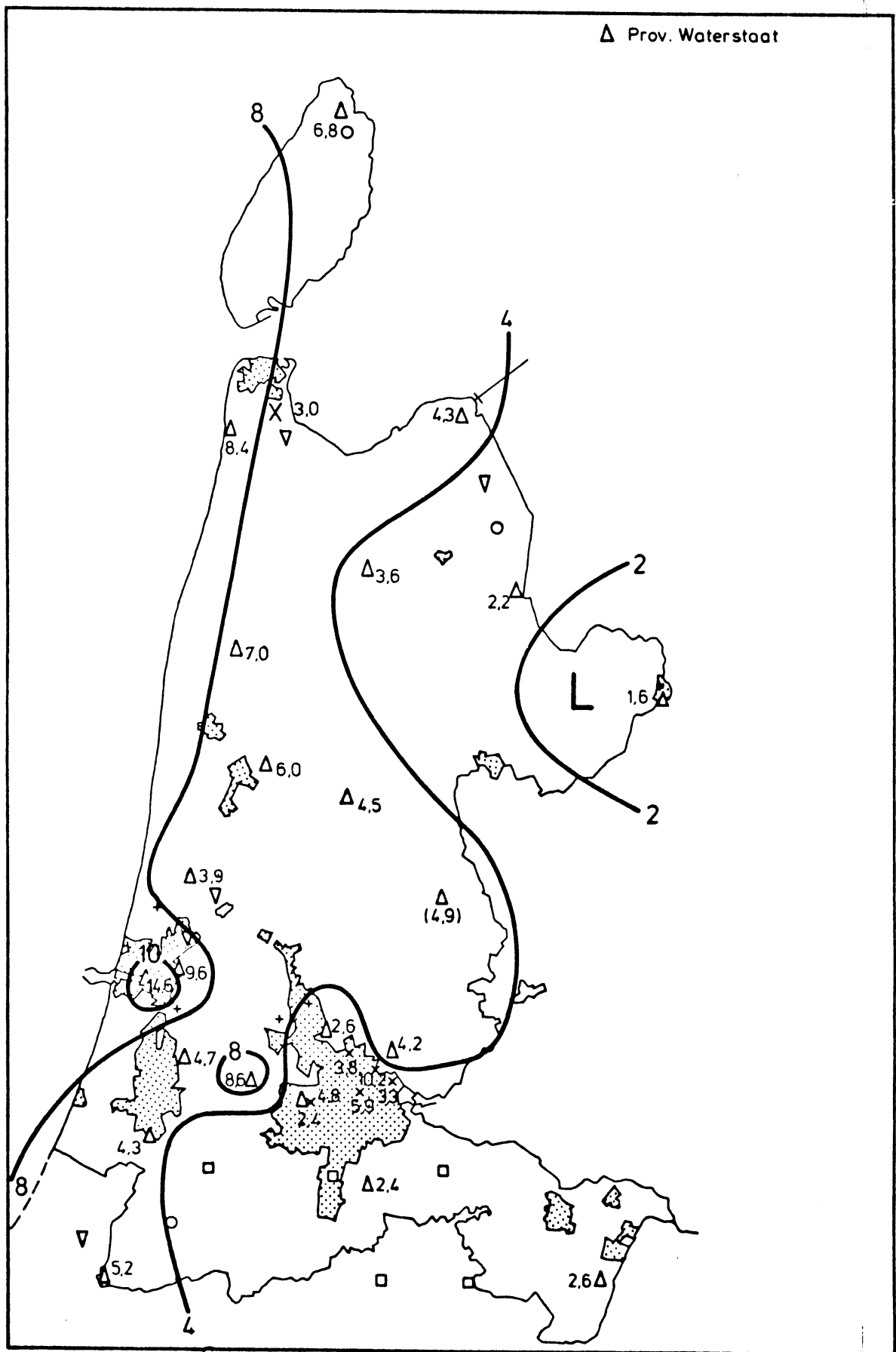
XVIII. SO_4 -concentratie, Noord-Holland, in mg/l, augustus 1974 (gecorrigeerd voor verstoven zeeewater).



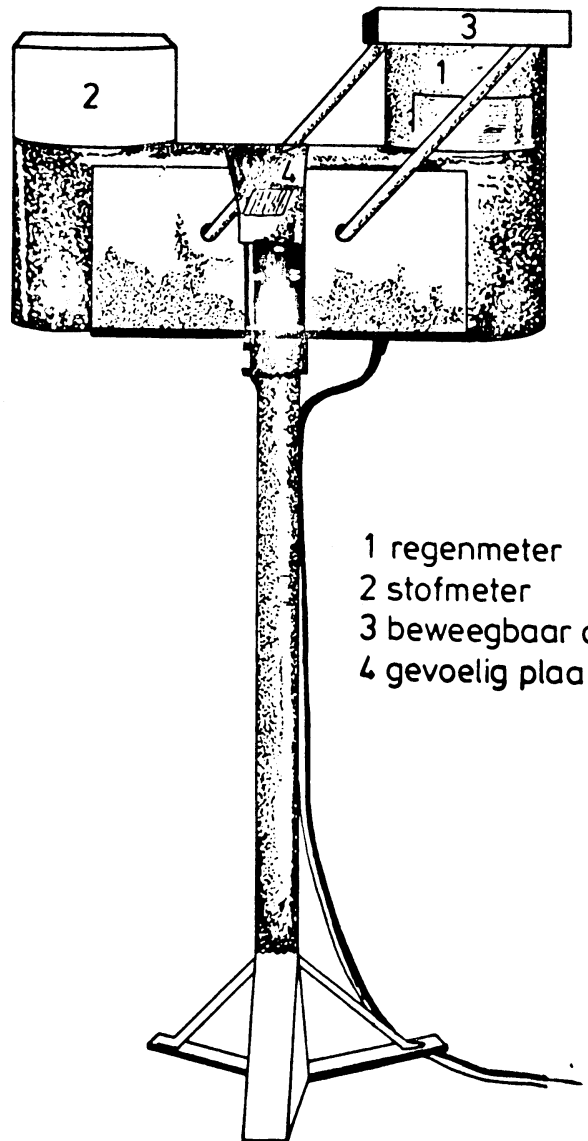
XIX. NO_3 -concentratie, Noord-Holland, in mg/l, augustus 1974.



XXI. Ca-concentratie, Noord-Holland, in mg/l, augustus 1974.



XXIII. Gemiddelde Ca-concentratie, Noord-Holland, in mg/l, tweede kwartaal 1974.



- 1 regenmeter
- 2 stofmeter
- 3 beweegbaar deksel
- 4 gevoelig plaatje

XXIV. De stofloze Parelco regenmeter.