

Vergelijkende studie van 2 natte-depositievangers in natuurreserveaat Bourgoyen-Ossemeersen te Gent

Arne Verstraeten, Inge Naveau (VMM), Gerrit Genouw, Philip Van Avermaet (VMM), Bo Van den Bril (VMM), Truus Aelbers (VMM), Hilde Buysse (VMM), Pieter Verschelde, Peter Roskams, Maarten Hens

INBO.R.2010.60



Auteurs:

Arne Verstraeten, Inge Naveau (VMM), Gerrit Genouw, Philip Van Avermaet (VMM), Bo Van den Bril (VMM), Truus Aelbers (VMM), Hilde Buysse (VMM), Pieter Verschelde, Peter Roskams, Maarten Hens

Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek

Het Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek (INBO) is het Vlaams onderzoeks- en kenniscentrum voor natuur en het duurzame beheer en gebruik ervan. Het INBO verricht onderzoek en levert kennis aan al wie het beleid voorbereidt, uitvoert of erin geïnteresseerd is.

Vestiging:

INBO Geraardsbergen
Gaverstraat 4, 9500 Geraardsbergen
www.inbo.be

e-mail:

arne.verstraeten@inbo.be

Wijze van citeren:

Verstraeten A, Naveau I, Genouw G, Van Avermaet P, Van den Bril B, Aelbers T, Buysse H, Verschelde P, Roskams P, Hens M(2010). Vergelijkende studie van 2 natte-depositievangers in natuurreservaat Bourgoyen-Ossemeersen te Gent. Rapporten van het Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek 2010 (rapportnr. 60). Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek, Brussel.

D/2010/3241/431

INBO.R.2010.60

ISSN: 1782-9054

Verantwoordelijke uitgever:

Jurgen Tack

Druk:

Managementondersteunende Diensten van de Vlaamse overheid.

Foto cover:

Type natte-depositievanger gebruikt door het INBO
(hier opgesteld ter hoogte van het Level II proefvlak te Brasschaat)

Dit onderzoek werd uitgevoerd in samenwerking met:

de Vlaamse Milieumaatschappij, Afdeling Lucht, Milieu en Communicatie, Team Rapportering luchtkwaliteit,
A. Van de Maelestraat 96, 9320 Erembodegem.

Vergelijkende studie van 2 natte-depositievangers in natuurreserveaat Bourgoyen-Ossemeersen te Gent

Arne Verstraeten, Inge Naveau, Gerrit Genouw, Philip Van Avermaet, Bo Van den Bril, Truus Aelbers, Hilde Buysse, Pieter Verschelde, Peter Roskams, Maarten Hens

INBO.R.2010.60
D/2010/3241/431

Samenvatting

In 2006 voerden het INBO en de VMM een vergelijkende studie van 2 types natte-depositievangers uit ter hoogte van het VMM meetstation in het natuurreservaat Bourgoyen-Ossemeersen te Gent. De bedoeling was nagaan in welke mate de meetresultaten van beide collectoren vergelijkbaar zijn en onderling kunnen worden uitgewisseld.

Van 21/03/2006 tot 03/10/2006 werd van beide collectoren wekelijks de neerslaghoeveelheid geregistreerd en werd een staal van de neerslag geanalyseerd in de eigen laboratoria. Als vorm van kwaliteitscontrole werden een aantal deelstalen uitgewisseld en geanalyseerd door het andere labo.

De trechter van de VMM-collector werd verwarmd van 21/03/2006 tot en met 18/04/2006 om winterse neerslag te kunnen collecteren. Daarna werd de verwarming uitgezet. De INBO-collector werd niet verwarmd gedurende de ganse duur van de vergelijkende studie.

De INBO-collector registreerde gemiddeld 2,0% meer neerslag dan de VMM-collector, een significant verschil ($p < 0,001$). Het verschil bleek afhankelijk te zijn van de periodieke neerslaghoeveelheid, waarbij verschillen groter dan 5% alleen bij geringe neerslaghoeveelheden (< 20 mm) werden geregistreerd. Toch werden bij neerslaghoeveelheden van > 40 mm nog verschillen van 3-5% geregistreerd. Om een duidelijk verband te kunnen opstellen zijn meer metingen nodig.

Voor alkaliniteit werd een significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. Dit verschil bleek niet systematisch, maar het aantal meetwaarden dat kon vergeleken worden (6 stalen) was te beperkt om er definitieve conclusies uit te kunnen trekken. Verder onderzoek naar de oorzaak en de omvang van het verschil is nodig vooraleer de analyseresultaten voor alkaliniteit vergeleken kunnen worden.

Ook voor NH_4^+ werd een vrij aanzienlijk en significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. De VMM meet gemiddeld hogere NH_4^+ concentraties (+17,8%) dan het INBO. De analyse van de duplostalen leerde dat de oorzaak waarschijnlijk niet bij het toestel ligt, maar eerder moet worden gezocht bij de bewaring van het staal, het transport van het staal en/of verschillen in labopraktijk. Om de precieze oorzaak te achterhalen is verder onderzoek nodig.

Voor pH, geleidbaarheid (EC), Ca_2^+ , K^+ , Mg_2^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- en SO_4^{2-} werd geen verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. Voor deze elementen bleken de analyseresultaten van beide natte-depositievangers dus vergelijkbaar en onderling uitwisselbaar.

English abstract

Comparative study of two wet-only samplers in Bourgoyen-Ossemeersen nature reserve, Ghent

In 2006 INBO and VMM conducted a comparative study of 2 types of wet-only sensors at the VMM measuring station in the Bourgoyen-Ossemeersen nature reserve in Ghent. Goal of this study was to investigate to what extent precipitation quantities and results from chemical analysis of water samples from the two collectors can be compared and exchanged.

For both Wet-Only sensors precipitation quantities were registered every week during a period of 28 weeks (from 21/03/2006 until 03/10/2006). Every week both INBO and VMM took a sample from the own collector to the own laboratory for chemical analysis. for a limited number of weeks a subsample was sent to the other laboratory for parallel analysis as a form of quality control.

The funnel of the VMM collector was heated from 21/03/2006 till 18/04/2006. After that, the heating was turned off. The INBO collector was not heated during entire duration of the comparative study.

The wet-only sampler of INBO registered on average 2.0% more rainfall than the unheated wet-only sampler of VMM. This difference was significant ($p < 0,001$) and to a certain degree appeared to be related to periodical rainfall quantity. Differences $> 5\%$ were only recorded when the amount of rainfall was relatively small (< 20 mm). But for larger rainfall quantities (> 40 mm) differences of 3-5% were still recorded. More measurements would be needed to determine a clear relationship between the collected rainfall quantities of the two wet-only samplers.

Also for alkalinity a significant difference was found between the INBO-collector and the unheated VMM-collector ($p < 0,001$). The difference did not appear to be systematic, but it should be remarked that the number of samples (6) that could be compared was very small. Further research, to determine the cause and magnitude of the observed difference, is needed before results of alkalinity from the two wet-only samplers can be compared.

Also for NH_4^+ a significant difference was found between the INBO-collector and the unheated VMM-collector ($p < 0,001$). The NH_4^+ concentrations reported by VMM are higher (+17.8%) than the concentrations reported by INBO. Analysis of the exchanged subsamples pointed out that this difference is probably caused by differences in laboratory practice in the 2 laboratories or the way of storage and transport of samples, rather than by functional differences of the two wet-only samplers. Further research is needed to determine what causes the difference.

For pH, electronic conductivity (EC), Ca_2^+ , K^+ , Mg_2^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} no difference was found between the INBO-collector and the unheated VMM-collector, meaning that the results of both wet-only samplers can be compared and exchanged.

Inhoud

Samenvatting	4
English abstract.....	5
1 Inleiding	8
2 Doelstellingen	9
3 Materiaal en methoden	10
3.1 Onderzoekslocatie.....	10
3.2 Technische specificaties van de natte-depositievangers	10
3.2.1 INBO-collector.....	10
3.2.2 VMM-collector	11
3.3 Proefzet.....	11
3.3.1 Opstelling van de collectoren.....	11
3.3.2 Instelling van de collectoren.....	12
3.3.2.1 Verwarming	12
3.3.2.2 Sensor	12
3.3.3 Staalname	12
3.3.4 Bepaling van de neerslaghoeveelheid	13
3.3.5 Chemische analyses	13
3.3.5.1 INBO-labo.....	13
3.3.5.2 VMM-labo	14
3.3.5.3 Eenheden en detectielimieten.....	14
3.3.6 Statistische analyse	15
3.3.6.1 Verkennende analyse	15
3.3.6.2 Analyse met linear mixed-effects models	15
3.3.6.2.1 Waarom linear mixed-effects models?	15
3.3.6.2.2 Definitie van de variabelen.....	15
3.3.6.2.3 Datatransformatie.....	17
3.3.6.2.4 Opbouw van het model.....	17
4 Resultaten	19
4.1 Kwaliteitscontrole labo's	19
4.1.1 Correctie van de analyseresultaten voor Ca^{2+} van het INBO	19
4.1.2 Analyse van duplostalen	19
4.1.2.1 pH	19
4.1.2.2 Geleidbaarheid (EC)	20
4.1.2.3 Anionen en kationen	21
4.2 Neerslaghoeveelheid	24
4.3 Chemische parameters	26
4.3.1 pH	26
4.3.2 Geleidbaarheid (EC)	28
4.3.3 Alkaliniteit	29
4.3.4 Calcium (Ca^{2+})	30
4.3.5 Kalium (K^{+}).....	31
4.3.6 Magnesium (Mg^{2+})	32
4.3.7 Natrium (Na^{+}).....	34
4.3.8 Chloride (Cl^{-}).....	35
4.3.9 Ammonium (NH_4^{+}).....	36

4.3.10	Sulfaat (SO_4^{2-})	38
4.3.11	Nitraat (NO_3^-)	39
4.3.12	Overzicht.....	40
5	Conclusies	41
6	Referenties.....	42
7	Bijlagen	43
	Lijst van figuren.....	48
	Lijst van tabellen	50

1 Inleiding

Begin 2006 kocht het INBO een natte-depositievanger aan ter ondersteuning van de depositiemetingen die worden uitgevoerd in het kader van het project Intensieve Monitoring van Boscossystemen (Level II) (ICP-Forests). De meetresultaten zijn van direct belang voor het uitwerken van waterbalansen en het berekenen van droge-depositiefactoren voor specifieke locaties.

Binnen het depositimeetnet van de VMM wordt eveneens gebruik gemaakt van natte-depositievangers, onder meer om de natte depositie te meten en droge-depositiefactoren te kunnen berekenen. Het betreft echter toestellen van een ander type dan het toestel dat door het INBO werd aangekocht. Omdat het INBO en de VMM vaak onderzoeksresultaten van beide depositimeetnetten uitwisselen, was het interessant om te onderzoeken in welke mate de meetresultaten van beide types natte-depositievangers vergelijkbaar zijn. Daarom werd beslist om in de loop van 2006 een vergelijkende studie van beide types natte-depositievangers uit te voeren.

2 Doelstellingen

De doelstelling van deze vergelijkende studie was nagaan in welke mate de meetresultaten van beide types natte-depositievangers vergelijkbaar zijn en onderling kunnen worden uitgewisseld. Hierbij was het de bedoeling de effecten van toestel en labo onder één noemer te vatten, omdat die in de praktijk altijd gezamenlijk in de meetresultaten vervat zitten.

3 Materiaal en methoden

3.1 Onderzoekslocatie

De vergelijkende studie werd uitgevoerd ter hoogte van het meetstation van de VMM in Gent, dat gelegen is in het noordoostelijk deel van het natuurreservaat Bourgoyen-Ossemeersen (Figuur 1).



Figuur 1 Situering van het meetstation van de VMM in het natuurreservaat Bourgoyen-Ossemeersen te Gent.

3.2 Technische specificaties van de natte-depositievangers

3.2.1 INBO-collector

De natte-depositievanger van het INBO is van het merk Eigenbrodt type UNS 130 / E:

G.K. Walter Eigenbrodt
Environmental Measurement Systems
Baurat-Wiese-Straße 68
D-21255 Königsmoor/Kr. Harburg
<http://www.eigenbrodt.de>

Het toestel is cilindervormig, heeft een diameter van 35 cm en een hoogte van 80 cm.

De neerslag wordt opgevangen door middel van een trechter met een oppervlakte van 500 cm² (diameter 25,2 cm) met rechte rand. Terwijl het niet regent wordt de trechter afgesloten met een klep, waarvan de opening wordt geregeld door een optische sensor van het type IRSS 88.

Het water dat door de trechter wordt opgevangen wordt afgeleid naar een manueel verwisselbare 5-literfles vervaardigd uit PE.

Het toestel biedt ook de optie om trechter en fles te verwarmen, waarbij de werking wordt geregeld door middel van een thermostaat.

3.2.2 VMM-collector

De natte depositievanger van de VMM is eveneens van het merk Eigenbrodt, maar van het type NSA 181 / KD. Het toestel is rechthoekig, met een cilindervormig bovendeel waarin zich de trechter bevindt.

De neerslag wordt opgevangen door middel van een trechter met een oppervlakte van 500 cm² met rechte rand. Wanneer het niet regent wordt de trechter afgesloten door een deksel. Dit deksel wordt aangestuurd door een piramidale sensor (type RS 85).

De neerslag wordt opgevangen in de trechter en afgeleid naar een 5-liter fles (PE). In het toestel bevindt zich een tweede identieke fles, en beide flessen kunnen met behulp van een automatisch doordraaisysteem verwisseld worden. Dit maakt dat er maar om de 2 weken ter plaatse gegaan moet worden voor monsterneming.

