

**KONINKLIJK NEDERLANDS  
METEOROLOGISCH INSTITUUT**

TECHNISCHE RAPPORTEN

T.R. - 55

T.B. Ridder, J.H. Baard en T.A. Buishand

De invloed van monstermethoden en analysetechnieken op  
gemeten chemische concentraties in regenwater

De Bilt, 1984

Publikatienummer: K.N.M.I.: T.R. - 55 (FM)

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

U.D.C.: 551.577.13 :  
551.501.777

T.B. Ridder (KNMI), J.H. Baard (ECN), T.A. Buishand (KNMI):

The influence of sample collection and methods of analysis  
on chemical concentrations measured in rainwater

Royal Netherlands Meteorological Institute (KNMI),  
Techn. Rep. T.R.55, De Bilt 1984.

### Abstract

Since 1977 an experimental site to determine the chemical composition of rainwater has been operational at the Royal Netherlands Meteorological Institute in De Bilt. Rainwater collectors of different types were installed to study the effects of sampling methods on measured concentrations. This report discusses research done in the period January 1979 - March 1982. The research mainly deals with the following subjects:

- the influence of protection against daylight of samples in the field on measured concentrations,
- the influence of the length of the sampling period on measured concentrations,
- a comparison between different types of wet-only collectors,
- a comparison between concentrations in bulk and wet-only collectors.

The quality of the analysis has been examined by sending the samples of a number of collectors to three different laboratories.

When the sampling bottles are not protected against daylight, chemical reactions take place resulting in a decrease of  $\text{NH}_4$ -ions and an increase of H-ions. For a sampling interval of one month  $\text{NH}_4$ -concentrations in a light sensitive collector were on average nearly 20% less than those in a collector protected against light. The largest differences were found in summer. Considerable differences were also found between K-concentrations in a light sensitive collector and a collector protected against daylight. No reasonable explanation for this phenomenon could be found.

For light sensitive collectors chemical reactions at the measuring site can be diminished by shortening the sampling period. On the other hand, there was

hardly any difference in concentration between monthly samples and monthly averages of weekly samples for collectors protected against light. For some components large differences in average concentrations were found between different types of wet-only collectors. The concentration of H-ions in the Finnish Parelcometer e.g. was on the average about 1.5 times the concentration in the other wet-only collectors. This large difference is probably partly due to chemical reactions under the influence of penetrating light in the rainwater samples of the Parelcometer. For most components the smallest concentrations were found in a Swedish wet-only collector (after Dr. L. Granat). It is supposed that this collector gives the best results, as in contrast to the other wet-only collectors pollution of the underside of the lid is practically impossible.

The differences in concentrations between bulk and wet-only collectors were on the average 10 to 40% (depending on the types of rainwater collectors used). For H-ions, however, concentrations in wet-only collectors were in general larger than the concentrations in bulk collectors.

Systematic differences between laboratories were found for the components H,  $\text{NH}_4$ , K, Mg, Cl and  $\text{NO}_3$ . In most cases the magnitude of differences in measured concentrations was about 10%. Dissimilarity in methods of analysis and possibly also chemical reactions during transport of the sample to the laboratory (H-ions,  $\text{NH}_4$ -ions) are responsible for these differences.

DE INVLOED VAN MONSTERMETHODEN EN ANALYSETECHNIEKEN OP  
GEMETEN CHEMISCHE CONCENTRATIES IN REGENWATER

T.B. Ridder (KNMI), J.H. Baard (ECN), T.A. Buishand (KNMI)

Inhoud

1. Inleiding	2
2. Bijzonderheden over gebruikte neerslagvangers	4
3. Voorbereiding van de analyse en distributie van het monster	9
4. Verwijdering van verdachte waarden	10
5. Vergelijking tussen gemeten concentraties in verschillende typen open vangers	12
5.1. Toepassing van variantie-analyse op maandconcentraties	12
5.2. Vergelijking tussen een KNMI-neerslagvanger en een RID-neerslagvanger	15
6. Vergelijking tussen gemeten concentraties in verschillende typen natte vangers	18
7. Verschillen in gemeten concentraties tussen open en natte vangers	20
8. Vergelijking tussen gemeten concentraties bij verschillende laboratoria	27
9. Conclusies	34
Dankbetuiging	35
Literatuur	36

Bijlagen

1. Plattegrond meetveld KNMI, De Bilt	38
2. Het effect van de monsterduur op het onderscheidingsvermogen van statistische toetsen	39
3. Overzicht van uitschieters en onvolledige analyses die uit het bestand verwijderd zijn	41

## 1. Inleiding

Sedert 1977 beschikt het KNMI te De Bilt over een proefveld voor het bepalen van de chemische samenstelling van de neerslag. Voor het vergelijken van meetresultaten bij verschillende monstermethoden werden aldaar gedurende langere of kortere tijd neerslagvangers van diverse typen opgesteld. Een eerste vergelijking van de meetresultaten over het tijdvak juli 1977 - december 1978 werd gepubliceerd in 1980 [1]. In dit rapport wordt een tweede vergelijkingsonderzoek behandeld dat betrekking heeft op het tijdvak januari 1979 - maart 1982.

Een eerste aanleiding tot het onderzoek was de onderlinge vergelijking van een achttal neerslagvangers van het Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN). Vier van deze acht vangers waren alleen geopend tijdens het vallen van neerslag (natte vangers) terwijl de andere vier vangers voortdurend geopend waren (open vangers). Behalve deze ECN-vangers stonden ook andere typen open en natte vangers op het meetveld te De Bilt opgesteld. Hierdoor is het mogelijk de verschillen in meetwaarden tussen open en natte vangers te toetsen.

Een ander belangrijk punt van onderzoek is in hoeverre een regenwatermonster in het veld onderhevig is aan chemische omzettingen. Nagegaan zal worden in welke mate afscherming van de monsterfles tegen het licht invloed heeft op de chemische samenstelling van het regenwatermonster en ook of de monsterduur van belang is. Met betrekking tot deze punten zijn er aanzienlijke verschillen geweest tussen het meetnet van het Rijks Instituut voor Drinkwatervoorziening (RID) en het meetnet van het KNMI en het Rijksinstituut voor de Volksgezondheid (RIV). Op de verschillen in monstermethoden tussen beide meetnetten en de mogelijke effecten hiervan op de gemeten concentraties zal in dit rapport worden ingegaan.

Behalve door verschillende monstermethoden in het veld kunnen ook verschillen optreden bij de analyse in het laboratorium. Van een aantal neerslagvangers werd daarom het monster door het RIV, het RID en het ECN geanalyseerd. Hierdoor werd een vergelijking tussen de laboratoria mogelijk.

Alvorens nader in te gaan op een vergelijking van de meetwaarden van verschillende neerslagvangers en laboratoria zal eerst een kort overzicht

worden gegeven van de bij dit onderzoek betrokken neerslagvangers. Tevens zullen enige bijzonderheden worden gegeven over de distributie van de neerslagmonsters over verschillende laboratoria en over het verwijderen van verdachte waarden (uitschieters).

## 2. Bijzonderheden over gebruikte neerslagvangers

In tabel 1 wordt een overzicht gegeven van neerslagvangers die bij dit onderzoek betrokken waren.

Een plattegrond van het meetveld met de gebruikte neerslagvangers wordt gegeven in bijlage 1. De meetresultaten van een aantal neerslagvangers bleven bij dit onderzoek buiten beschouwing. In de meeste gevallen waren dit neerslagvangers met een korte waarnemingsreeks in het tijdvak januari 1979 - maart 1982.

In de eerste twee kolommen van tabel 1 worden codes voor de diverse neerslagvangers gegeven. De eerste code is een algemeen nummer terwijl de

Tabel 1. Overzicht neerslagvangers, De Bilt

### A. Open vangers

<u>Neerslagvanger</u> meetreeks    apparaat	Instantie	Afscherming monsterfles tegen licht	Monsterduur	Tijdvak
007            XV	KNMI	geen	maand	jan 79 - mrt 82
211            K1	KNMI	wel	"	apr 79 - mrt 82
212            E12	ECN	geen	week	nov 79 - nov 80
213            E13	ECN	"	"	jul 79 - nov 80
214            E14	ECN	"	"	jul 79 - nov 80
215            E15	ECN	"	"	nov 79 - nov 80
216            R1	RIV	deels	maand	nov 79 - feb 81
217            NH1 7	KNMI	geen	dag <sup>1)</sup> )	dec 79 - mrt 82
218            NH18	KNMI	"	"	"
220            27/28	RID	wel	"	feb 80 - mrt 82
221            K2	KNMI	"	week	mrt 80 - mrt 82

### B. Natte vangers

<u>Neerslagvanger</u> meetreeks    apparaat	Instantie	Afscherming monsterfles tegen licht	Monsterduur	Tijdvak
251            PAR	KNMI	deels	maand	aug 79 - mrt 82
253            Z1	KNMI	wel	week	jul 79 - sep 80
254            Z2	KNMI	"	"	nov 80 - mrt 82
255            E5	ECN	geen	"	nov 79 - nov 80
256            E6	ECN	"	"	aug 79 - nov 80
257            E7	ECN	"	"	aug 79 - nov 80
258            E8	ECN	"	"	sep 79 - nov 80
259            R2	RIV	deels	maand	nov 79 - feb 81

1) De dagmonsters werden samengevoegd tot een veertiendaags monster, dat in de koelkast werd bewaard.



tweede code iets zegt over het meetinstrument. In dit rapport zal zoveel mogelijk de eerste code gebruikt worden om de betrokken neerslagvanger, het monster of de meetreeks aan te geven.

Uit tabel 1 blijkt dat een maand de langste monsterduur is. Deze monsterduur treffen we aan bij een aantal KNMI-vangers en bij de RIV-vangers. Voor een vergelijking tussen neerslagvangers met verschillende monsterduren is het noodzakelijk om bijv. wekelijks gemeten concentraties om te werken tot een gemiddelde maandwaarde. Deze maandwaarde werd verkregen door de gemeten concentraties te wegen met de bijbehorende hoeveelheid neerslag in de officiële regenmeter (zie [2]).