Het toestel bevat een koeling, zodat de monsters steeds bewaard blijven tussen 0 en 7°C. Er is een niet-regelbare flessenverwarming zodat het monster niet bevriest, en een regelbare trechterverwarming zodat winterse neerslag in de trechter smelt en kan doorlopen naar de flessen. Deze trechterverwarming wordt eind april uitgeschakeld.

3.3 Proefzet

3.3.1 Opstelling van de collectoren

De natte-depositievangers stonden opgesteld in een grasland, op ruime afstand van bomen, struiken en gebouwen, en binnen de omheining van het meetstation van de VMM. De afstand tussen beide collectoren bedroeg ongeveer 1m. Beide collectoren werd zo opgesteld dat de trechterrands zich op een hoogte van 1m50 boven maaiveld bevond.

3.3.2 Voeding van de collectoren

De INBO-collector werd gevoed met een oplaadbare 12 V DC batterij, die lokaal werd gekoppeld aan het stroomnet (220 V). De VMM-collector werd rechtstreeks aangesloten op stroomnet (220V).

3.3.3 Instelling van de collectoren

3.3.3.1 Verwarming

Bij de INBO-collector werden trechter en opvangfles niet verwarmd tijdens de vergelijkende studie.

Bij de VMM-collector werd de trechter verwarmd van 21/03/2006 tot en met 18/04/2006. Gedurende de resterende looptijd van de studie werd de VMM-trechter niet verwarmd.

3.3.3.2 Sensor

Bij de INBO-collector werd de optische sensor ingesteld zodat de klep zich opende zodra 5 regendruppels door de sensor geregistreerd werden binnen een tijdsbestek van 90 seconden. Ook werd ingesteld dat de klep zich weer sloot indien 90 seconden lang geen regendruppels door de sensor werden geregistreerd.

De sensor van de VMM stuurt het deksel aan vanaf het moment dat er neerslag valt. Als de sensor droog is, gaat het deksel terug toe. Er zit echter wel een vertraging op zodat het deksel 1 minuut lang wacht voor het de volgende beweging doet. Begin mei was er een defect aan de sensor, en bij herstel stond deze delaytijd op 10 seconden. Dit werd 2 weken later terug naar 1 minuut gezet.

3.3.4 Staalname

De staalname werd gestart op 21/03/2006 en beëindigd op 3/10/2006, een periode van 28 weken (Tabel 1). Elke week werd zowel van de INBO-collector als de VMM-collector op dezelfde dag en op hetzelfde tijdstip een staal genomen. Het INBO haalde wekelijks het staal van de eigen collector op. De VMM-collector was voorzien van een automatisch doordraaisysteem, waardoor na 1 week de fles met het staal automatisch verwisseld werd door een nieuwe fles. Om de 14 dagen werden de stalen van de voorbije 2 weken gezamenlijk opgehaald. De flessen met staal van de eigen collector werden telkens meegenomen naar het eigen labo. De flessen met staal werden bij elke ophaling vervangen door nieuwe flessen, tenzij er de voorbije periode geen neerslag gevallen was. In week 1, 19, 21 en 23 kon het INBO om technische redenen de staalname niet uitvoeren (medewerker verantwoordelijk voor de ophaling was niet beschikbaar). Aan het einde van week 3 werden de flessen bij de VMM-collector niet automatisch verwisseld omdat het doordraaisysteem defect raakte, waardoor het staal van de weken 3 en 4 in dezelfde fles werd opgevangen. In week 6 raakte de sensor van de VMM-collector defect, waardoor de klep van het toestel zich niet kon openen en geen staal verzameld werd.

Bij de staalnames werd ook een aantal malen een deelstaal van het staal van de eigen collector uitgewisseld met het andere labo voor analyse. Deze zogenaamde duplostalen werden geanalyseerd als een vorm van kwaliteitscontrole: doel was nagaan in welke mate de factor 'labo' verantwoordelijk kon zijn voor waargenomen verschillen in elementconcentraties. Belangrijke bemerking hierbij is dat de bewaringstermijn van de duplostalen (de tijdsduur tussen het tijdstip van de staalname en de analyse) groter was voor de duplostalen dan voor de stalen van de eigen collector, omdat de duplostalen pas 1 of 2 weken na de staalname aan het andere labo werden bezorgd.

In totaal werd 4 keer een wederzijds duplostaal uitgewisseld (beide labo's analyseerden zowel een staal van het eigen toestel als van het andere toestel) en 8 keer een enkelvoudig duplostaal

(slechts 1 van beide labo's analyseerde zowel een staal van het eigen toestel als van het andere toestel) (Tabel 1).

Tabel 1 Overzicht van de staalnameperiodes met aanduiding van de periodes waarin een staal van de eigen collector en een duplostaal van de andere collector werd meegenomen voor analyse. B = bemonsterd, NB = niet bemonsterd, GN = geen neerslag

Week	Staalnameperiode		Staal eigen collector		Duplostaal	
	Start	Einde	INBO-collector	VMM-collector	INBO-collector	VMM-collector
1	21/03/2006	28/03/2006	NB	B	NB	B
2	28/03/2006	4/04/2006	B	B	NB	B
3	4/04/2006	11/04/2006	B	NB	NB	NB
4	11/04/2006	18/04/2006	B	B (week 3+4)	NB	B
5	18/04/2006	25/04/2006	B	B	NB	NB
6	25/04/2006	2/05/2006	B	Defect	NB	NB
7	2/05/2006	9/05/2006	B	B	NB	B
8	9/05/2006	16/05/2006	B	B	NB	NB
9	16/05/2006	23/05/2006	B	B	B	B
10	23/05/2006	30/05/2006	B	B	B	B
11	30/05/2006	6/06/2006	B	B	B	NB
12	6/06/2006	13/06/2006	GN	GN	GN	GN
13	13/06/2006	20/06/2006	B	B	B	B
14	20/06/2006	27/06/2006	B	B	NB	B
15	27/06/2006	4/07/2006	GN	GN	GN	GN
16	4/07/2006	12/07/2006	B	B	NB	B
17	12/07/2006	18/07/2006	GN	GN	GN	GN
18	18/07/2006	25/07/2006	B	B	NB	NB
19	25/07/2006	1/08/2006	NB	B	NB	NB
20	1/08/2006	8/08/2006	B	B	B	NB
21	8/08/2006	15/08/2006	NB	B	NB	B
22	15/08/2006	22/08/2006	B	B	B	B
23	22/08/2006	29/08/2006	NB	B	NB	NB
24	29/08/2006	5/09/2006	B	B	NB	NB
25	5/09/2006	12/09/2006	GN	GN	GN	GN
26	12/09/2006	19/09/2006	B	B	NB	NB
27	19/09/2006	26/09/2006	B	B	NB	NB
28	26/09/2006	3/10/2006	B	B	NB	NB

3.3.5 Bepaling van de neerslaghoeveelheid

De neerslaghoeveelheid werd na elke staalname in het labo bepaald met een weegbalans. De flessen werden telkens met het complete staal erin gewogen. Door het verschil te maken met het gewicht van de fles werd het staalvolume bepaald, dat vervolgens werd omgerekend naar de neerslaghoeveelheid in mm (l/m²).

3.3.6 Chemische analyses

3.3.6.1 INBO-labo

De pH en de geleidbaarheid (EC) van de stalen werden gemeten in het labo van het INBO (Gaverstraat 35, 9500 Geraardsbergen). Dit gebeurde op de dag van de staalname, onmiddellijk na het binnenbrengen van de stalen.

De pH werd bepaald met behulp van een pH-elektrode (WTW multi 340i + senTix20).

De geleidbaarheid (EC) werd bepaald met behulp van een geleidbaarheidsmeter die gekoppeld is aan de pH-elektrode (WTW multi 340i + Tetracon(R)325).

Dezelfde dag nog werden de stalen daarna vervoerd naar het Labo voor Bodemkunde van de Universiteit Gent (Krijgslaan 281/S8, 9000 Gent). Daar werden de overige parameters gemeten (alkaliniteit, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-}). Voorafgaand aan de analyse werden alle stalen standaard gefiltreerd (maaswijdte 0,45 μm).

Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ en Na^+ werden bepaald met atoomabsorptiespectrometrie (AAS).

Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ en PO_4^{3-} werden bepaald met ionenchromatografie.

De alkaliniteit werd bepaald door titratie met HCl als de som van de concentratie aan carbonaten (T.A.P., omslagpunt bij pH 8,35) en bicarbonaten (T.A.M., omslagpunt bij pH 4,3).

3.3.6.2 VMM-labo

De pH en de geleidbaarheid (EC) van de stalen werden gemeten in het labo van de VMM (Kronenburgstraat 45, 2000 Antwerpen). Dit gebeurde op de dag van de staalname, onmiddellijk na het binnenbrengen van de stalen.

De pH werd bepaald met behulp van een pH-elektrode (Mettler Toledo DG111-SC).

De geleidbaarheid (EC) werd bepaald met behulp van een geleidbaarheidsmeter (Mettler Toledo InLab740).

Vervolgens werden de stalen geanalyseerd via ionenchromatografie (ICS1000 Dionex) op Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} .

HCO_3^- (alkaliniteit) werd geanalyseerd via titratie.

3.3.6.3 Eenheden en detectielimieten

De detectielimieten die door beide labo's werden gehanteerd verschillen voor de meeste chemische parameters (Tabel 2). Ook werd de alkaliniteit door het INBO-labo in Franse hardheidsgraden ($^\circ\text{F}$) gerapporteerd en door het VMM-labo in mg/l HCO_3^- . Om vergelijking mogelijk te maken werden de alkaliniteitswaarden van de VMM omgerekend naar $^\circ\text{F}$.

Tabel 2 Eenheden en detectielimieten voor de chemische parameters voor de labo's van INBO en VMM.

Parameter	INBO		VMM	
	eenheid	detectielimiet	eenheid	detectielimiet
pH	-	-	-	-
EC	$\mu\text{S/cm}$	-	$\mu\text{S/cm}$	-
alkaliniteit	$^\circ\text{F}$	0,001	mg/l HCO_3^-	0,001
Ca^{2+}	mg/l	0,17	mg/l	0,02
Mg^{2+}	mg/l	0,06	mg/l	0,01
K^+	mg/l	0,13	mg/l	0,01
Na^+	mg/l	0,1	mg/l	0,05
Cl^-	mg/l	0,15	mg/l	0,03
NO_3^-	mg/l	0,4	mg/l	0,06
NO_2^-	mg/l	0,1	mg/l	0,035
SO_4^{2-}	mg/l	0,4	mg/l	0,05
NH_4^+	mg/l	0,1	mg/l	0,02
PO_4^{3-}	mg/l	0,1	mg/l	0,05

3.3.7 Statistische analyse

3.3.7.1 Verkennde analyse

Een eerste stap bestond uit een verkennde analyse van de dataset in S-plus 8.1 for Windows. Hierbij werd voor elke parameter in de chemische analyse per staalnameperiode het verschil in meetwaarde berekend tussen beide collectoren. Voor een betere interpretatie werden de meetwaarden ook uitgezet in grafieken.

3.3.7.2 Analyse met linear mixed-effects models

3.3.7.2.1 Waarom linear mixed-effects models?

Een volgende stap in de analyse van de dataset werd uitgevoerd met de module linear mixed-effects models in S-plus 8.1 for Windows (Pinheiro en Bates, 2000). Er werd geen gebruik gemaakt van gewone lineaire regressiemodellen, omdat die uitgaan van de veronderstelling dat alle waarnemingen onafhankelijk van elkaar zijn. Dat is bij deze vergelijkende studie niet het geval, omdat de wekelijkse staalnames bij de INBO-collector en de VMM-collector telkens gelijktijdig gebeurden. De omstandigheden waren dus bij elke staalname identiek voor beide toestellen, waardoor waarnemingen van eenzelfde staalname in zekere mate onderling afhankelijk zijn. Door bij de modelopbouw specifiek rekening te houden met de grotere onderlinge afhankelijkheid van gegroepeerde data, weerspiegelt een linear mixed-effects model beter de covariantiestructuur die samenhangt met gegroepeerde data dan een gewoon lineair regressiemodel.

3.3.7.2.2 Definitie van de variabelen

Er bestaan verschillende soorten variabelen in deze analyse: de variabele waarvoor een model wordt opgesteld (**responsvariabele**) en de variabelen die een effect kunnen hebben op de responsvariabele. Bij de variabelen die een effect kunnen hebben op de responsvariabele onderscheiden we 3 types: (1) de variabelen waarvan het effect ons interesseert, (2) de variabelen die een impact kunnen hebben en waarvoor ook een parameter wordt berekend, (3) de variabelen die we in rekening brengen in het model, maar zonder echt een parameter te berekenen. De variabelen van type 1 en 2 samen wordt de groep van de **fixed effects** genoemd. Deze variabelen kunnen individueel een effect hebben (main effects), maar ook de interactie tussen 2 variabelen kan van belang zijn. De variabelen van type 3 noemt men de **random effects**.

A. Responsvariabele

Als **responsvariabele** werden de meetresultaten gekozen voor de chemische parameter waarvoor elk model ontwikkeld werd. De parameters waarvoor getracht werd een model op te stellen zijn **Neerslag**, **pH**, **EC**, **Ca²⁺**, **K⁺**, **Mg²⁺**, **Na⁺**, **NH₄⁺**, **NO₃⁻**, **SO₄²⁻** en **Cl⁻**. Telkens werden de meetresultaten gedefinieerd als een continue variabele genaamd **Meting**.

B. Random effects

De variabele 'staalnamedatum' werd gebruikt als een random effect. De depositie in een bepaalde staalnameperiode hangt af van een verscheidenheid aan externe factoren (temperatuur, regen, ...), waardoor in sommige periodes de deposities algemeen hoger of lager

liggen dan in andere periodes. De omstandigheden op een welbepaald moment zijn wel steeds dezelfde voor beide natte-depositievangers. Gegevens die verzameld werden op eenzelfde tijdstip (gelijktijdige staalname) zijn hierdoor in zekere mate onderling afhankelijk. Daarom werd de variabele 'staalnamedatum' als groeperingsvariabele gebruikt. Hierbij werd het effect van de externe factoren zelf (temperatuur, regen, ...) niet geparametriseerd, maar werd dit als een extra bron van variabiliteit op de deposities verrekend. De variabele 'staalnamedatum' werd voor dit doel gedefinieerd als een klassenvariabele genaamd **Datum.cat**.

C. Fixed effects

Als **main effect** werden de variabelen aangeduid die een mogelijke invloed hadden op de meetresultaten. Hierbij konden we volgende mogelijke variabelen onderscheiden:

- **Toestel**: de variatiecomponent die door verschillen in de werking van beide toestellen gegenereerd wordt (vorm van de trechter, tijdsspanne tussen het moment waarop het begint te regenen en het moment dat het deksel opengaat, tijdsspanne tussen het moment dat het stopt met regenen en het deksel zich weer sluit, ...). Deze variatiecomponent werd gedefinieerd als een factorvariabele, met als mogelijke waarden: INBO, VMM
- **Labo**: de variatiecomponent die door verschillen in de werking van beide labo's gegenereerd wordt (verschillen in voorbehandeling van de stalen, verschillen in de afstelling van meettoestellen, verschillen in detectielimiet, ...). Deze variatiecomponent werd gedefinieerd als een factorvariabele, met als mogelijke waarden: INBO, VMM
- **Duplo**: de variatiecomponent die gekoppeld is aan het uitwisselen van duplostalen (verschillen in de termijn tussen het moment van de staalname en de analyse van het staal, verschillen in de manier van bewaring tijdens het transporteren naar het labo, verschillen in de manier van bewaring in het labo voordat de analyse wordt uitgevoerd, ...). Deze variatiecomponent werd gedefinieerd als een factorvariabele, met als mogelijke waarden: 0 voor een gewoon staal, 1 voor een duplostaal.
- **Duur**: de variatiecomponent die gekoppeld is aan de duur van de staalnameperiode. Om technische redenen kon de INBO-collector 4 keer niet worden bemonsterd, de VMM-collector 1 keer. Bij de eerstvolgende staalname werd dan het gezamenlijke staal van de voorbije 2 weken verzameld. Om deze stalen te kunnen vergelijken met die van de andere collector werd voor de stalen van de 2 overeenstemmende weken per parameter het gewogen gemiddelde op basis van het neerslagvolume berekend. De variabele 'duur' werd gedefinieerd als een factorvariabele, met als mogelijke waarden: 1 voor 1 week, 2 voor 2 weken, 3 voor data van 2 opeenvolgende weken die samengenomen werden.
- **Verwarming**: de variatiecomponent die gekoppeld is aan het al dan niet verwarmen van de trechters. Bij het INBO-toestel werd nooit verwarmd, bij het VMM-toestel werd de trechter tijdens een deel van de meetperiode verwarmd. Deze werd gedefinieerd als een factorvariabele, met als mogelijke waarden: 0 indien niet verwarmd, 1 indien verwarmd.

Ook kon de **interactie** tussen toestel en labo eventueel een rol spelen:

- **Toestel:Labo**: de variatiecomponent die gekoppeld is aan de mogelijke interactie tussen toestel en labo.
Omdat duplostalen van de INBO-collector per definitie altijd in het VMM-labo werden geanalyseerd en duplostalen van de VMM-collector per definitie altijd in het INBO-labo, had het geen zin om de interactietermen Toestel:Duplo en Labo:Duplo op te nemen in het model.

Hierbij zijn we geïnteresseerd in het toestel- en labo-effect en hun eventuele interactie. Als extra in rekening te nemen covariabelen worden duplo, verwarming en duur gebruikt.

De doelstelling van de vergelijkende test was echter nagaan in welke mate de meetresultaten van de INBO-collector en de VMM-collectoren vergelijkbaar zijn en onderling kunnen worden uitgewisseld. Om dit te realiseren is het niet nodig om de effecten van toestel en labo van elkaar te onderscheiden, omdat de effecten van toestel en labo altijd gezamenlijk in de meetresultaten vervat zitten. Indien dit onderscheid wordt gemaakt zijn er ook te veel variabelen in verhouding tot het beperkte aantal metingen, waardoor het moeilijk wordt om

verschillen statistisch aan te tonen. Bovendien zijn bepaalde combinaties van variabelen niet aanwezig in de dataset (duplostalen werden bijvoorbeeld nooit in het eigen labo geanalyseerd), waardoor het onmogelijk is om onafhankelijk van elkaar een uitspraak te doen over deze variabelen. Daarom werd besloten te opteren voor een eenvoudiger model. Hierbij werden de duplostalen uit de dataset weggelaten, zodat de variabele 'Duplo' kwam te vervallen. Wanneer de duplo's worden weggelaten, kan het afzonderlijke effect van 'Toestel' en 'Labo' niet meer worden begroot. De twee variabelen bevatten dezelfde informatie, waardoor een van beide komt te vervallen. De overblijvende variabele 'Toestel/Labo' heeft 2 niveaus (INBO en VMM). De variabele 'Toestel/Labo' werd gekoppeld aan de variabele 'Verwarming'. Dit was noodzakelijk omdat enkel de VMM-collector werd verwarmd: daardoor kon onmogelijk het effect van de variabele 'Verwarming' worden nagegaan, want de schatting hiervoor wordt enkel door de VMM-collector bepaald, terwijl er geen informatie is of dit effect voor de INBO-collector hetzelfde is of totaal verschillend is. De variabele 'Verwarming' mag echter ook niet genegeerd worden, want deze heeft een invloed op de depositiemetingen.

We definieerden de nieuwe variabele als '**Methode**'. Omdat alleen de VMM-collector werd verwarmd heeft deze gecombineerde factorvariabele 3 mogelijke waarden, die we kunnen aanzien als methodes:

- INBO-collector niet verwarmd
- VMM-collector niet verwarmd
- VMM-collector verwarmd

Doordat het toestel van VMM met verwarming en hetzelfde toestel zonder verwarming zich anders gedragen, is het realistischer om deze dus als 2 verschillende toestellen te aanschouwen. Het random effect (= de gepaardheid van de metingen) zorgt ervoor dat het niet zo erg is dat deze verwarming enkel in een bepaalde periode voorkomt, zolang er geen extra verschil wordt verwacht tussen de depositiemetingen van beide collectoren in functie van de seizoenen.

De groepen die we hierbij wilden vergelijken zijn:

- de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector (INBO.0-VMM.0)
- de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector (INBO.0-VMM.1)

Het vergelijken van de verwarmde en de niet-verwarmde VMM-collector is in theorie ook mogelijk, maar niet relevant en wordt hier verder buiten beschouwing gelaten.

Omdat er 3 groepen betrokken waren in de vergelijking kon niet worden gewerkt met een gepaarde t-test, waarbij 2 groepen worden vergeleken. De module linear mixed-effects models bood hiervoor opnieuw een uitkomst. Met dit type model kan rekening gehouden worden met het feit dat de dataset bestaat uit gepaarde metingen.

Behalve met de variabele 'Methode' moest in het model ook nog rekening worden gehouden met de variabele '**Duur**'. Dit zou niet nodig zijn geweest indien beide collectoren elke week consequent waren bemonsterd (zie bij Staalname).

3.3.7.2.3 Datatransformatie

De modellering met linear mixed-effects models is gesteund op de aanname dat de residu's van het model normaal verdeeld zijn. Concentraties in stoffen zijn over het algemeen log-normaal verdeeld, waardoor een a priori log-transformatie aangewezen is (de logaritme van een log-normale verdeling is immers een normale verdeling). Bij de verkennende analyse bleek dat de meeste chemische parameters inderdaad min of meer een log-normale verdeling hadden. Daarom werd op de meetresultaten telkens een log-transformatie (bemerkt dat de logaritme in S-Plus steeds de natuurlijke logaritme is) uitgevoerd, waarna verder gewerkt werd met de getransformeerde data als responsvariabele, onder de naam **LogMeting**. Enkel voor pH was geen log-transformatie nodig, omdat de pH al de negatieve logaritme is van de H^+ -concentratie. De pH-metingen bleken inderdaad min of meer normaal verdeeld te zijn.

3.3.7.2.4 Opbouw van het model

Bij de modellering werden voor elke parameter telkens de variabelen 'Methode' en 'Duur' in het model opgenomen. Ook werd telkens een intercept term opgenomen in het model. Deze intercept komt overeen met de referentiecategorie. We krijgen een schatting voor de andere methodes, waarvan de p-waarde uitdrukt of deze methodes afwijken van de referentiecategorie (hier INBO). Om een geldig model te hebben moeten de residu's homogeen verdeeld zijn rond de fit. Hier bleek dat echter niet het geval te zijn, want we stelden vast dat bij een hogere fit de residu's meer variabel waren. Dit werd verrekend door een exponentiële variantiëstabilisatie toe te passen, met de variabele 'LogMeting' als covariabele. Hiermee werd gemodelleerd dat de spreiding op de data exponentieel wijzigt met de grootte van de responsvariabele. De overgebleven residu's na deze correctie waren wel homogeen in variabiliteit.

Het model dat op basis daarvan kon worden opgesteld had voor de log-getransformeerde data volgende vorm:

$$\ln(\text{Meting}) = \alpha + M_1 \text{Methode} + M_2 \text{Duur}$$

Wat neerkomt op:

$$\text{De verwachte waarde van } \ln(\text{Meting}) = \alpha + M_1 X_1 + M_2 X_2 + M_3 \text{Duur}$$

Met:

α = de intercept term

X_1 = het verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector (INBO.0-VMM.0)

X_2 = het verschil tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector (INBO.0-VMM.1)

M_i = de coëfficiënten

Omgerekend van de log-getransformeerde meetwaarden naar de gewone meetwaarden geeft dit:

$$\text{Meting} = e^{\alpha} \cdot e^{M_1 X_1} \cdot e^{M_2 X_2} \cdot e^{M_3 \text{Duur}}$$

X kan hierbij de waarde 0 of 1 hebben. Voor $X=0$ wordt de term gelijk aan 1 ($e^0=1$), voor $X=1$ wordt de term gelijk aan e^{M_i} . In het laatste geval is e^{M_i} de factor die het verschil aangeeft tussen de 2 methodes.

4 Resultaten

4.1 Kwaliteitscontrole labo's

4.1.1 Correctie van de analyseresultaten voor Ca^{2+} van het INBO

Door het Labo Voor Bodemkunde van de Universiteit Gent werden vanaf mei 2006 te hoge waarden voor Ca^{2+} gerapporteerd. Vermoedelijk werd dit veroorzaakt door een defecte lamp in het analysetoestel. Om de calciumwaarden te kunnen vergelijken met die van de VMM was een correctie van de INBO-waarden noodzakelijk. Omdat de afwijkingen geen systematisch verband vertoonden, kon niet met een vaste correctiefactor of een vergelijking op basis van de gemeten calciumwaarden worden gewerkt. Onderzoek van de uitgebreidere dataset van de 5 intensieve Level II proefvlakken (Verstraeten et al. 2008), waarbij hetzelfde probleem werd vastgesteld, leerde dat correctie mogelijk was aan de hand van een regressiemodel gebaseerd op de gemeten neerslaghoeveelheden:

$$\text{Ca}' = 0,1239 \times \text{NEERSLAG}^{-0,4836}$$

Waarbij de calciumwaarden in mmol/l zijn uitgedrukt en NEERSLAG de geregistreerde neerslaghoeveelheid in mm/m² is.

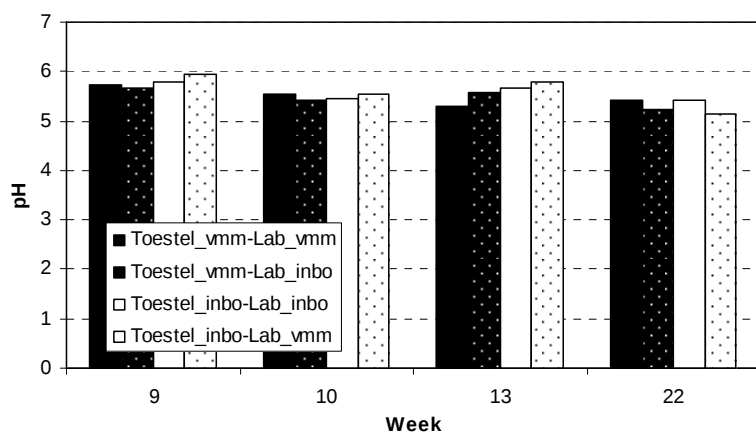
De meetwaarden werden alleen gecorrigeerd indien de berekende waarde kleiner was dan de gemeten waarde (een overzicht van de gecorrigeerde waarden is te vinden in Bijlage).