De verschillende vangers in tabel 1 kunnen we als volgt onderverdelen:

- (i) ECN-vangers 212 t/m 215 en 255 t/m 258.
- (ii) Open vangers 007, 211, 216 en 221 (hoofdzakelijk ter vergelijking van verschillende monstermethoden ten behoeve van het landelijk KNMI-RIV net).
- (iii) Open vangers 217, 218 en 220 (ter vergelijking van de KNMI-RIV monstermethode met die van het RID).
- (iv) Natte vangers 251, 253, 254 en 259.

In het navolgende zullen enige bijzonderheden over deze neerslagvangers worden vermeld.

(i) ECN vangers 212 t/m 215 en 255 t/m 258

In de zomer van 1979 ging het KNMI ermee accoord om een achttal neerslagvangers van het ECN gedurende enige tijd op het meetveld te De Bilt te bemonsteren. Voor een beschrijving van deze vangers wordt verwezen naar [1] en [3].

De open vangers 213 en 214 werden in juli 1979 geïnstalleerd en in november 1979 waren alle acht vangers in bedrijf. Om in een betrekkelijk korte tijd een vrij groot aantal gegevens te verzamelen werden de neerslagmonsters wekelijks geanalyseerd. Het is echter zeer twijfelachtig of dit het onderscheidingsvermogen van toetsen op verschillen tussen open en natte vangers bevordert, zie bijlage 2. Daarnaast was het noodzakelijk nu en dan weekmonsters samen te voegen tot monsters over een langere periode daar voor de chemische analyse een minimum hoeveelheid neerslag is vereist. In november 1980 werden de metingen met de ECN-vangers beëindigd.

(ii) Open vangers 007, 211, 216 en 221

Het landelijk KNMI-RIV net werd in januari 1978 opgezet met een voor licht gevoelige vanger van het type XV (007). Voor een nadere beschrijving van deze vanger wordt verwezen naar [1]. Om algengroei tegen te gaan werd in april 1979 een vanger (211) geïntroduceerd met een monsterfles die door een zwarte koker tegen het licht was afgeschermd [4]. Dit type neerslagvanger wordt thans gebruikt in het landelijk meetnet.

Om na te gaan of kortere monsterperioden dan een maand invloed hebben op de meetresultaten werd daarnaast in maart 1980 vanger 221 met weekmonsters in gebruik genomen. Deze vanger was identiek aan vanger 211.

Bij het zoeken naar een geschikte natte vanger was inmiddels in november 1979 de open vanger 216 (RIV/Ahrin) in combinatie met de natte vanger 259 geplaatst. Deze beide vangers zijn identiek afgezien van het feit, dat vanger 259 als natte vanger uitgerust is met een automatisch bewegend deksel. Bij beide vangers bevond de opvangfles zich in een witte polyetheen koker.

(iii) Open vangers 217, 218 en 220

In 1978 waren de meetnetten van KNMI-RIV en RID kort na elkaar in bedrijf gesteld [5]. De monstermethoden van deze meetnetten verschilden op diverse punten. In verband hiermee werden in mei 1979 de twee identieke KNMI-dagvangers 217 en 218 (van vrijwel hetzelfde model als 007) in gebruik genomen met als doel de dagelijkse RID-monstermethode met 217 en 218 te vergelijken met de maandelijkse KNMI-RIV monstermethode van 007. Bij de RID-methode werden de dagmonsters verzameld in een voorraadfles, die in een koelkast werd bewaard. De chemische analyse had betrekking op veertiendaagse hoeveelheden.

Later bleek, dat de gevolgde monstermethode met de vangers 217 en 218 tóch niet geheel overeenkwam met de landelijke RID-procedure. In verband hiermee werden in februari 1980 twee RID-vangers (27 en 28) te De Bilt geplaatst. Voor een beschrijving van de RID-vangers, zie [6]. De dagmonsters van deze beide vangers werden in de koelkast bij elkaar in één voorraadfles bewaard en als één veertiendaags verzamelmonster 220 geanalyseerd. Daarnaast bleven de vangers 217 en 218 met elk een eigen voorraadfles in gebruik.

De verschillen tussen de monstermethoden van het RID (220) en het KNMI-RIV (217 en 218) zijn opgesomd in tabel 2.

Tabel 2. Verschillen in monsterprocedures

Vanger	Instanties	
	RID (220)	KNMI (217 en 218)
trechterhoogte	180 cm	150 cm
materiaal statief	roestvrij staal	ijzer omwikkeld met teflonband en siliconenrubber
vogelafweer	geen	apparaat, met draadjes schuin boven trechter
vermijden van insecten in het monster	overgieten dagmonster in voorraadfles via zeefje (maaswijdte 1 mm)	zeefje (maaswijdte 450 µm) boven steel van trechter
opvangfles	2 l (schone fles na ongeveer 6 maanden)	5 l (schone fles na elke maand)
kleur opvangfles	rood (ondoorschijnend)	wit (doorschijnend)
veertiendaags monster	dagmonsters van twee vangers (27/28) samengevoegd tot een veertiendaags verzamelmonster (220) in koelkast	dagmonsters van twee vangers 217 en 218 verzameld als twee afzonderlijke veertiendaagse monsters 217 en 218 in koelkast

De KNMI-vangers waren voorzien van een vogelafweerapparaat. Voor een beschrijving van dit apparaat en de mogelijke invloed van verontreiniging van monsters door vogels wordt verwezen naar [7]. Hoewel dit afweerapparaat het aantal "treffers" door vogels duidelijk vermindert [2], wordt bedoelde verontreiniging hierdoor niet geheel vermeden. Op het meetveld te De Bilt werden eventuele treffers geteld. Indien een verontreiniging door een vogel tijdig (d.w.z. voor de eerstvolgende regen) werd geconstateerd, werd de trechter met een borstel en 1½ l gedestilleerd water gereinigd. Eenzelfde reinigingsprocedure vond plaats aan het eind van elke maand. De trechters van de RID-vangers 27/28 werden aan het eind van elke maand met gedestilleerd water doorgespoeld.

Om een indruk te geven van de mogelijke verontreinigingen door vogels staat in tabel 3 een overzicht van het aantal getelde treffers in de maanden, waarin de vangers 217, 218 en 220 tegelijk in gebruik waren. Duidelijk blijkt, dat bij de onbeschermd vanger 220 de meeste treffers zijn geteld.

Tabel 3. Overzicht aantal "treffers" van vogels per vanger.

	1980			1981			1982		
	217	218	220	217	218	220	217	218	220
J				-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	1
M	-	-	-	-	-	1	-	-	-
A	-	-	-	-	-	-			
M	-	-	-	-	1	-			
J	-	-	-	-	1	7			
J	-	-	-	-	1	2			
A	-	-	1	-	-	-			
S	-	-	-	-	1	-			
O	-	-	-	-	-	-			
N	-	1	-	-	-	1			
D	-	-	-	-	-	-			
Som				0	4	11			

(iv) Natte vangers

In tegenstelling tot een open vanger worden met een natte vanger uitsluitend chemische bestanddelen in het regenwater bepaald (natte depositie). Op het meetveld in De Bilt was sedert 1976 de natte vanger 251 (Parelcometer) in gebruik. In juli 1979 werd de Zweedse natte vanger 253 geplaatst en in oktober volgde de natte RIV-vanger 259. Deze natte vangers waren in de eerste plaats opgesteld voor het meten van de natte depositie. Verder werden natte vangers van diverse typen gebruikt om ervaring op te doen met dit soort vangers en ter onderlinge vergelijking. Een uitvoerige beschrijving van vanger 251 (Parelcometer) is te vinden in [1], terwijl de Zweedse vanger 253 beschreven wordt in [8]. Dit laatste type vanger vertoonde de minste technische gebreken. Het eerste apparaat (253) werd in oktober 1980 verplaatst naar Witteveen. Vanaf november 1980 is op het meetveld in De Bilt een nieuwe Zweedse vanger (254) operationeel. De natte vanger 259 van RIV/Ahrin werkt parallel met de open vanger 216.

### 3. Voorbereiding van de analyse en distributie van het monster

Het RIV verzorgde de chemische analyse van vrijwel elk regenwatermonster. Voor een aantal neerslagvangers werd tevens de chemische samenstelling van het regenwatermonster bepaald door de laboratoria van het ECN en het RID. Een overzicht van de betreffende neerslagvangers is gegeven in tabel 4.

Tabel 4. Distributie en analyse schema voor de monsters van de neerslagvangers 007, 211, 217, 218 en 220.

No neerslag- vanger	Tijdvak	Distributie	Prioriteit analyse		
			1	2	3
007	nov 1979 - jun 1981	RIV	RIV	ECN	RID
211	jul 1981 - mrt 1982	RIV	RIV	ECN	RID
217	mei 1979 - jan 1980	RID	ECN	RID	RIV
	feb 1980 - mrt 1982	RIV	RIV	ECN	-
218	Analoog aan neerslagvanger 217				
220	feb 1980 - mrt 1982	RID	ECN	RID	RIV

Tot juli 1981 verzond het RIV het maandmonster van de lichtgevoelige neerslagvanger 007 (XV) voor analyse naar het ECN en het RID. Vanaf juli 1981 kwam hiervoor het maandmonster van neerslagvanger 211 (K1) in de plaats. Deze neerslagvanger, waarin het monster volledig tegen het licht was afgeschermd, fungeerde toen reeds als neerslagvanger voor De Bilt in het landelijk KNMI-RIV net (zie ook hfst. 2).

Tot februari 1980 verzond het RID de monsters van de neerslagvangers 217 en 218. Daarna kwam het 220-monster hiervoor in de plaats. De distributie van de monsters van de neerslagvangers 217 en 218 werd met ingang van februari 1980 verzorgd door het RIV.

In het laboratorium van het RIV was het gebruikelijk het monster te filtreren (maaswijdte filter = 250  $\mu$ m) zowel vóór de chemische analyse als vóór verzending naar derden. Het laboratorium van het RID kende een dergelijke voorbehandeling niet.

#### 4. Verwijdering van verdachte waarden

De analyseresultaten bleken verscheidene, soms onverklaarbare, uitschieters te bevatten. Een voorbeeld hiervan wordt gegeven in tabel 5. Voor het RID-monster van neerslagvanger 220 lopen de analyseresultaten van de drie laboratoria sterk uiteen bij de componenten H en NO<sub>3</sub>. Voor de monsters van de KNMI-vangers 217 en 218 over hetzelfde tijdvak komen de analyseresultaten van het ECN en het RIV goed met elkaar overeen en wijken bovendien niet veel af van de RID-meting van het monster van 220.

Ten behoeve van het signaleren van uitschieters werd een lijst van verdachte waarden opgesteld. Deze lijst had slechts betrekking op regenwatermonsters die door verschillende laboratoria waren geanalyseerd. Daarna werden na overleg met deskundigen van de betrokken instituten de meest storende gevallen in deze lijst (waaronder de analyses van 220 in tabel 5) uit het bestand verwijderd. Hierbij werd als volgt te werk gegaan.

Indien een monster door drie laboratoria was geanalyseerd en er werden

Tabel 5. Gemeten concentraties van enkele componenten in regenwatermonsters van 31 juli 1980 van de neerslagvangers 217, 218 en 220 (monsterduur 16 dagen; neerslaghoeveelheid 28 mm).

No neerslag- vanger	Labora- torium	Concentraties in µmol/l									
		H	NH <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
217	RIV	92	71	98	3,3	9	12	0,4	106	60	78
	ECN	92	60	100	3,2	3	12	0,4	92	55	72
218	RIV	80	65	107	3,8	12	12	0,3	103	62	78
	ECN	74	66	100	3,6	11	12	0,4	89	57	72
220	RIV	<u>952</u>	104	91	6,9	9	11	0,2	93	<u>186</u>	81
	RID	44	105	91	7,7	10	10	0,2	85	71	63
	ECN	<u>320</u>	105	91	7,2	9	11	0,2	90	<u>364</u>	75

Verdachte waarden zijn onderstreept.

bij één laboratorium uitschieters geconstateerd bij enkele componenten dan verviel het gehele "record" van dit laboratorium, terwijl de "records" van de beide overige laboratoria in het bestand bleven. In andere gevallen van uitschieters (bij analyse door twee laboratoria of verdachte waarden bij meer dan één laboratorium) werden alle analyses van het monster uit het bestand verwijderd.

Een overzicht van verwijderde records met een korte argumentatie wordt gegeven in bijlage 3. In deze bijlage valt op dat bij het ECN herhaalde malen extreem hoge waarden voor de  $\text{NO}_3$  concentraties gemeten zijn en dan nog wel vrijwel uitsluitend bij de, door het RID gedistribueerde, monsters van neerslagvanger 220. Dit wijst op verontreinigingen tijdens de distributie die mogelijk het gevolg kunnen zijn van vergissingen in het RID-laboratorium (een deel van de monsters werd in dit laboratorium aangezuurd met  $\text{HNO}_3$  voor de bepaling van zware metalen). Daarnaast werden bij de ECN bepalingen enkele opvallend hoge waarden voor de Ca-concentratie aangetroffen. In sommige gevallen waren de Ca-waarden van het ECN 3 tot 10 maal zo groot als die van de andere laboratoria. Het is niet bekend waardoor deze uitschieters veroorzaakt zijn.

Tot nu toe is uitsluitend gesproken over verdachte waarden bij neerslagmonsters op grond van sterk uiteenlopende analyseresultaten van verschillende laboratoria. Het komt soms voor dat verschillende laboratoria vergelijkbare analyseresultaten geven voor een monster van een bepaalde vanger, die echter sterk afwijken van de concentraties in monsters over hetzelfde tijdvak in andere vangers. Ook komen verdachte waarden voor in regenwatermonsters die slechts door één laboratorium werden geanalyseerd. Het blijkt dat dergelijke uitschieters vaak voorkomen bij bepaalde typen neerslagvangers (ECN-vangers, vanger 220). Bij de bespreking van de statistische analyse van de gegevens zal hierop nader worden ingegaan.

## 5. Vergelijking tussen gemeten concentraties in verschillende typen open vangers

De concentraties in de verschillende open vangers kunnen om verschillende redenen uiteenlopen. De meest belangrijke oorzaken voor verschillen kunnen zijn het al of niet doorschijnend zijn van de opvangfles en de lengte van het bemonsteringsinterval (dag, week- of maandbemonstering). In par. 5.1 zullen de concentraties van de open vangers 007, 211, 216, 217, 218 en 221 onderling worden vergeleken door middel van variantie-analyse. Daarna zal in par. 5.2 nog nader worden ingegaan op de verschillen tussen de KNMI neerslagvanger 217 en de RID vanger 220. Bij de vergelijking tussen meetresultaten in verschillende neerslagvangers zal steeds worden uitgegaan van de analyses van het RIV-laboratorium.

### 5.1 Toepassing van variantie-analyse op maandconcentraties

Het toetsen op verschillen in concentratie voor een bepaalde component tussen verschillende neerslagvangers vereist een variantie-analyse model met twee indelingen, namelijk naar maand en naar type vanger. De concentratie van de  $j$ -de vanger in de  $i$ -de maand zullen we aangeven als  $\underline{x}_{ij}$ . Het model voor de variantie-analyse ziet er nu als volgt uit:

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

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

Hierin is:

$\mu$  het algemeen gemiddelde.

$\underline{\alpha}_i$  de grootte van het maand-effect. Dit is in feite een stochastische term. Verondersteld wordt dat  $E(\underline{\alpha}_i) = 0$  en  $\text{var}(\underline{\alpha}_i) = \sigma_a^2$ .

$\beta_j$  de grootte van het neerslagvanger-effect.

$m$  het aantal maanden.

$n$  het aantal neerslagvangers.

$\underline{e}_{ij}$  een storingsterm met verwachting 0 en variantie  $\sigma_e^2$ .

Verondersteld wordt verder dat de verschillende stochastische variabelen  $\underline{\alpha}_i$  en  $\underline{e}_{ij}$  onderling onafhankelijk zijn. Voor het toetsen op verschillen tussen



neerslagvangers is het bovendien nog nodig dat de storingstermen  $e_{ij}$  normaal verdeeld zijn. Een toets op het al of niet nul zijn van de variantiecomponent  $\sigma_a^2$  is in deze studie buiten beschouwing gebleven.

Uit tabel 1 blijkt dat de verschillende neerslagvangers niet gedurende eenzelfde tijdvak operationeel waren. Dit heeft tot gevolg dat de variantie-analyse niet orthogonaal is. Bij een dergelijke variantie-analyse is een computer-programma nodig om schattingen voor de onbekende parameters  $\mu$ ,  $\beta_1, \dots, \beta_n$ ,  $\sigma_a$  en  $\sigma_e$  te verkrijgen. In dit onderzoek is gebruik gemaakt van het op het ECN aanwezige SPSS-MANOVA programma.

De resultaten van de variantie-analyse zijn samengevat in tabel 6. Bij de componenten H,  $\text{NH}_4$ , Na, K en Zn is er statistische evidentie voor verschillen tussen neerslagvangers. Met uitzondering van Na gaat het hier om onderlinge verschillen van meer dan 10%. Het is niet duidelijk waarom bij K en Zn de gemiddelde concentraties vrij sterk uiteenlopen; bij  $\text{NH}_4$  en H moet men denken aan omzettingen van  $\text{NH}_4$  in H door algen bij monsters die aan het licht zijn blootgesteld [4]. Voor  $\text{NH}_4$  is de gemiddelde concentratie het laagste bij de neerslagvanger 007, terwijl de hoogste gemiddelde waarden worden gevonden bij de vangers 211 en 221 waarin het monster tegen licht is afgeschermd. Bij de concentraties van H-ionen is de situatie precies omgekeerd. De som van de concentraties van H en  $\text{NH}_4$  is voor elke vanger ongeveer 180  $\mu\text{mol/l}$ . Hoewel de RIV-vanger 216 een veel hogere gemiddelde  $\text{NH}_4$ -concentratie heeft dan de KNMI-vanger 007 is deze nog altijd bijna 10  $\mu\text{mol/l}$  lager dan die van de KNMI-vangers 211 en 221 waarin het monster volledig tegen het licht is afgeschermd. Kennelijk is de bescherming tegen het licht bij deze neerslagvanger nog niet afdoende.

Bij sommige neerslagvangers met een lichte opvangfles wordt de omzetting van  $\text{NH}_4$  in H tegengegaan door dagelijks de monsters te verzamelen in een voorraadfles in de koelkast (neerslagvangers 217 en 218). Maar ook dan is de gemiddelde  $\text{NH}_4$  concentratie nog bijna 10  $\mu\text{mol/l}$  lager dan die bij neerslagvangers waarin het monster volledig tegen het licht is afgeschermd. Tussen de twee neerslagvangers 211 en 221 met een zwarte koker zijn de onderlinge verschillen in gemeten concentraties voor de meeste componenten gering. Bij neerslagvangers waarin het monster tegen het licht is afgeschermd heeft verkorting van de monsterduur kennelijk weinig invloed op de gemeten concentraties [4].

Tabel 6. Geschatte gemiddelde maandconcentraties ( $\hat{\mu} + \hat{\beta}_j$ ) van een zestal open vangers op basis van gegevens voor het tijdvak januari 1979 - maart 1982 (39 maanden).