4.1.2 Analyse van duplostalen

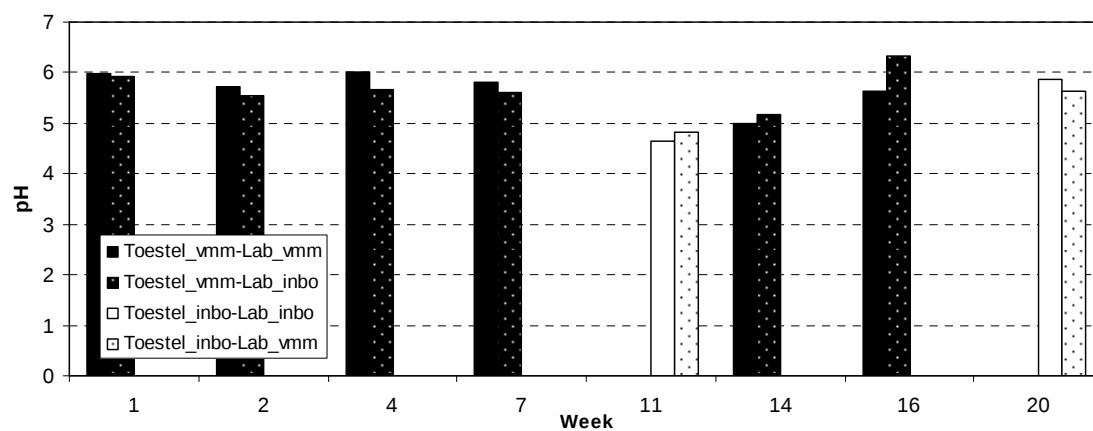
De analyseresultaten voor de duplostalen werden per chemische parameter bekeken. Voor NO_2^- en PO_4^{3-} lagen de meeste waarden beneden de detectielimiet, zodat vergelijking niet mogelijk was. De alkaliniteit van de duplostalen werd door de VMM niet gemeten, zodat vergelijking ook hier niet mogelijk was.

4.1.2.1 pH

Uit de analyseresultaten van de duplostalen voor pH blijkt dat de gemeten pH-waarde voor eenzelfde staalnameperiode meestal slechts 0,1 tot 0,2 pH-eenheden verschilt tussen de labo's en de toestellen (Figuur 2, Figuur 3). In enkele gevallen werd een iets groter verschil waargenomen: 0,48 pH-eenheden in de periode 13-20 juni voor de 2 collectoren geanalyseerd door de VMM en 0,78 pH-eenheden in de periode 4-12 juli voor het staal van de VMM-collector geanalyseerd door beide labo's. Deze verschillen zijn mogelijk te verklaren door de langere bewaartermijn van de duplostalen, omdat bij langere bewaring de kans toeneemt dat zich chemische veranderingen in het staal voordoen, vooral bij stikstofverbindingen en DOC. Depositiestalen zijn zeer zwak gebufferd, waardoor de pH snel kan wijzigingen indien chemische omzettingen gebeuren.



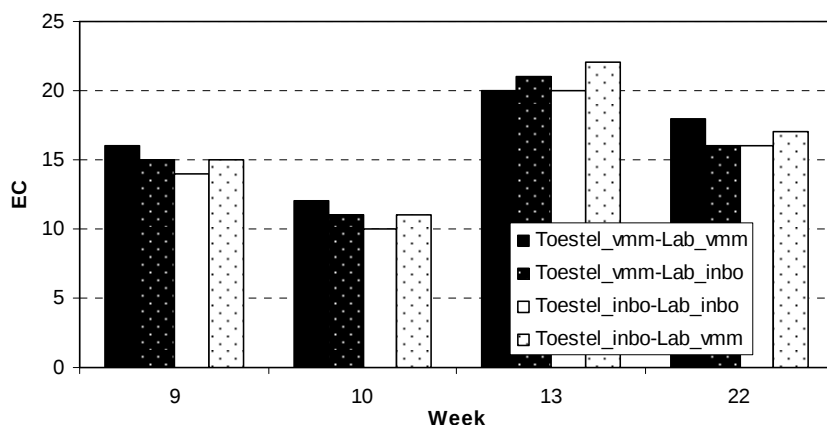
Figuur 2 Analyseresultaten voor pH voor de periodes waar een wederzijds duplostaal werd genomen.



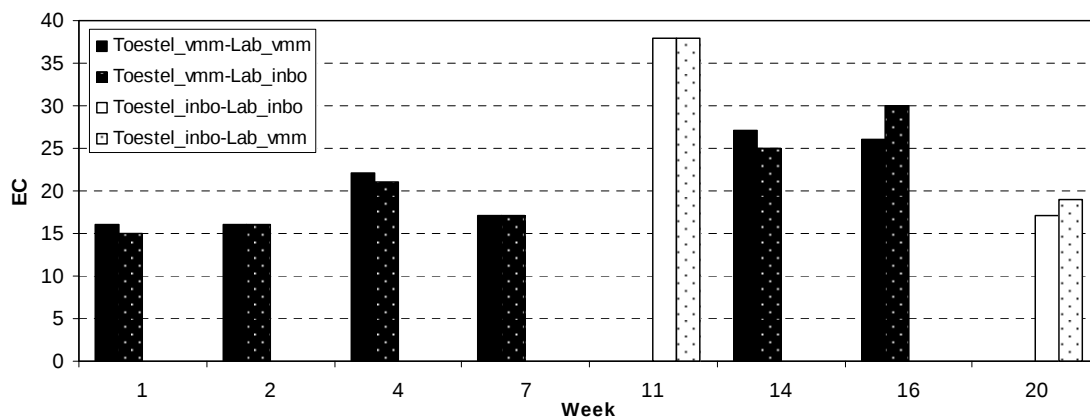
Figuur 3 Analyseresultaten voor pH voor de periodes waar een enkelvoudig duplostaal werd genomen.

4.1.2.2 Geleidbaarheid (EC)

Uit de analyseresultaten van de duplostalen voor pH blijkt dat de geleidbaarheid voor eenzelfde staalnameperiode meestal slechts 1 tot 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ verschil vertoont tussen de labo's en toestellen (Figuur 4, Figuur 5). Bij het duplostaal van de periode 4-12 juli van de VMM-collector werd een verschil van 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ waargenomen met het eigen staal. Ook de pH-waarde van beide stalen vertoonde een vrij groot verschil, wat het vermoeden van mogelijke chemische omzettingen bevestigt.



Figuur 4 Analyseresultaten voor geleidbaarheid (EC, in $\mu\text{S}/\text{cm}$) voor de periodes waar een wederzijds duplostaal werd genomen.



Figuur 5 Analyseresultaten voor geleidbaarheid (EC, in $\mu\text{S}/\text{cm}$) voor de periodes waar een enkelvoudig duplostaal werd genomen.

4.1.2.3 Anionen en kationen

De analyseresultaten voor de anionen en kationen in de duplostalen zijn weergegeven in Figuur 6.

Voor Ca^{2+} zijn de resultaten moeilijk vergelijkbaar omwille van de correctie die diende te gebeuren (zie hoger). Toch zijn de verschillen tussen de berekende waarden van het INBO en de gemeten concentraties door de VMM in de meeste gevallen beperkt.

Voor K^+ zijn de gemeten concentraties voor de meeste duplostalen kleiner dan 1 mg/l en dus vergelijkbaar tussen de labo's en de toestellen. Alleen bij de eerste 2 staalnameperiodes (21-28 maart en 28 maart – 4 april) werd een groot verschil gevonden tussen het eigen staal en het duplostaal van de VMM-collector. Het INBO rapporteerde toen respectievelijk 0,32 en 0,75 mg/l, terwijl de concentraties gerapporteerd door de VMM telkens onder de detectielimiet lagen (0,01 mg/l). Dit verschil berust dus mogelijk op een foutieve meting of rapportering door een van beide labo's.

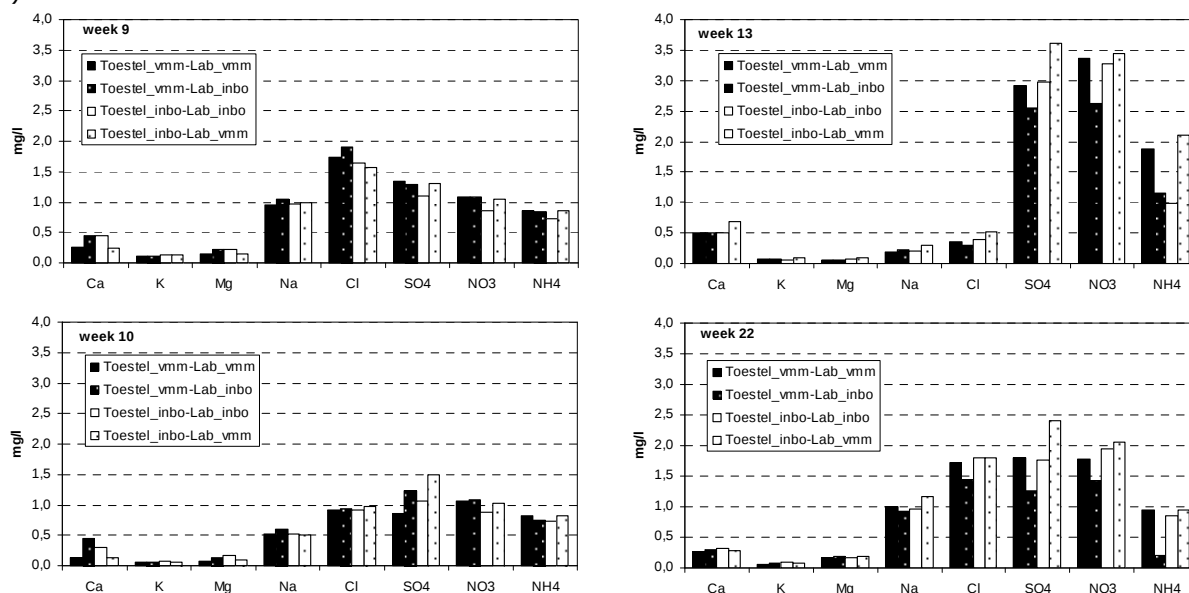
Voor Mg^{2+} zijn de gemeten concentraties voor alle duplostalen kleiner dan 0,2 mg/l en dus vergelijkbaar tussen de labo's en de toestellen.

Voor Na^+ zijn de gemeten concentraties voor alle duplostalen kleiner dan 0,3 mg/l en dus vergelijkbaar tussen de labo's en de toestellen.

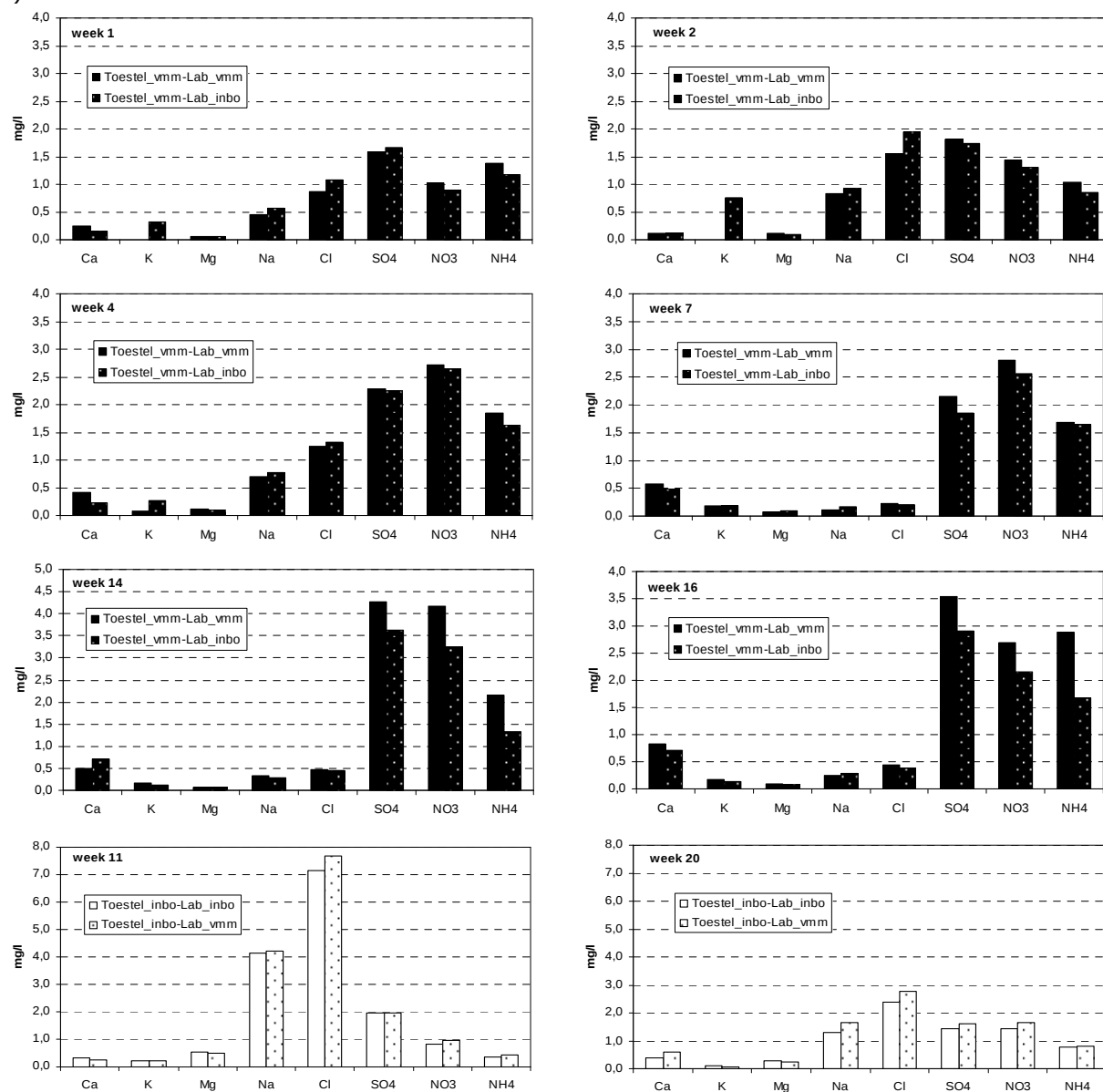
Voor Cl^- werden bij verschillende duplostalen grotere afwijkingen gemeten (tot 0,5 mg/l), maar er lijkt geen systematische afwijking te zijn. In sommige gevallen bedraagt het verschil ruim 20% van de totale concentratie, maar hierbij moet vermeld worden dat de chloridengehaltes van de meeste stalen zeer laag waren (<2 mg/l, behalve voor 2 stalen).

Voor SO_4^{2-} , NO_3^- en NH_4^+ zijn de waargenomen verschillen opvallender. Voor de meeste stalen en duplostalen werd door het INBO een iets lagere concentratie gemeten dan door de VMM. Dit wijst op een mogelijk systematische afwijking op niveau van het labo, te wijten aan verschillen in bewaring, transport, voorbehandeling of analyse van de stalen. Het aantal dubbelstalen is echter niet groot genoeg om hieruit definitieve conclusies te trekken. De verschillen waren in de meeste gevallen beperkt tot 0,1 of 0,2 mg/l. Bij enkele stalen werd een verschil genoteerd van ruim 1 mg/l. Dit is in absolute waarde nog altijd een klein verschil, maar door de lage ionenconcentraties in de natte-depositiestalen loopt het verschil in procenten soms wel op tot ruim 50%.

A)



B)

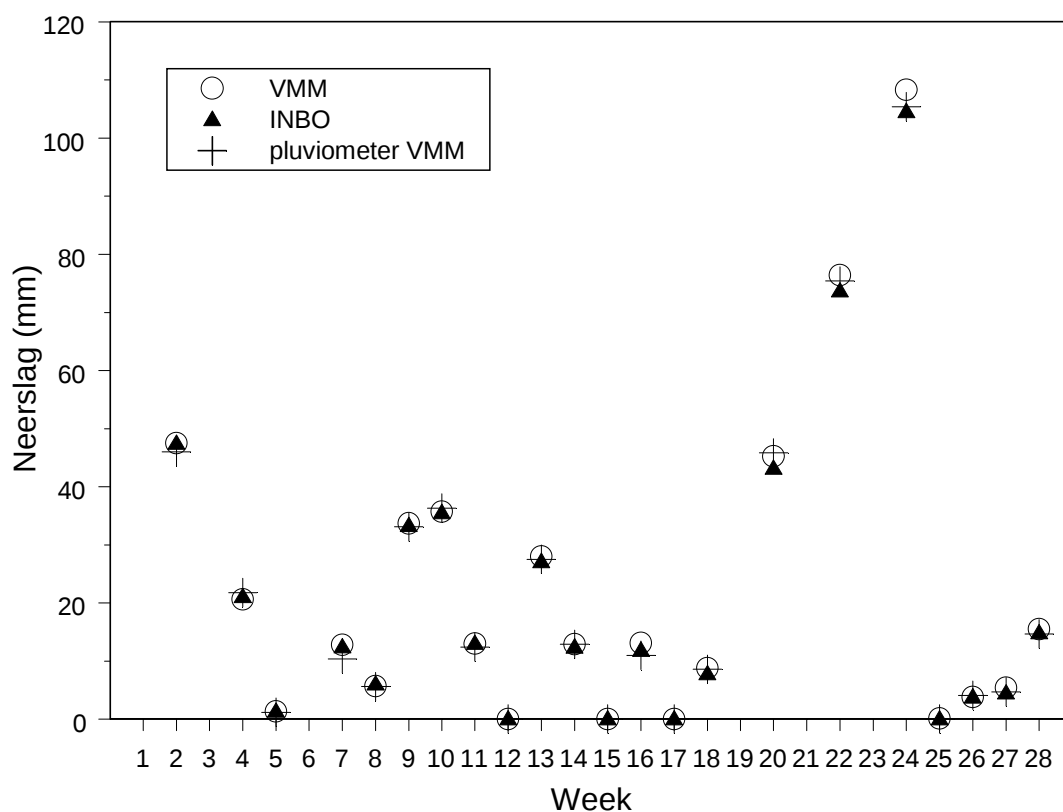


Figuur 6 Vergelijking van de analyseresultaten van de eigen stalen met de duplostalen. A) Periodes waarin een duplostaal van beide collectoren werd geanalyseerd. B) Periodes waarin een duplostaal van één collector werd geanalyseerd.

4.2 Neerslaghoeveelheid

Een overzicht van de wekelijks geregistreeerde neerslaghoeveelheden door de INBO-collector en de VMM-collector is weergegeven in Figuur 7. Ook de gegevens van de lokale pluviometer van de VMM zijn ter vergelijking in de grafiek opgenomen. Omdat in de weken 1, 3, 19, 21 en 23 telkens één van beide collectoren niet kon bemonsterd worden, werden de neerslaghoeveelheden van die weken opgeteld bij die van de volgende week en toegekend aan respectievelijk de weken 2, 4, 20, 22 en 24. De gegevens die tijdens week 6 verzameld werden zijn weggelaten omdat de VMM-collector tijdens die week defect raakte. Op te merken valt nog dat de werking van de VMM-collector op zeker moment is bijgesteld, omdat de klep zich soms onnodig opende wanneer het niet regende. Dit heeft vermoedelijk echter geen effect gehad op de geregistreeerde neerslaghoeveelheid.

De VMM-collector registreerde tijdens de volledige duur van de vergelijkende studie in totaal 487,8 mm neerslag, de INBO-collector 474,1 mm. De pluviometer van de VMM registreerde in deze periode 476,9 mm neerslag, wat tussen de waarde van beide natte-depositievangers ligt.

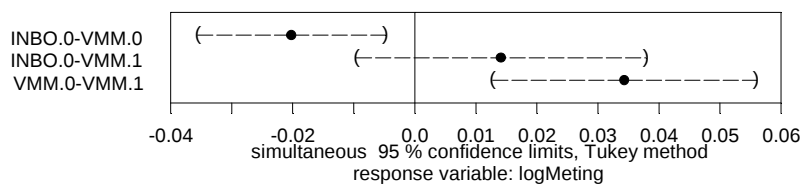


Figuur 7 Wekelijks geregistreeerde neerslaghoeveelheid (mm) voor beide natte-depositievangers en de lokale pluviometer van VMM.

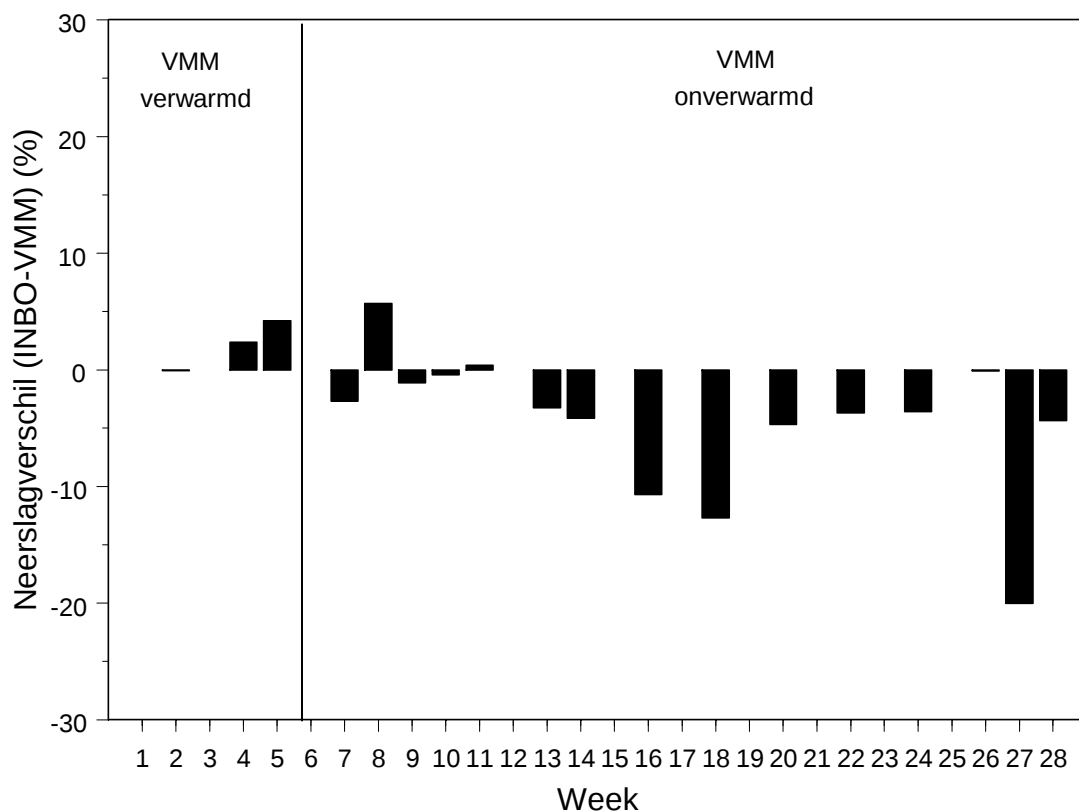
De analyse met linear mixed-effects models leert dat de neerslaghoeveelheden verzameld door de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector significant verschillen (Tabel 3, Figuur 8). De INBO-collector registreert gemiddeld 2,0% minder neerslag dan de niet-verwarmde VMM-collector. Het verschil varieert van 0,0 tot 3,7 mm of 0,1 tot 20,0% op weekbasis (Figuur 9) en lijkt in zekere mate afhankelijk te zijn van de periodieke neerslaghoeveelheid. Verschillen >5% werden enkel opgetekend bij geringe neerslaghoeveelheden (<20mm), al werden ook bij neerslaghoeveelheden >40mm nog verschillen van 3-5% waargenomen (Figuur 10). Het aantal waarnemingen is echter te beperkt om een duidelijk verband te kunnen detecteren.

Tabel 3 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de neerslaghoeveelheid.

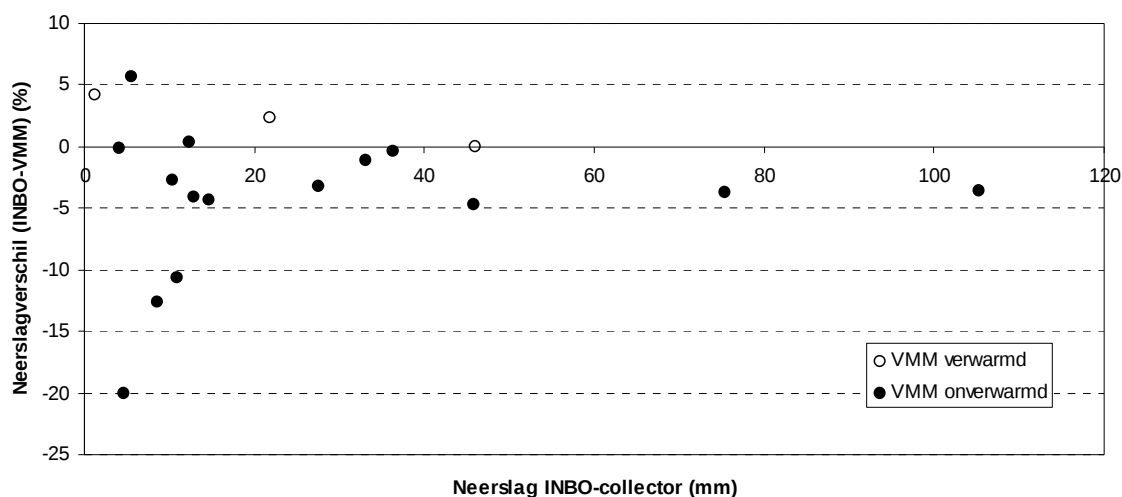
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,0202	0,00592	-0,0356	-0,00484	***
INBO.0-VMM.1	0,0141	0,00913	-0,0096	0,03780	NS



Figuur 8 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de neerslaghoeveelheid. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.



Figuur 9 Verschiedenheid in gemeten neerslaghoeveelheid (referentie INBO) voor beide natte-depositievangers (%). Een positief verschil wijst op een grotere geregistreerde hoeveelheid bij de INBO-collector.