No. neer- slagvanger	Afscherming monsterfles tegen licht	Monster- duur	Aantal maand- waarden	$\hat{\mu} + \hat{\beta}_j$ in $\mu\text{mol/l}$									
				H	NH <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
007	geen	maand	39	71	107	90	3,6	18,6	11,2	0,69	107	64	77
211	wel	maand	36	54	128	90	4,5	17,3	11,1	0,80	105	62	79
216	deels	maand	16	66	120	86	3,6	19,0	10,6	0,64	107	63	80
217	geen	(dag)	25	60	120	88	4,4	19,4	11,0	0,72	105	65	78
218	geen	(dag)	25	57	119	89	4,5	19,6	11,0	0,82	105	65	77
221	wel	week	25	51	129	93	5,2	20,8	11,6	0,77	109	65	80
Algemeen gemiddelde $\hat{\mu}$				60	120	89	4,3	19,1	11,1	0,74	106	64	78
Residuele standaardafwijking $\hat{\sigma}_e$				8	8	2	0,6	1,2	0,3	0,07	1	1	1
F-waarde				<u>14,2</u>	<u>11,2</u>	<u>3,7</u>	<u>13,9</u>	2,1	1,7	<u>3,1</u>	0,9	2,1	1,9

De toetsingsgrootheid F heeft onder de nulhypothese ( $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_6 = 0$ ) een F-verdeling met 5 vrijheidsgraden in de teller en 122 vrijheidsgraden in de noemer. Waarden die significant zijn bij een onbetrouwbaarheidsdrempel van 5% zijn onderstreept.

De omzetting van  $\text{NH}_4$  in  $\text{H}$  onder invloed van het licht is sterk aan het seizoen gebonden. Vergelijkt men de neerslagvangers 007 en 211 voor het zomerhalfjaar (april-september) dan blijkt dat de  $\text{NH}_4$ -concentratie in de vanger met de zwarte koker (211) gemiddeld ongeveer  $30 \mu\text{mol/l}$  meer bedraagt (dit is ongeveer 25%) dan die in de vanger waarin het monster aan het licht is blootgesteld (007). In het winterhalfjaar (oktober-maart) blijkt dit verschil gemiddeld slechts ongeveer  $10 \mu\text{mol/l}$  te zijn. Voor de  $\text{H}$ -ionen worden dezelfde verschillen in de gemiddelde concentraties gevonden, echter met tegengesteld teken.

### 5.2 Vergelijking tussen een KNMI-neerslagvanger en een RID-neerslagvanger

In tabel 2 zijn de verschillen in bemonsteringsprocedures bij de KNMI-neerslagvangers 217 en 218 enerzijds en de RID-neerslagvanger 220 anderzijds opgesomd. Daar bij de laatste neerslagvanger vrij veel dubieuze waarnemingen voorkomen (o.a. door het ontbreken van vogelafweer) was het niet mogelijk deze te betrekken bij de variantie-analyse in de vorige paragraaf. In deze paragraaf zullen we daarom de verschillen tussen de gemeten concentraties in de neerslagvangers 217 en 220 eens nader bekijken.

Bij de onderlinge vergelijking tussen de twee neerslagvangers zijn de volgende analyses buiten beschouwing gelaten:

- (i) Analyses die betrekking hebben op een tijdvak waarin een vogeltreffer gemeld werd in neerslagvanger 220. Bij de neerslagvanger 217 zijn geen vogeltreffers geconstateerd, zie tabel 3.
- (ii) Analyses die betrekking hebben op een tijdvak waarover de gemeten  $\text{PO}_4$ -concentraties in de neerslagvanger 220 meer dan een factor 10 afweek van die van de neerslagvangers 217 en 218, daar een dergelijke grote afwijking wijst op invloed van vogels [7]. Bij de neerslagvanger 217 komen geen dubieuze hoge waarden voor de  $\text{PO}_4$  concentratie voor.
- (iii) De analyses van de monsters van de eerste helft van oktober 1981 omdat het monster van de neerslagvanger 220 niet op het gehele tijdvak betrekking had.

Er bleven 27 paren analysewaarden over waarop de onderlinge vergelijking tussen de twee neerslagvangers kon worden gebaseerd. De analysewaarden hebben meestal betrekking op een veertiendaagse periode. Soms moest echter van een maandwaarde worden uitgegaan omdat niet in alle veertiendaagse perioden voldoende neerslag gevallen was.

Op de paarsgewijze verschillen werd zowel een t-toets uitgevoerd als een tekentoets, zie tabel 7. De tekentoets werd naast de t-toets uitgevoerd omdat voor een aantal componenten de normaliteitsaannname die aan de t-toets ten grondslag ligt zeer dubieus is. Uit de tabel blijkt dat er voor de componenten Na, K en  $\text{NO}_3$  statistische evidentie is voor verschillen tussen de twee neerslagvangers. Bij Na gaat het echter om een klein effect van gemiddeld 2 à 3%. De K-concentratie van de vanger 220 is relatief hoog. Voor deze component is het verschil in gemiddelde concentratie tussen de vangers 220 en 217 ongeveer even groot als dat tussen de vangers 221 en 217 in tabel 6. Het is echter niet duidelijk waarom de gemeten K-concentraties verschillen. Ook is er geen goede verklaring voor de hogere  $\text{NO}_3$ -concentraties in neerslagvanger 220. De geschatte standaardafwijkingen van de verschillen  $\hat{\sigma}_v$  zijn meestal vrij groot. Opmerkelijk is dat deze voor een aantal componenten (Na, Mg, Zn, Cl,  $\text{NO}_3$  en  $\text{SO}_4$ ) zelfs meer dan een factor 5 verschilt van de geschatte residuele standaardafwijking  $\hat{\sigma}_e$  in tabel 6.

Tabel 7. Toets op verschil in gemeten concentraties tussen de neerslagvangers 220 (RID) en 217 (KNMI) op basis van 27 analysewaarden van elke vanger in het tijdvak februari 1980 - maart 1982.

		Concentraties in $\mu\text{mol/l}$									
		H	NH <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
<u>Gemiddelden</u>											
Neerslagvanger	220	46	103	104	4,7	12,8	11,9	0,60	129	51	63
	217	45	103	107	3,9	13,1	12,3	0,49	129	47	65
<u>Verschillen</u>											
Gemiddelde $\bar{v}$		1	-1	-3	0,7	-0,3	-0,4	0,12	0	4	-2
St. afw. $\hat{\sigma}_v$		20	20	13	1,5	0,3	1,6	0,49	15	10	6
t-waarde		0,3	-0,2	-1,0	<u>2,4</u>	-0,3	-1,2	1,2	0,0	<u>2,1</u>	-1,4
<u>Tekentoets</u>											
n <sub>+</sub>		14	11	<u>6</u>	<u>22</u>	9	7	10	12	<u>18</u>	10
n <sub>-</sub>		12	14	<u>19</u>	<u>5</u>	12	14	8	14	<u>8</u>	15
n <sub>0</sub>		1	2	2	0	6	6	9	1	1	2

Bij de tekentoets geeft n<sub>+</sub> het aantal positieve verschillen aan, n<sub>-</sub> het aantal negatieve verschillen en n<sub>0</sub> het aantal verschillen gelijk aan nul. Realisaties van toetsingsgrootheden die significant zijn bij een betrouwbaarheidsdrempel van 5% zijn onderstreept.

## 6. Vergelijking tussen gemeten concentraties in verschillende typen natte vangers

Het model voor de variantie-analyse in het vorige hoofdstuk kan ook gebruikt worden om verschillen tussen gemeten concentraties in natte vangers te toetsen. Voor de neerslagvangers 251 (Parelcometer), 253 (Zweedse vanger) en 259 (RIV-vanger) zijn de resultaten van de variantie-analyse samengevat in tabel 8. Uit de tabel blijkt dat er significante verschillen tussen neerslagvangers zijn voor de componenten H, Mg en Cl. In al deze gevallen gaat het om verschillen in het gemiddelde van meer dan 10%. Opvallend is vooral de hoge H-ionen concentratie van de Parelcometer. Dit gaat samen met een relatief lage concentratie voor de  $\text{NH}_4$ -ionen, zodat we bij deze neerslagvanger moeten denken aan omzettingen onder invloed van het licht.

In tabel 8 valt tevens op dat, met uitzondering van  $\text{NH}_4$ , de gemiddelde concentraties van de Zweedse neerslagvanger 253 lager zijn dan die van de RIV-neerslagvanger 259. Dat dit voor  $\text{NH}_4$  niet opgaat is vermoedelijk weer het gevolg van omzettingen van dit ion onder invloed van het licht in de monsters van de RIV-vanger 259 (bij de open RIV-vanger 216 waren er immers ook al aanwijzingen voor omzettingen van  $\text{NH}_4$ , zie par. 5.1). Op het verschil tussen deze twee natte neerslagvangers zullen we in het volgende hoofdstuk nader ingaan.

Aan het slot van dit hoofdstuk wijzen we nog op de verschillen in de grootte van de geschatte residuele standaardafwijkingen  $\hat{\sigma}_e$  in de tabellen 6 en 8. Voor de meeste componenten is de residuele standaardafwijking bij de natte vangers hoger dan die bij de open vangers. Bij de componenten Na, Ca, Mg, Cl en  $\text{SO}_4$  is het verschil zelfs een factor twee of meer. Deze hogere waarden voor de standaardafwijking van de storingsterm bij natte vangers moet men waarschijnlijk toeschrijven aan een extra foutenbron tengevolge van het openen en sluiten van het deksel. Doordat  $\hat{\sigma}_e$  hoog is komt het voor dat er soms vrij grote verschillen tussen de gemiddelde concentraties zijn, zonder dat de kritieke waarde van de toetsingsgrootte F overschreden wordt (bij K, Ca en Zn).

Tabel 8. Geschatte gemiddelde maandconcentraties ( $\hat{\mu} + \hat{\beta}_j$ ) van een drietal natte vangers op basis van gegevens voor het tijdvak juli 1979 - maart 1982 (33 maanden).