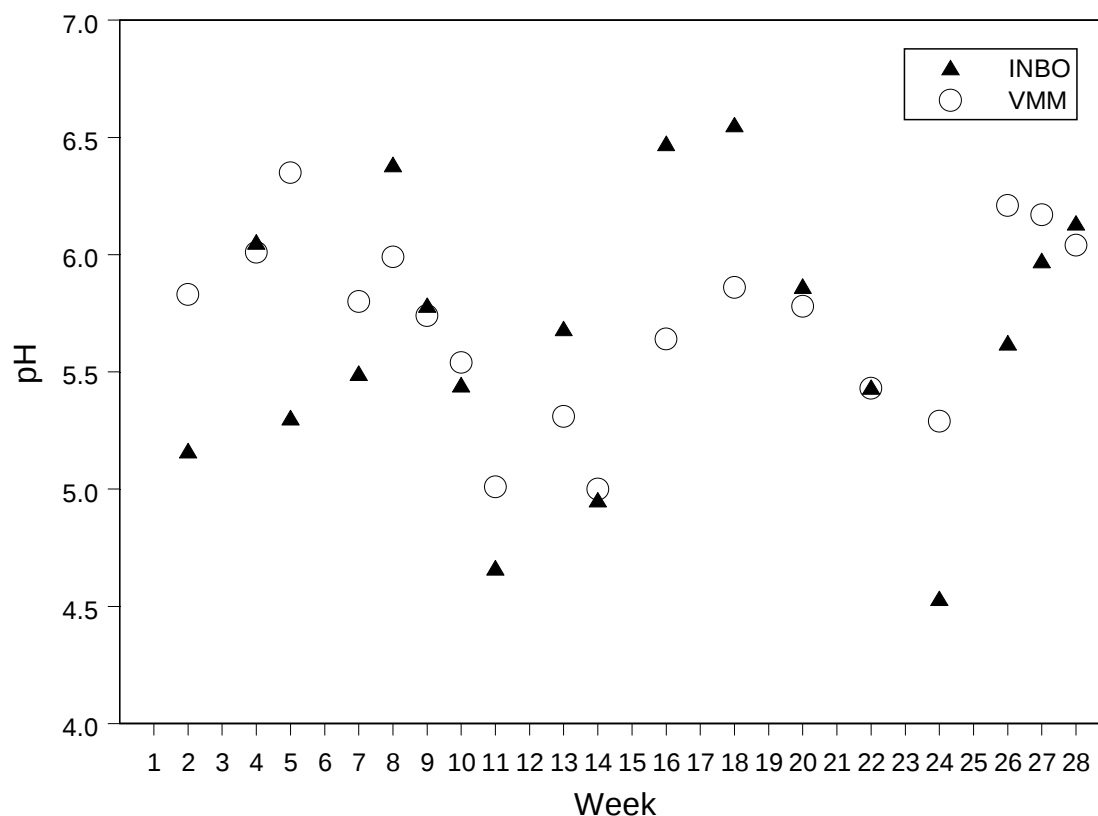
Figuur 10 Verschil in gemeten neerslaghoeveelheid (referentie INBO) voor beide natte-depositievangers (%) in functie van de neerslaghoeveelheid geregistreerd door de INBO-collector (mm).

Ook met de variabele 'Duur' werd een significant verband gevonden. Dit is echter logisch: indien de staalnameperiode langer is (2 weken i.p.v. 1 week) kan ook meer neerslag worden verwacht.

4.3 Chemische parameters

4.3.1 pH

De pH-waarden gemeten op stalen van eenzelfde periode verschillen vaak sterk voor beide natte-depositievangers (tot meer dan 1 pH-eenheid) (Figuur 11). Een systematische afwijking valt echter niet te ontdekken: bij 8 periodes werd door het INBO de hoogste waarde gemeten, bij 10 periodes door de VMM. Een mogelijke verklaring zijn de lage ionenconcentraties in natte-depositiestalen, die ervoor zorgen dat deze oplossingen zeer zwak gebufferd zijn. Kleine veranderingen in de ionenconcentraties, mogelijk te wijten aan (bacteriële) omzettingen tussen het tijdstip dat de neerslag werd opgevangen en de analyse in het labo (vaak omzetting van NH_4^+ of NO_2^- in NO_3^-), kunnen al tot belangrijke wijzigingen van de pH leiden.



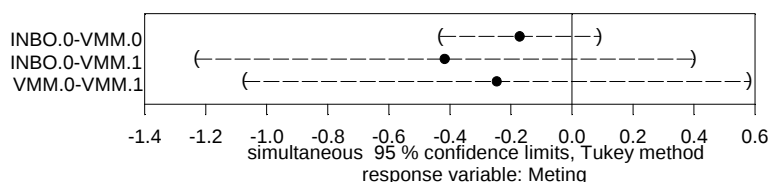
Figuur 11 pH-waarde per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models toont ook aan dat de pH-waarden voor de INBO-collector niet significant verschillen van die van de niet-verwarmde VMM-collector en dus vergelijkbaar zijn (Tabel 4, Figuur 12).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 4 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de pH-metingen.

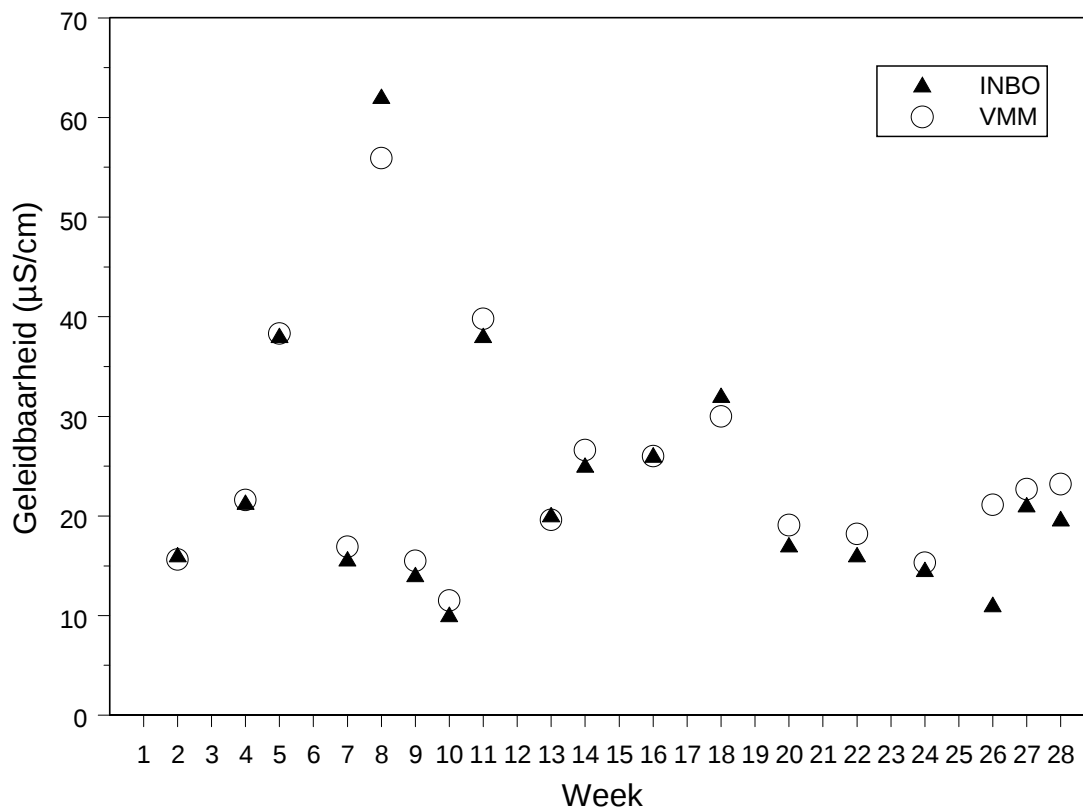
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,170	0,100	-0,431	0,090	NS
INBO.0-VMM.1	-0,416	0,313	-1,230	0,398	NS



Figuur 12 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de pH-metingen. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.2 Geleidbaarheid (EC)

De geleidbaarheid van de stalen van eenzelfde periode vertoont geringe verschillen tussen beide collectoren. Bij 13 periodes werd door de VMM een iets hogere waarde gemeten, bij 4 periodes door het INBO, maar het verschil bedraagt gemiddeld slechts 1,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figuur 13).



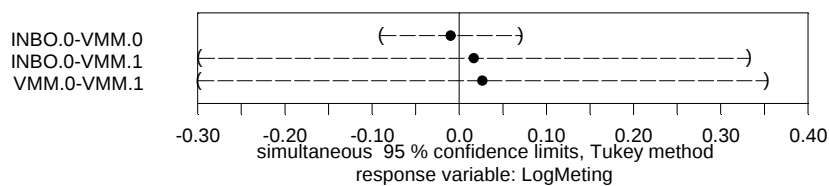
Figuur 13 Geleidbaarheid per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models toont ook aan dat de geleidbaarheid voor de INBO-collector niet significant verschilt van die van de niet-verwarmde VMM-collector en dus vergelijkbaar is (Tabel 5, Figuur 14).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 5 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de geleidbaarheid (EC).

Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,010	0,031	-0,090	0,070	NS
INBO.0-VMM.1	0,017	0,121	-0,298	0,332	NS

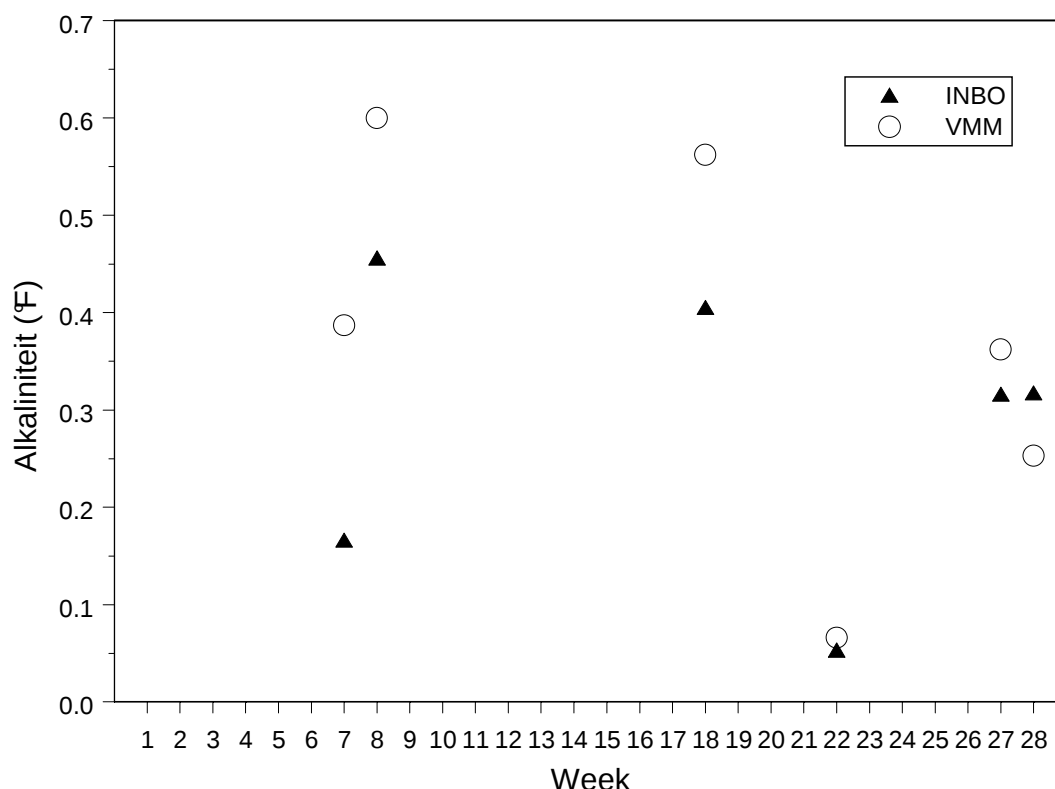


Figuur 14 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de geleidbaarheid (EC). De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.3 Alkaliniteit

De vergelijking van de alkaliniteitswaarden werd bemoeilijkt door het feit dat er slechts 6 periodes beschikbaar waren waarin de alkaliniteit op de stalen van beide natte-depositievangers werd gemeten. Het betrof enkel stalen uit de periode dat de VMM-collector niet werd verwarmd.

De VMM rapporteerde voor de eerste 3 van de 6 beschikbare periodes een veel hogere waarde dan het INBO. Voor de laatste 3 periodes lagen de alkaliniteitswaarden wel in elkaars buurt (Figuur 15). Van een systematisch verschil lijkt dus geen sprake te zijn. Het is niet duidelijk waarom er in het begin een groot verschil was en daarna niet meer.



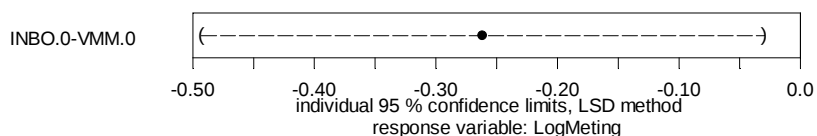
Figuur 15 Alkaliniteit per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models geeft een significant verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. Gemiddeld lagen de waarden van de VMM 30% hoger dan die gerapporteerd door het INBO (Tabel 6, Figuur 16).

Door dit verschil kunnen de analyseresultaten voor alkaliniteit van beide toestellen niet zomaar vergeleken worden. Daarvoor is eerst meer diepgaand onderzoek naar de oorzaak en de omvang van het verschil noodzakelijk.

Tabel 6 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de alkaliniteit.

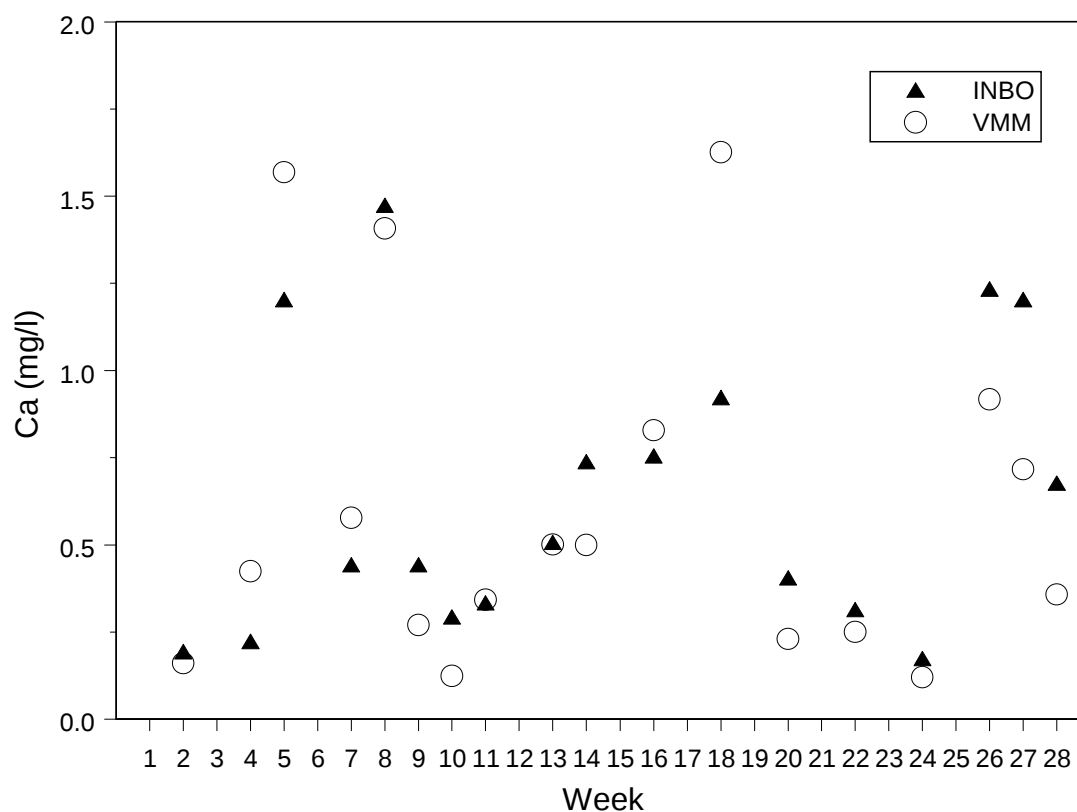
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,262	0,083	-0,493	-0,030	***



Figuur 16 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de alkaliniteit. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.4 Calcium (Ca^{2+})

De calciumwaarden gemeten door het INBO en de VMM komen (na de noodzakelijke correctie van de INBO-waarden) op enkele uitschieters na vrij goed overeen (Figuur 17).



Figuur 17 Ca-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

Met de linear mixed-effects models analyse werd geen significant verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector gevonden, wat aantoont dat de calciumwaarden

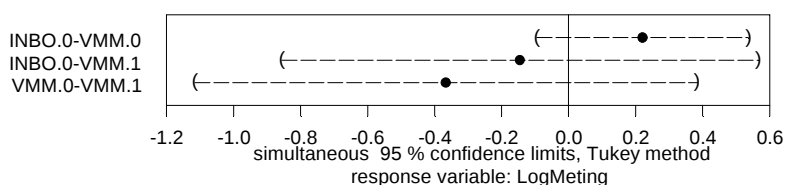
van beide natte-depositievangers (met inachtneming van de correctie van de INBO-waarden) vergelijkbaar zijn (Tabel 7, Figuur 18).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Met de variabele 'Duur' werd een significant negatief verband gevonden, wat zou wijzen op een daling van de Ca-concentraties bij langere bewaarduur (-55,3%). Dit is echter onwaarschijnlijk, want normaal gezien is de Ca-concentratie van een regenwaterstaal stabiel (Karlsson et al. 2000), zeker binnen de korte termijn van 2 weken en onder normale bewaarcondities. Mogelijk is het negatief verband met de variabele 'Duur' te wijten aan de correctie van de INBO-waarden of aan toevallig lagere Ca-concentraties in de stalen die 2 weken werden bewaard.

Tabel 7 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Ca-concentraties.

Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	0,221	0,122	-0,095	0,537	NS
INBO.0-VMM.1	-0,145	0,273	-0,885	0,565	NS



Figuur 18 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Ca-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

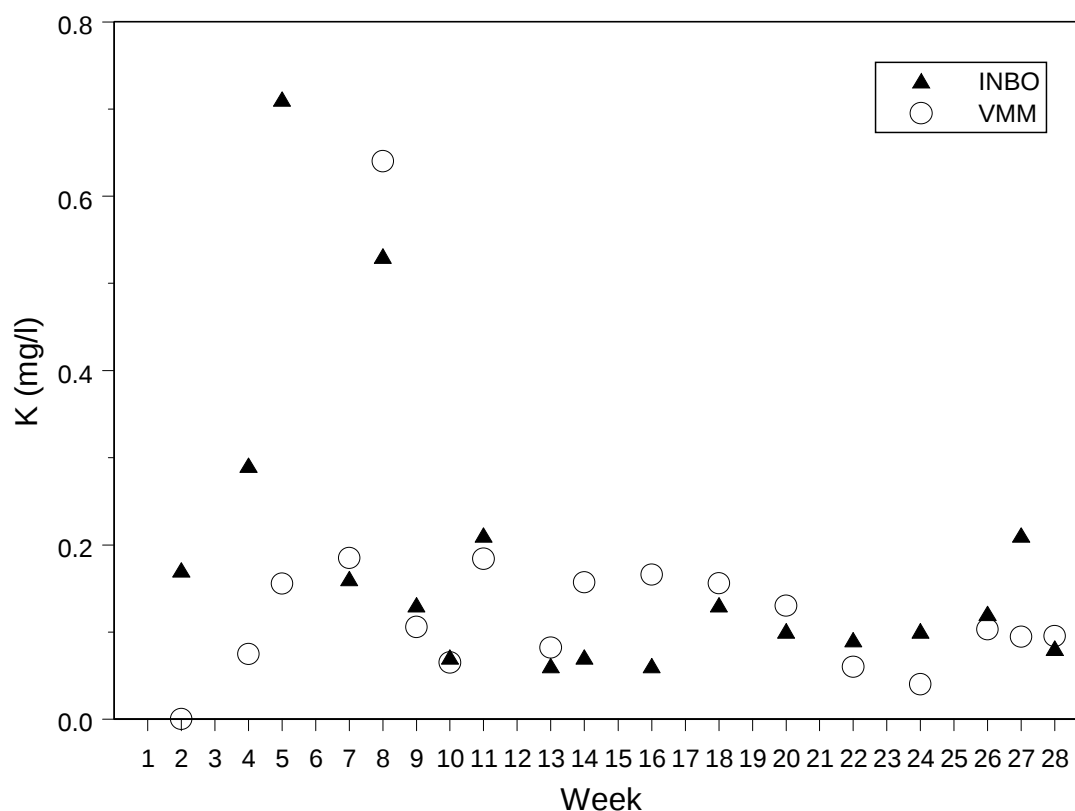
4.3.5 Kalium (K^+)

De gemeten kaliumconcentraties vertonen voor een aantal periodes grote verschillen tussen beide natte-depositievangers. In de weken 1, 4 en 5 liggen de waarden die door het INBO werden gerapporteerd ver boven die van de VMM (Figuur 19). In de weken 8, 14 en 16 werd dan weer door de VMM een hogere concentratie gemeten. Dit komt mogelijk doordat de concentraties zeer laag zijn en in de buurt komen van de detectielimiet (<2 mg/l bij de meeste stalen), waardoor de onzekerheid op de meetwaarde relatief groot is.

Met de linear mixed-effects models analyse werd geen significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector (Tabel 8, Figuur 20). Hoewel de meetwaarden in bepaalde periodes relatief grote verschillen vertonen, zijn de kaliumwaarden gemiddeld genomen dus vergelijkbaar.

Wel werd een duidelijk significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector. De gemeten K-concentraties bij de verwarmde VMM-collector waren 80% lager dan bij de INBO-collector. Dit resultaat moet echter sterk gerelativeerd worden omdat het een vergelijking van slechts 2 gepaarde waarnemingen betreft.

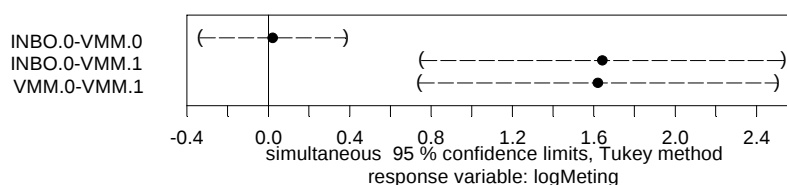
Voor kalium werd ook een significant negatief verband gevonden met de variabele 'Duur', wat zou wijzen op een daling van de K-concentraties bij langere bewaarduur (-29,2%). Dit is echter onwaarschijnlijk, want normaal gezien is de K-concentratie van een regenwaterstaal vrij stabiel, zeker binnen de korte termijn van 2 weken en onder normale bewaarcondities (Karlsson et al. 2000). Vermoedelijk is het negatief verband met de variabele 'Duur' dus te wijten aan toevallig lagere K-concentraties in de stalen die 2 weken werden bewaard.



Figuur 19 K-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

Tabel 8 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de K-concentraties.

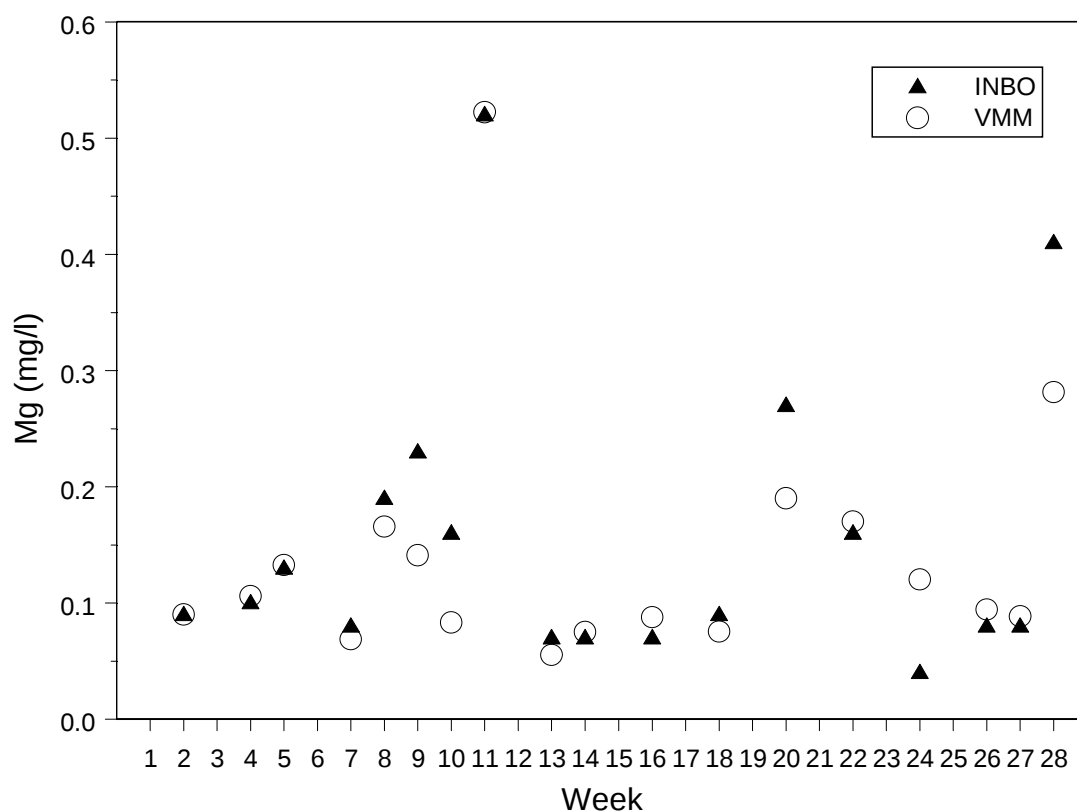
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	0,022	0,138	-0,337	0,38	NS
INBO.0-VMM.1	1,640	0,343	-0,752	2,53	***



Figuur 20 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de K-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.6 Magnesium (Mg^{2+})

De magnesiumconcentraties die in stalen van dezelfde periode werden gemeten lagen voor beide collectoren meestal zeer dicht bij elkaar (Figuur 21). Alleen bij 5 staalnameperiodes (de weken 9, 10, 20, 24 en 28) werden iets grotere afwijkingen gerapporteerd, maar het verschil was slechts in 1 geval groter dan 0,1 mg/l. De resultaten van beide natte-depositievangers voor magnesium zijn dus vrij goed vergelijkbaar.



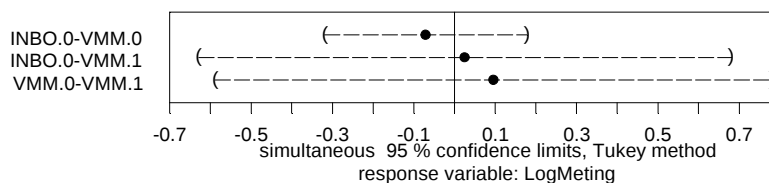
Figuur 21 Mg-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models geeft geen significant verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector, wat bevestigt dat de magnesiumconcentraties voor beide natte-depositievangers vergelijkbaar zijn (Tabel 9, Figuur 22).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 9 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Mg-concentraties.