No. neer- slagvanger	Afscherming monsterfles tegen licht	Monster- duur	Aantal maand- waarden	$\hat{\mu} + \hat{\beta}_j$ in $\mu\text{mol/l}$									
				H	NH <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
251	deels	maand	31	73	81	76	3,3	10,6	8,4	0,54	98	52	62
253	wel	week	14	48	97	77	2,9	7,6	7,9	0,35	91	50	57
259	deels	maand	16	57	94	83	4,1	13,5	9,4	0,50	104	52	63
Algemeen gemiddelde $\hat{\mu}$				59	90	79	3,4	10,5	8,6	0,46	98	52	60
Residuele standaardafwijking $\hat{\sigma}_e$				13	9	4	0,6	3,0	0,8	0,10	7	1	3
F-waarde				<u>3,7</u>	1,5	3,2	2,0	2,8	<u>6,0</u>	1,9	<u>4,5</u>	1,1	2,6

De toetsingsgrootheid F heeft onder de nulhypothese ( $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0$ ) een F-verdeling met 2 vrijheidsgraden in de teller en 26 vrijheidsgraden in de noemer. Waarden die significant zijn bij een onbetrouwbaarheidsdrempel van 5% zijn onderstreept.

## 7. Verschillen in gemeten concentraties tussen open en natte vanggers

Het monster van een open neerslagvanger bestaat niet alleen uit chemische stoffen uit het regenwater (natte depositie), maar ook uit chemische bestanddelen die tijdens droog weer in de neerslagvanger zijn opgevangen voor zover deze door de neerslag worden opgelost (droge depositie). Men mag daarom verwachten dat bij open vanggers in het algemeen hogere concentraties worden gevonden dan bij natte vanggers waarbij het monster alleen uit de natte depositie bestaat. In dit hoofdstuk zal nader worden ingegaan op de grootte van de verschillen. Bestudeerd zullen worden de volgende drie combinaties van open en natte vanggers:

- (i) De open en natte ECN-vanggers 212 t/m 215 en 255 t/m 258.
- (ii) De open en natte RIV-vanggers 216 en 259.
- (iii) De open KNMI-vanger 221 en de natte Zweedse vanggers 253 en 254.

In de eerste twee gevallen zijn de open en natte vanggers van hetzelfde type. In het derde geval was er echter geen open regenvanger die geheel identiek was aan de natte Zweedse vanggers. De KNMI-vanger 221 is de open vanger die het meeste overeenkomst met deze natte vanggers vertoont (zwarte koker en weekbemonstering).

Tijdens de meetperiode werd geconstateerd dat bij de natte ECN-vanggers het deksel in droge perioden niet altijd goed gesloten was. Bovendien komen bij deze neerslagvanggers vrij veel uitschieters voor. Het is daarom niet mogelijk om bij de onderlinge vergelijking tussen natte en open vanggers gebruik te maken van statistische technieken waaraan een veronderstelling van normaal verdeelde storingstermen met gelijke variantie ten grondslag ligt. De volgende methode is echter bestand tegen uitschieters.

Per maand werden zowel voor de natte als de open ECN-vanggers de mediaanwaarden van de concentraties van de verschillende componenten bepaald. Alleen die neerslagvanggers werden in beschouwing genomen die gedurende de hele maand operationeel waren. De maandconcentraties van een bepaalde neerslagvanger werden verkregen door de gemeten concentraties in de betreffende maand te wegen met de bijbehorende hoeveelheid neerslag (zie [2]).

Daar de ECN-vanggers gedurende 16 maanden operationeel waren, krijgen we dus 16 mediaanwaarden voor zowel de open als de natte vanggers. Op de paarsgewijze verschillen van mediaanwaarden werd een tekentoets toegepast.

Bij de andere combinaties van open en natte vanggers werd een tekentoets



toegepast op de paarsgewijze verschillen van de maandconcentraties. Steeds werd ééNZijdig getoetst (namelijk op positief verschil tussen de concentraties in de open en de natte vanger).

De resultaten van de onderlinge vergelijking tussen open en natte vangers zijn samengevat in tabel 9. Met uitzondering van de H-ionen is er sterke statistische evidentie voor hogere concentraties bij de open vangers. Dat dit niet optreedt bij de H-ionen wijst op een neutraliserende werking van de droge depositie [9]. Bij de combinaties A en C in tabel 9 is er zelfs statistische evidentie voor een hogere H-ionen concentratie bij de natte vangers.

Bij de beoordeling van de verschillen in gemeten concentraties maakt het uit of men van het gemiddelde verschil uitgaat of van de mediaanwaarde. Uit tabel 9 (Combinaties B en C) blijkt dat voor de meeste componenten het gemiddelde hoger is dan de mediaan, wat op positieve scheefheid wijst van de kansverdeling van de verschillen. Dit is met name het geval bij de componenten Ca en  $\text{NO}_3$ . De scheefheid van de verdeling is het gevolg van het feit dat in extreem droge maanden (mei 1980) de verschillen in gemeten concentraties tussen open en natte vangers zeer groot kunnen zijn. In zulke droge maanden worden zeer hoge concentraties gemeten die bij open vangers voor een belangrijk deel moeten worden toegeschreven aan de droge depositie.

De grootte van de verschillen in gemeten concentraties tussen open en natte vangers hangt sterk af van het type neerslagvanger waarop men de onderlinge vergelijking betreft. Voor de beschouwde combinaties van open en natte vangers zijn in tabel 10 de procentuele verschillen gegeven voor een tiental componenten. De percentages in deze tabel geven in principe het aandeel van de droge depositie aan in de gemeten concentraties van de open vangers. In de tabel wordt onderscheid gemaakt tussen een procentueel verschil op basis van gemiddelden en een procentueel verschil op basis van medianen. Daar we soms te maken hebben met zeer scheve kansverdelingen kunnen deze getallen soms sterk uiteenlopen (bijv. bij Ca).

Uit tabel 10 blijkt dat voor veel componenten de kleinste verschillen worden gevonden bij de ECN-vangers (combinatie A). Dit moet men waarschijnlijk toeschrijven aan het feit dat de opvangtrechters van de natte vangers tijdens droge perioden niet goed afgesloten waren, waardoor in deze vangers ook droge depositie werd meegeten.

Tabel 9. Vergelijking tussen open en natte neerslagvangers op basis van maandconcentraties.

A. ECN-vangers 212 t/m 215 en 255 t/m 258

Tijdvak augustus 1979 - november 1980 (16 maanden)

		Concentraties in $\mu\text{mol/l}$										
		H	NH <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	Zn	F	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
<u>Mediaanwaarden</u>												
	Open neerslagvangers (212 t/m 215)	49	99	78	4,0	15,4	10,8	0,55	2,8	97	50	65
	Natte neerslagvangers (255 t/m 258)	57	84	67	3,4	11,9	9,4	0,50	2,4	89	46	60
	Paarsgewijze verschillen	-3	8	11	0,5	3,0	1,0	0,05	0,5	7	3	8
<u>Tekentoets</u>												
n <sub>+</sub>		2	12	16	14	14	15	11	16	14	15	15
n <sub>-</sub>		13	4	0	2	2	1	2	0	2	1	1
n <sub>0</sub>		1	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0



Tabel 9. (vervolg)

C. KNMI-vanger 221 en Zweedse vangers 253, 254

Tijdvak maart 1980 - maart 1982 (21 maanden; 4 maanden ontbreken)

		Concentraties in $\mu\text{mol/l}$										
		H	NH <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	Zn	F	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
<u>Gemiddelden</u>												
	Open neerslagvangers (221)	45	132	98	5,6	23,6	12,5	0,68	3,4	116	71	81
	Natte neerslagvangers (253, 254)	54	101	76	4,0	10,4	8,5	0,46	2,2	96	56	60
<u>Verschiil <math>\bar{v}</math></u>												
		-9	31	23	1,6	13,2	4,0	0,22	1,2	20	15	21
<u>Mediaan verschillen</u>												
		-4	19	21	1,1	5,0	3,0	0,20	0,7	15	8	17
<u>Tekentoets</u>												
	n <sub>+</sub>	4	21	20	19	21	19	17	17	19	21	21
	n <sub>-</sub>	17	0	1	2	0	1	4	3	1	0	0
	n <sub>0</sub>	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0

Bij de tekentoets geeft n<sub>+</sub> het aantal positieve verschillen aan, n<sub>-</sub> het aantal negatieve verschillen en n<sub>0</sub> het aantal verschillen gelijk aan nul. Getoetst wordt op positieve verschillen. Realisaties van n<sub>+</sub> die significant zijn bij een onbetrouwbaarheidsdrempel van 5% zijn onderstreept.

Tabel 10. Verschil in gemiddelde maandconcentraties (of mediaanwaarden) tussen open en natte vangers als percentage van de gemiddelde maandconcentratie (of mediaanwaarde) van de open vanger voor de neerslagvangercombinaties A, B en C in tabel 9.

Component	Medianen			Gemiddelden	
	A	B	C	B	C
NH <sub>4</sub>	8	32	18	24	23
Na	14	10	24	10	23
K	13	0	25	2	29
Ca	19	20	31	27	56
Mg	9	13	26	16	32
Zn	9	20	40	19	32
F	18	27	29	29	35
Cl	7	11	15	9	17
NO <sub>3</sub>	6	11	14	17	21
SO <sub>4</sub>	12	21	25	21	26

De grootste verschillen treft men vrijwel altijd aan bij de vergelijking tussen de KNMI open vanger en de Zweedse natte vangers (combinatie C). Voor de meeste componenten liggen hier de verschillen in de orde van 15 tot 40%. De relatief grote verschillen bij deze combinatie moeten voor een belangrijk deel worden toegeschreven aan de relatief lage concentraties in de Zweedse vangers (zie hfst. 6). Het is echter mogelijk dat deze lage waarden het beste overeenstemmen met de werkelijkheid. De Zweedse vangers hadden namelijk het voordeel dat de binnenkant van het deksel niet bevuild kon worden tijdens regen of sneeuwval. Bij natte vangers van het ECN en het RIV kon dit wel gebeuren waardoor mogelijk de gemeten concentraties enigszins aan de hoge kant zijn.

De gemiddelde neerslaghoeveelheden in de verschillende typen neerslagvangers lopen slechts ongeveer 5% uiteen. Verder is tijdens de meetperiode gebleken dat de deksels van de natte vangers zich vrijwel gelijktijdig openen. Verschillen in de natte depositie spelen derhalve een onderschikte rol bij de gevonden verschillen tussen de neerslagvangercombinaties A, B en C.

Men dient te bedenken dat de droge depositie die met behulp van een open vanger wordt gemeten slechts een klein gedeelte is van de werkelijke droge depositie op de grond. Thans wordt aangenomen dat de totale droge depositie ruim een factor twee maal zo groot is als de totale natte depositie [4].

### 8. Vergelijking tussen gemeten concentraties bij verschillende laboratoria

In hoofdstuk 3 werd reeds aangegeven dat bij een aantal neerslagvangers de monsters door verschillende laboratoria werden geanalyseerd. Evenals bij een vergelijking tussen neerslagvangers kan bij het vergelijken tussen laboratoria gebruik worden gemaakt van technieken uit de variantie-analyse. Indien we de meetresultaten van verschillende laboratoria voor een bepaalde neerslagvanger beschouwen dan is een geschikt model voor de variantie-analyse:

$$\underline{x}_{ij} = \mu + \underline{\alpha}_i + \gamma_j + \underline{e}_{ij}, \quad i=1, \dots, m; \quad j=1, \dots, n$$

met 
$$\sum_{j=1}^n \gamma_j = 0 .$$

Hierin is:

$\underline{x}_{ij}$  de gemeten concentratie in de  $i$ -de analyseperiode door het  $j$ -de laboratorium.

$\mu$  het algemeen gemiddelde.

$\underline{\alpha}_i$  een stochastisch effect dat het variëren van de concentraties in het regenwater in de verschillende analyseperioden beschrijft.

$\gamma_j$  de grootte van het laboratorium-effect.

$m$  het aantal analyseperioden.

$n$  het aantal laboratoria.

$\underline{e}_{ij}$  een storingsterm.

Ten aanzien van de stochastische variabelen  $\underline{\alpha}_i$  en  $\underline{e}_{ij}$  worden dezelfde veronderstellingen gemaakt als bij de onderlinge vergelijking van verschillende typen neerslagvangers (zie par. 5.1). De variantie-analyse is ook hier niet-orthogonaal vanwege ontbrekende waarnemingen. Deze ontbrekende waarnemingen zijn een gevolg van het feit dat niet elk monster door alle laboratoria geanalyseerd kon worden of doordat sommige meetwaarden als uitschieter geschrapt waren (zie hoofdstuk 4).

Voor een drietal neerslagvangers, waarvan de regenwater monsters zowel door het RIV, het RID als het ECN werden geanalyseerd, zijn de resultaten van de variantie-analyse gegeven in tabel 11. Bij een aantal componenten is er sterke statistische evidentie voor verschillen tussen laboratoria. De grootte van de

Tabel 11. Geschatte gemiddelde concentraties ( $\hat{\mu} + \hat{\gamma}_j$ ) voor de laboratoria van het RIV, RID en ECN.

A. Open vanger 007

Tijdvak november 1979 - juni 1981

Laboratorium	Aantal analyses	$\hat{\mu} + \hat{\gamma}_j$ in $\mu\text{mol/l}$									
		H	NH <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
RIV	26	69	92	90	3,4	16,2	11,1	0,67	107	58	72
RID	22	60	84	91	3,5	19,9	11,0	0,73	84	55	75
ECN	26	73	80	89	3,5	17,9	11,1	0,70	105	53	73
<hr/>											
Algemeen gemiddelde $\hat{\mu}$		67	85	90	3,5	18,0	11,1	0,70	98	55	73
Residuele st. afw. $\hat{\sigma}_e$		7	6	1	0,04	1,8	0,04	0,03	13	2	2
F-waarde		<u>13,3</u>	<u>10,6</u>	0,5	0,0	2,3	0,0	0,1	<u>7,7</u>	2,3	0,9



Tabel 11. (vervolg)

B. Open vanger 211

Tijdvak juli 1981 - maart 1982

Laboratorium	Aantal analyses	$\hat{\mu} + \hat{\gamma}_j$ in $\mu\text{mol/l}$										
		H	NH <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cl	NO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
RIV	9	46	144	102	4,2	14,3	11,9	0,58	123	56	83	
RID	8	47	134	98	4,0	16,7	11,3	0,44	89	51	96	
ECN	8	43	143	100	4,7	16,7	12,8	0,61	114	42	93	
Algemeen gemiddelde $\hat{\mu}$		46	140	100	4,3	15,9	12,0	0,54	109	50	91	
Residuele st. afw. $\hat{\sigma}_e$		2	6	2	0,4	1,4	0,7	0,09	18	7	7	
F-waarde		0,5	1,5	1,4	<u>4,7</u>	1,7	<u>4,0</u>	2,3	<u>4,0</u>	3,7	1,2	

Tabel 11. (vervolg)

C. Open vanger 220

Tijdvak februari 1980 - maart 1982

Laboratorium	Aantal analyses	$\hat{\mu} + \hat{\gamma}_j$ in $\mu\text{mol/l}$									
		H	NH <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
RIV	35	62	113	98	5,1	14,8	11,5	0,64	121	74	68
RID	33	45	118	94	4,7	14,6	11,1	0,49	112	68	65
ECN	22	65	117	98	5,4	14,2	12,6	0,55	119	69	69
<hr/>											
Algemeen gemiddelde $\hat{\mu}$		57	116	97	5,1	14,5	11,7	0,56	117	70	67
Residuele st. afw. $\hat{\sigma}_e$		11	3	2	0,4	0,3	0,8	0,08	5	3	2
F-waarde		<u>11,0</u>	<u>3,5</u>	<u>3,9</u>	<u>9,9</u>	<u>0,5</u>	<u>10,5</u>	<u>1,9</u>	<u>1,7</u>	<u>6,8</u>	<u>1,9</u>

De toetsingsgroottheid F dient om verschillen tussen laboratoria te toetsen.

Onder de nulhypothese ( $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 0$ ) heeft deze toetsingsgroottheid een

F-verdeling met 2 vrijheidsgraden in de teller en 46 (geval A), 19 (geval B),

resp. 53 (geval C) vrijheidsgraden in de noemer.

verschillen tussen de laboratoria is enigszins afhankelijk van het type neerslagvanger.

Bij de componenten H en Cl zijn de verschillen tussen de laboratoria het gevolg van relatief lage concentraties van de metingen in het RID-laboratorium. Het verschil in Cl concentraties wordt vermoedelijk veroorzaakt door een afwijkende analysemethode bij het RID. In tegenstelling tot de twee andere laboratoria worden de H-ionen concentraties in het RID laboratorium niet rechtstreeks gemeten, maar berekend uit de pH. Dat dit in het algemeen tot een lagere H-ionen concentratie leidt blijkt ook uit het volgende verband tussen de gemeten H-ionen concentratie  $c_g$  en de uit de pH berekende H-ionen concentratie  $c_{pH}$  voor maand-monsters van de neerslagvangers 007 en 211:

$$c_{pH} = 0,81 c_g + 1,5 \quad (\mu\text{mol/l})$$

Deze relatie is gebaseerd op metingen in het RIV-laboratorium van 73 paren maandmonsters in het tijdvak april 1979 t/m september 1982. Indien  $c_g = 70 \mu\text{mol/l}$  dan wordt voor  $c_{pH}$  een waarde van  $58 \mu\text{mol/l}$  gevonden. Dit is in redelijke overeenstemming met de verschillen tussen het RID-laboratorium en de twee andere laboratoria voor neerslagvanger 007 in tabel 11.

Voor  $\text{NH}_4$  treft men de grootste verschillen tussen de laboratoria aan bij neerslagvanger 007. In tegenstelling tot de neerslagvangers 211 en 220 is bij deze neerslagvanger het regenwatermonster in het veld niet tegen het licht afgeschermd. In par. 5.1 werd aangetoond dat juist bij dit soort vangers  $\text{NH}_4$  in H wordt omgezet. Er zijn aanwijzingen dat dergelijke omzettingen gewoon doorgaan tijdens het transport naar het laboratorium, zie tabel 12. De hoogste  $\text{NH}_4$ -concentraties voor neerslagvanger 007 worden gevonden bij het RIV laboratorium dat de distributie van het monster verzorgde (zie ook tabel 4).

Voor K en Mg zijn de gemeten concentraties in het ECN-laboratorium relatief hoog bij de neerslagvangers 211 en 220, terwijl voor  $\text{NO}_3$  relatief hoge concentraties worden gevonden in het RIV-laboratorium. Het betreft hier verschillen in de orde van 5 tot 10% van het algemeen gemiddelde.

Tabel 12. Gemeten concentraties van H-ionen en  $\text{NH}_4$ -ionen door twee verschillende laboratoria in enkele regenwatermonsters van neerslagvanger 007.

Datum bemonstering	Monster- duur (dagen)	Neerslag hoeveelheid (mm)	Labora- torium	Concentraties in $\mu\text{mol/l}$		
				H	$\text{NH}_4$	H + $\text{NH}_4$
30 sept. 1980	29	41	RIV	82	81	163
			ECN	105	58	163
31 mrt. 1981	14	21	RIV	24	108	132
			ECN	53	88	141

Voor de laboratoria van het ECN en het RIV is nog een nadere vergelijking mogelijk op basis van de regenwatermonsters van de neerslagvangers 217 en 218. Deze vergelijking wordt gegeven in tabel 13. Hoewel er voor een groot aantal componenten statistische evidentie is voor verschillen tussen de laboratoria, bedragen de verschillen niet meer dan 5%. Een uitzondering hierop vormt  $\text{NO}_3$  waarvoor de gemeten concentraties in het RIV-laboratorium gemiddeld ruim 10% hoger zijn dan die in het ECN-laboratorium. Ook nu zijn bij het ECN-laboratorium de Mg-concentraties relatief hoog en worden de hoogste  $\text{NH}_4$ -concentraties gevonden bij het RIV-laboratorium dat vrijwel alle monsters van deze neerslagvangers distribueerde (zie tabel 4).

Tabel 13. Geschatte gemiddelde concentraties ( $\hat{\mu} + \hat{\gamma}_j$ ) in regenwatermonsters van de neerslagvangers 217 en 218 voor de laboratoria van het RIV en het ECN (85 monsters).

Laboratorium	Aantal analyses	$\hat{\mu} + \hat{\gamma}_j$ in $\mu\text{mol/l}$									
		H	NH <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
RIV	85	56	114	103	4,7	20,1	12,6	0,73	122	67	75
ECN	84	57	109	107	4,6	20,9	13,3	0,77	126	60	79
<hr/>											
Algemeen gemiddelde $\hat{\mu}$		56	112	105	4,7	20,5	12,9	0,75	124	63	77
Residuele st. afw. $\hat{\sigma}_e$		1	4	3	0,1	0,5	0,5	0,03	3	5	3
t-waarde		-0,9	<u>3,5</u>	<u>-3,0</u>	1,2	-1,6	<u>-7,3</u>	-1,7	<u>-2,3</u>	<u>5,4</u>	<u>-5,8</u>

De toetsingsgrootheid  $t$  heeft onder de nulhypothese ( $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ ) een  $t$ -verdeling met 83 vrijheidsgraden. Waarden die significant zijn bij een onbetrouwbaarheidsdrempel van 5% zijn onderstreept.

## 9. Conclusies

Onderzoek naar de chemische samenstelling van de neerslag vereist een kritische houding ten aanzien van de monstermethode. Het niet afschermen van monsterflessen tegen het licht bevordert chemische omzettingen, met een afname van  $\text{NH}_4$ -ionen en een toename van H-ionen. Bij een monsterduur van een maand zijn de  $\text{NH}_4$ -concentraties in een lichtgevoelige vanger gemiddeld bijna 20% lager dan die in een vanger waarin de monsterfles door middel van een zwarte koker volledig tegen het licht is afgeschermd. Deze verschillen zijn het grootste in het zomerhalfjaar en het kleinste in het winterhalfjaar. Behalve bij H en  $\text{NH}_4$  leidt het al of niet afschermen van de monsters tegen het licht tot grote verschillen in K-concentraties.

Omzettingen in het veld bij lichtgevoelige vangers kan men tegengaan door de monsterduur te verkorten. Bij vangers waarin de monsterfles tegen het licht was afgeschermd bleken er nauwelijks verschillen in gemeten concentraties te zijn tussen weekbemonstering en maanbemonstering.

Bij de neerslagvanger van het RID kwamen veel verdachte waarden voor. Dit is o.a. het gevolg van het ontbreken van een vogelafweer. Laat men verdachte neerslagmonsters buiten beschouwing dan wijken de gemiddelde waarden van de gemeten concentraties weinig af van die van een KNMI-vanger. De grootste verschillen werden aangetroffen bij K en  $\text{NO}_3$  waarvoor de gemeten concentraties in de RID-vanger relatief hoog zijn.

Gemeten concentraties in verschillende typen natte vangers lopen bij een aantal componenten sterk uiteen. Zo is de gemiddelde H-ionen concentratie bij de Parelcometer een factor 1,5 maal zo groot als die bij andere natte vangers. De natte vanger van het RIV geeft voor nagenoeg alle componenten hogere concentraties dan de Zweedse natte vangers.

Voor de meeste componenten zijn de concentraties in open vangers gemiddeld 10 tot 40% hoger dan die in natte vangers. Een uitzondering hierop vormt het H-ion waarvoor de concentraties in de natte vangers meestal zelfs iets hoger zijn dan in de open vangers.

Tussen de open KNMI-vanger met zwarte koker en de Zweedse natte vangers zijn de verschillen in gemeten concentraties vrijwel altijd hoger dan bij andere combinaties van open en natte vangers. Dit wordt hoofdzakelijk veroorzaakt

door de relatief lage concentraties in de Zweedse natte vangers. Vermoedelijk komen de meetwaarden van deze vanger het beste met de werkelijkheid overeen doordat in tegenstelling tot andere natte vangers vervuiling van de opvangtrechter vrijwel onmogelijk is.

Analyses van eenzelfde regenwatermonster door verschillende laboratoria leveren niet altijd hetzelfde resultaat op. Voor bepaalde componenten zijn er tussen laboratoria systematische verschillen in gemeten concentraties van gemiddeld ruim 10%. Bij het RID-laboratorium zijn de gemeten Cl-concentraties relatief laag. Daarnaast is de H-ionen concentratie bij dit laboratorium te laag, wat moet worden toegeschreven aan het feit dat deze uit de pH wordt berekend. Bij het RIV-laboratorium zijn de NO<sub>3</sub>-concentraties relatief hoog, terwijl het ECN-laboratorium te hoge Mg-concentraties meet (en soms ook te hoge K-concentraties). Verschillen tussen laboratoria bij NH<sub>4</sub> zijn vermoedelijk het gevolg van omzettingen tijdens het transport.

#### Dankbetuiging

De heren Dr.Ir. M.A.J. van Montfort (Landbouwhogeschool), Dr. H.F.R. Reijnders (RIVM), Dr. J. Slanina (ECN) en W.L. Zijp (ECN) wordt dank gebracht voor het kritisch doorlezen van het manuscript. De heer W. Schipper (KNMI) nam een groot deel van het veldwerk voor zijn rekening, waarvoor wij hem zeer erkentelijk zijn. Daarnaast zijn wij dank verschuldigd aan de heer A. Denkema (KNMI) voor een aantal berekeningen op statistisch gebied.

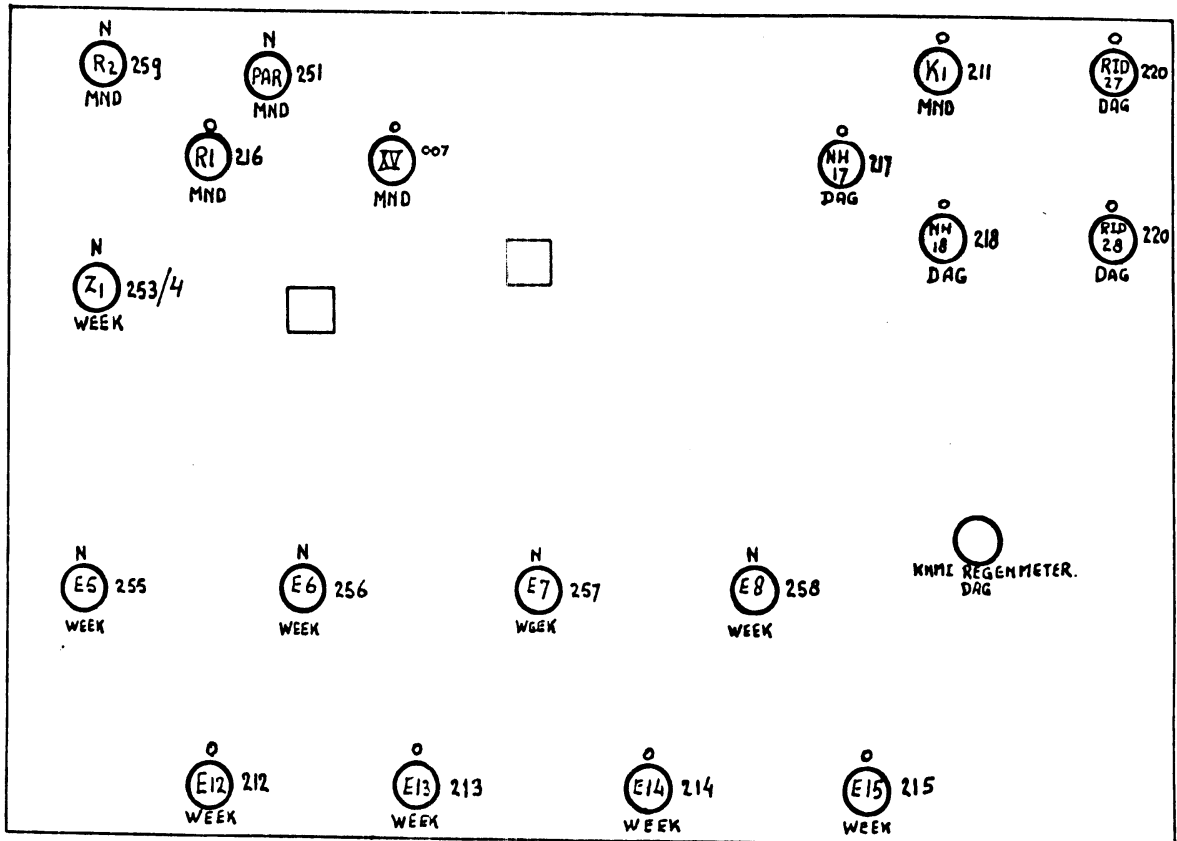
Literatuur

1. T.B. Ridder (1980).  
Chemie van de neerslag. Vergelijking van meetresultaten van maandmonsters van eenzelfde meetveld.  
KNMI, Verslagen V-348.
2. KNMI/RIV (1983).  
Chemical composition of precipitation over the Netherlands.  
Annual Report 1982, Joint KNMI/RIV project. KNMI De Bilt, publicatienummer 156-5.
3. J. Slanina, J.J. Möls, J.H. Baard, H.A. van der Sloot, J.J. van Raaphorst and W. Asman (1979).  
Collection and analysis of rainwater, experimental problems and interpretation of results.  
Intern. J. Environ. Anal. Chem., 7, 161-176.
4. T.B. Ridder (1984).  
5 jaar metingen van de samenstelling van de neerslag.  
In: Proceedings Symposium Zure Regen: oorzaken, effecten en beleid, 's-Hertogenbosch/ed. E.H. Adema en J. van Ham.  
Pudoc Wageningen, p. 55-58.
5. T.B. Ridder, F.J.J. Brinkmann and H.F.R. Reijnders (1981).  
Chemical composition of the precipitation over the Netherlands.  
In: Proceedings of an International Symposium on Quality of Groundwater, Noordwijkerhout / ed. W. van Duyvenbooden, P. Glasbergen and H. van Lelyveld.  
Studies in Environmental Sciences, p. 175-180.
6. R. Klomp en W.H. Willemsen (1976).  
Een meetnet m.b.t. de regenkwaliteit.  
RID-Rapport 76-9.



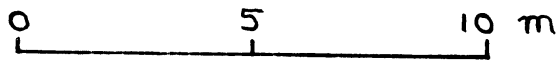
7. W.A.H. Asman, T.B. Ridder, H.F.R. Reijnders and J. Slanina (1982).  
Influence and prevention of bird droppings in precipitation chemistry experiments.  
Water, Air, Soil Pollution, 17, 415-420.
  
8. L. Backlin, R. Söderlund and L. Granat (1978).  
An improved precipitation collector system for subsequent chemical analysis. Report atmospheric chemistry, no.AC 38.  
University of Stockholm, International Meteorological Institute.
  
9. T.B. Ridder and A.J. Frantzen (1982).  
Acid precipitation over the Netherlands.  
In: Proceedings CEC Workshop Acid Deposition, Berlin/ed. S. Beilke and A.J. Elshout.  
D.Reidel, Dordrecht, 123-128.

Bijlage 1 Plattegrond meetveld KNMI, De Bilt



O = OPEN  
N = NAT

12/8 /80



Bijlage 2 Het effect van de monsterduur op het onderscheidingsvermogen van statistische toetsen

Bij het vergelijken tussen neerslagvangers wordt de nulhypothese (er zijn geen verschillen tussen vangers) getoetst tegen een alternatieve hypothese (er zijn verschillen, òf de gemeten concentraties in neerslagvanger A zijn hoger dan die in neerslagvanger B). Een proef dient zodanig opgezet te zijn dat bij een geschikte toetsingsprocedure relevante verschillen tussen vangers aanleiding geven tot het verwerpen van de nulhypothese ten gunste van de alternatieve hypothese.

Om te kijken in hoeverre men in staat is verschillen te ontdekken maakt men in de wiskundige statistiek gebruik van het begrip onderscheidingsvermogen. Dit is de kans dat de nulhypothese verworpen wordt in de situatie dat de alternatieve hypothese geldig is. Behalve door de gemiddelde grootte van de verschillen wordt het onderscheidingsvermogen mede bepaald door een spreidingsmaat (bijv. standaardafwijking) en door de lengte van de meetreeksen.

Als voorbeeld beschouwen we de toepassing van Student's t-toets bij paarsgewijze verschillen  $v$  van twee neerslagvangers. Mits het aantal waarnemingen  $n$  niet te klein is (bijv.  $n > 10$ ), hangt het onderscheidingsvermogen hoofdzakelijk af van de volgende parameter:

$$\tau = \frac{\mu_v \sqrt{n}}{\sigma_v}$$

Hierin staan  $\mu_v$  en  $\sigma_v$  voor resp. de verwachtingswaarde ("gemiddelde") en de standaardafwijking van de verschillen  $v$ . Het onderscheidingsvermogen is groot bij hoge waarden van  $|\tau|$ . Men kan dus het onderscheidingsvermogen vergroten door  $n$  te verhogen bij gelijkblijvende  $\mu_v$  en  $\sigma_v$ . Om dit te bereiken moet men de vergelijkingsperiode verlengen bij gelijkblijvende monsterduur. Vergroot men echter  $n$  door in een vaste vergelijkingsperiode de monsterduur te verkleinen dan veranderen meestal ook  $\mu_v$  en  $\sigma_v$  en wel zodanig dat  $\tau$  nauwelijks verandert.

Stel nu dat we de vergelijking tussen neerslagvangers gebaseerd wordt op gemeten deposities. Brengt men de monsterduur terug van  $d$  naar een  $\frac{1}{2} d$  dan wordt de gemiddelde depositie ook gehalveerd, terwijl de standaardafwijking

met een factor  $\sqrt{2}$  afneemt. Dit geldt tevens voor de verschillen tussen gelijktijdig gemeten waarden van verschillende neerslagvangers, zodat we krijgen:

$$\tau(\frac{1}{2}d) = \frac{\frac{1}{2} \mu_v \sqrt{2n}}{\sigma_v/\sqrt{2}} = \frac{\mu_v \sqrt{n}}{\sigma_v} = \tau(d)$$

Doordat  $\tau$  niet verandert zal halvering van de monsterduur vrijwel geen winst in onderscheidingsvermogen opleveren.

Iets moeilijker ligt het indien we de toets baseren op paarsgewijze verschillen van gemeten concentraties. In dat geval verandert  $\mu_v$  niet bij verkorting van de monsterduur, maar staat een verhoging van de standaardafwijking  $\sigma_v$  een aanzienlijke winst in het onderscheidingsvermogen in de weg. Het zou te ver voeren om hierop in detail in te gaan.

Soortgelijke beschouwingen kunnen ook voor de tekentoets gegeven worden. Daar we voor een bepaalde monsterperiode steeds met de neerslaghoeveelheid in de officiële regenmeter werken maakt het bij deze toets niet uit of we met concentraties of deposities werken (het teken van de verschillen is immers niet afhankelijk van deze keuze).

Enige winst in onderscheidingsvermogen boekt men wel door verkorting van de monsterduur als er een risico bestaat dat er veel analyses verloren gaan (bijv. door uitwerpselen van vogels). Zo heeft men bij neerslagvanger 220 veel maanden met slechts één veertiendaagse analyse. Het aantal veertiendaagse waarden is daardoor meer dan twee maal het aantal maandwaarden. Toetsen op verschillen met een andere neerslagvanger dienen dan gebaseerd te worden op de veertiendaagse analysewaarden vanwege het hogere onderscheidingsvermogen (zie par. 5.2).

Bijlage 3 Overzicht van uitschieters en onvolledige analyses die uit het bestand verwijderd zijn

No.	Datum	Aantal dagen	RIV	RID	ECN	Opmerkingen
218	79 06 15	15	x	o	x	RID geschrapt wegens vele ontbrekende waarden
218	79 11 14	14		x	o	ECN: H, Cl en NO <sub>3</sub> veel te hoog
218	79 11 30	16		o	o	RID: geen pH, geen SO <sub>4</sub> , weinig neerslag
217	79 11 30	16		o	o	idem
220	80 02 12	12	x	x	o	ECN: H en NO <sub>3</sub> vreemd hoog
220	80 03 31	13	x	x	o	ECN: HCl te hoog
220	80 05 01	16	x	x	o	ECN: H, NO <sub>3</sub> en NH <sub>4</sub> veel te hoog, Cl te laag
255	80 06 02	32	o		o	vreemd bij H en Na
220	80 06 02	20		o	o	heel vreemd, voor NH <sub>4</sub> , Mg, Cl, NO <sub>3</sub> en SO <sub>4</sub>
220	80 06 30	13	o	o	o	heel vreemd, voor H (laag) en Ca (hoog)
007	80 07 15	15	x	o	x	Cl vreemd bij RID
220	80 07 31	16	o	o	o	RIV en ECN te veel NO <sub>3</sub> en H
220	80 10 14	14	x	x	o	ECN vreemd voor Ca (hoog)
220	80 11 18	18	x	x	o	ECN: HNO <sub>3</sub> , Na, Ca en Mg veel te hoog
220	80 12 31	15	x	x	o	ECN: HNO <sub>3</sub> veel te hoog
218	80 12 31	15	o		o	ECN: vreemd voor Ca (hoog)
220	81 03 17	15	x	o	x	RID: H en NO <sub>3</sub> veel te laag
007	81 03 31	14	x	o	x	RID: Cl ontbreekt en duidelijk licht effect
220	81 05 01	17	x	x	o	ECN: NO <sub>3</sub> en H (en F) veel te hoog
217	81 05 19	18	o		o	ECN: Ca veel te hoog
217	81 06 30	14	o		o	ECN: Ca veel te hoog
220	81 07 14	14	o	o	o	Vogelverontreiniging
218	81 08 18	18	o		o	Groot onderling verschil voor H, NO <sub>3</sub> en Ca, bij weinig regen
217	81 08 18	18	o		o	idem
218	81 09 30	15	o		o	ECN: Ca en H heel vreemd (Ca hoog)

No.	Datum	Aantal dagen	RIV	RID	ECN	Opmerkingen
220	81 09 30	15	o	o	o	Heel vreemd bij NH <sub>4</sub> , K, Ca en Mg
218	81 11 02	19	o		o	ECN: extra vervuiling NaCl, vreemd
220	81 11 30	13	x	x	o	ECN: heel hoge waarden H en NO <sub>3</sub>
217	81 11 30	13	o		o	ECN: hoge waarde Ca
218	81 12 31	31	o		o	ECN: idem
211	81 12 31	31	x	o	x	RID: verscheidene ontbrekende waarden
221	82 01 05	5	o		o	niet van toepassing
220	82 02 01	13	x	x	o	ECN: HNO <sub>3</sub> hoog
218	82 03 01	28	o		o	ECN: vreemd voor H, Na, Ca en Mg.

o = geschrapt

x = gehandhaafd