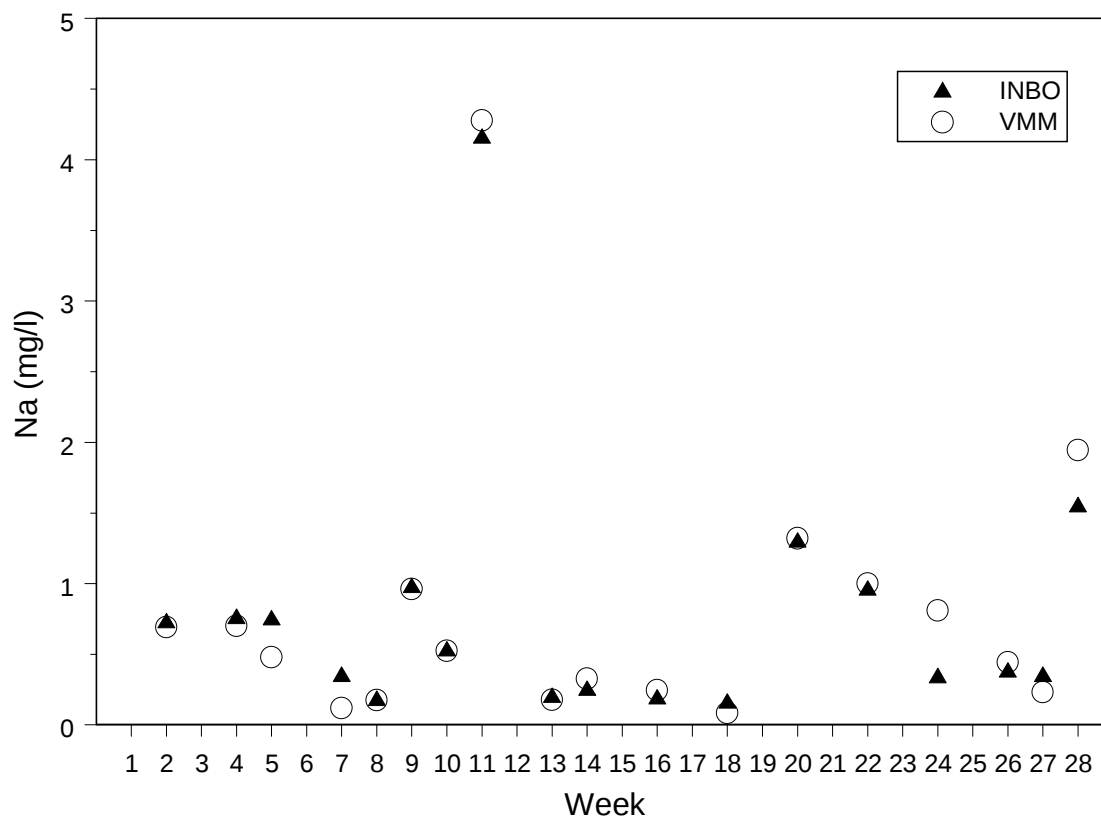
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,071	0,096	-0,320	0,178	NS
INBO.0-VMM.1	0,025	0,252	-0,629	0,679	NS



Figuur 22 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Mg-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.7 Natrium (Na^+)

De natriumconcentraties die in stalen van dezelfde periode werden gemeten lagen voor beide collectoren meestal zeer dicht bij elkaar (Figuur 23). Alleen in de weken 5, 7, 24 en 28 werden iets grotere verschillen gerapporteerd, maar altijd kleiner dan 0,5 mg/l. De resultaten van beide collectoren voor natrium zijn dus goed vergelijkbaar.



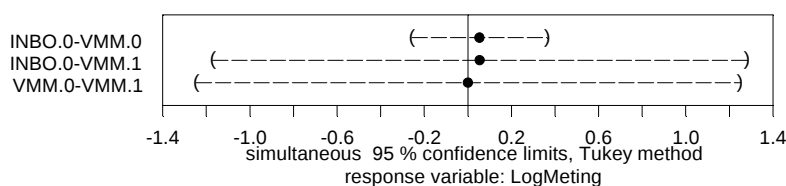
Figuur 23 Na-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models geeft geen significant verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector, wat bevestigt dat de natriumconcentraties voor beide natte-depositievangers vergelijkbaar zijn (Tabel 10, Figuur 24).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 10 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Na-concentraties.

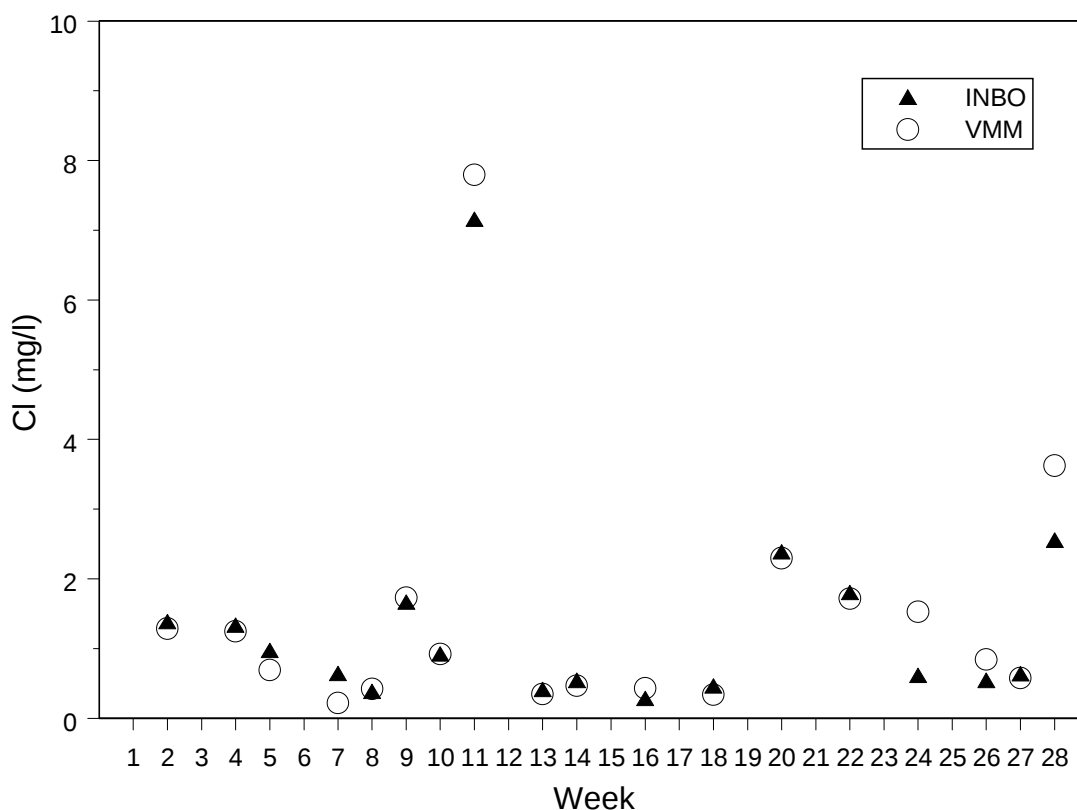
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	0,054	0,119	-0,256	0,364	NS
INBO.0-VMM.1	0,055	0,472	-1,170	1,280	NS



Figuur 24 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Na-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.8 Chloride (Cl^-)

De chloridenconcentraties die in stalen van dezelfde periode werden gemeten lagen voor beide collectoren meestal zeer dicht bij elkaar (Figuur 25). Alleen in de weken 7, 11, 24 en 28 werden iets grotere verschillen gerapporteerd, met een maximum van 1,1 mg/l. De resultaten van beide natte-depositievangers voor chloride zijn dus goed vergelijkbaar.



Figuur 25 Cl-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

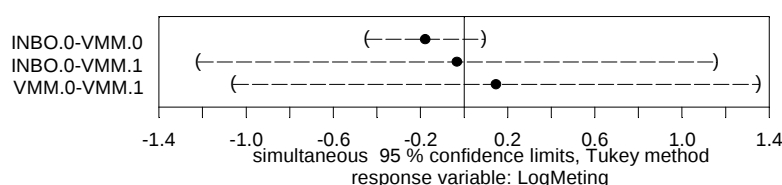
De analyse met linear mixed-effects models geeft geen significant verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector, wat bevestigt dat de chloridenconcentraties voor beide natte-depositievangers vergelijkbaar zijn (Tabel 11, Figuur 26).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Wel werd voor chloride een significant positief verband gevonden met de variabele 'Duur', wat zou wijzen op een toename van de Cl-concentraties bij langere bewaarduur (+59,0%). Dit is echter onwaarschijnlijk, want normaal gezien is de Cl-concentratie van een regenwaterstaal vrij stabiel, zeker binnen de korte termijn van 2 weken en onder normale bewaarcondities (Karlsson et al. 2000). Bovendien is de Cl-concentratie altijd sterk gecorreleerd met de Na-concentratie (hier: $R^2=0,995$ voor de INBO-waarden, $R^2=0,998$ voor de VMM-waarden), omdat beide ionen in Vlaanderen voornamelijk afkomstig zijn van zeezout (NaCl), dat door de wind van over zee landinwaarts wordt gevoerd (Verstraeten et al. 2008). Vermoedelijk is het negatief verband met de variabele 'Duur' dus te wijten aan toevallig hogere Cl-concentraties in de stalen die 2 weken werden bewaard.

Tabel 11 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p<0.05$, **: $p<0.01$, ***: $p<0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Cl-concentraties.

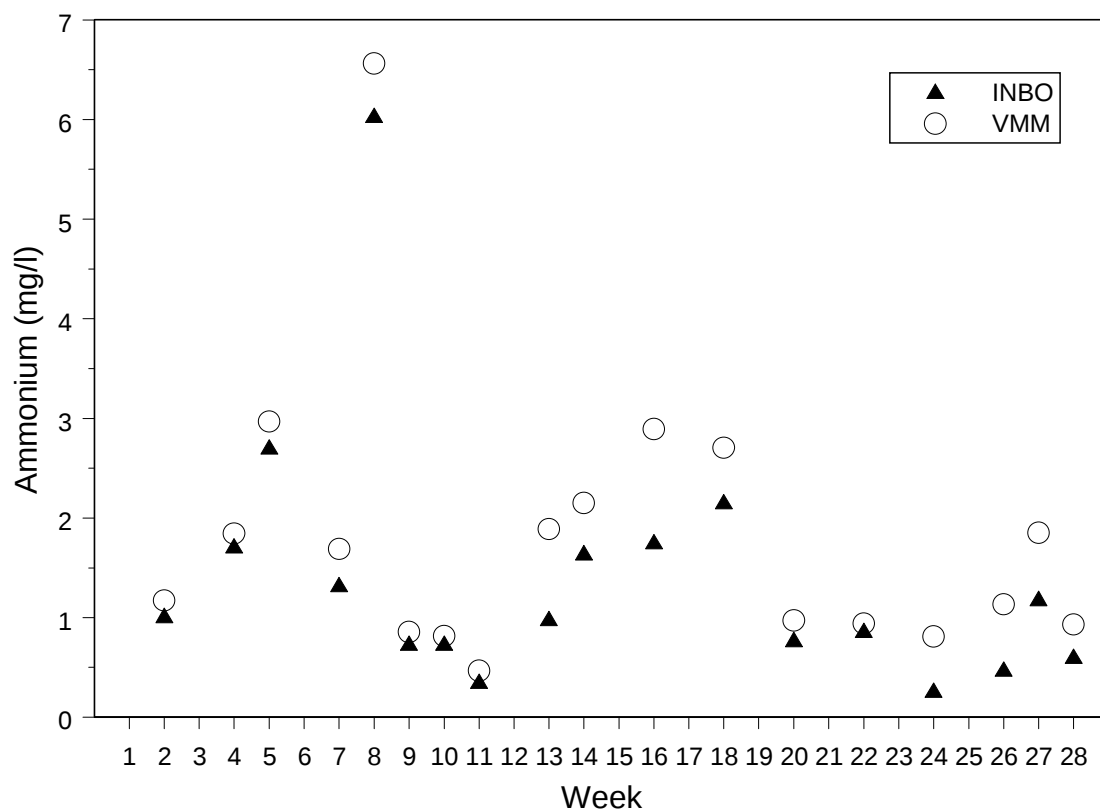
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,178	0,104	-0,448	0,091	NS
INBO.0-VMM.1	-0,033	0,458	-1,220	1,160	NS



Figuur 26 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Cl-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.9 Ammonium (NH_4^+)

Bij ammonium valt op dat de concentraties gemeten door de VMM bij alle stalen hoger waren dan die gemeten door het INBO (Figuur 27). Mogelijk is hier dus sprake van een systematische afwijking. Het verschil was bij 8 van de 18 stalen groter dan 0,5 mg/l en bedroeg maximaal 1,14 mg/l. Gezien de relatief lage concentraties in de neerslagstalen (bij 17 van de 18 stalen <3 mg/l) is dit een vrij aanzienlijk verschil.



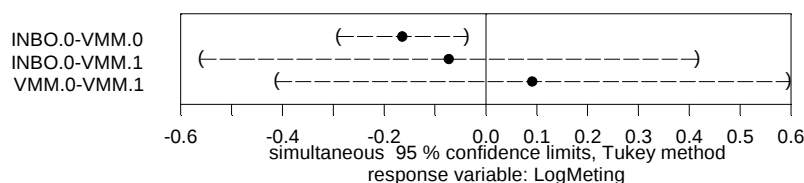
Figuur 27 Ammoniumconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models bevestigt dat er een significant verschil is tussen de ammoniumconcentraties van de INBO-collector en de onverwarmde VMM-collector (Tabel 12, Figuur 28). De gemeten NH_4 -concentraties bij de onverwarmde VMM-collector zijn gemiddeld 17,8% of 0,17 mg/l hoger dan bij de INBO-collector. Het verschil kan zowel te wijten zijn aan de werking van het toestel als aan de analysemethode die in de labo's werd gebruikt, maar om te bepalen welk van beide factoren een rol speelt is meer diepgaand vergelijkend onderzoek nodig.

Tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 12 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de ammoniumconcentraties.

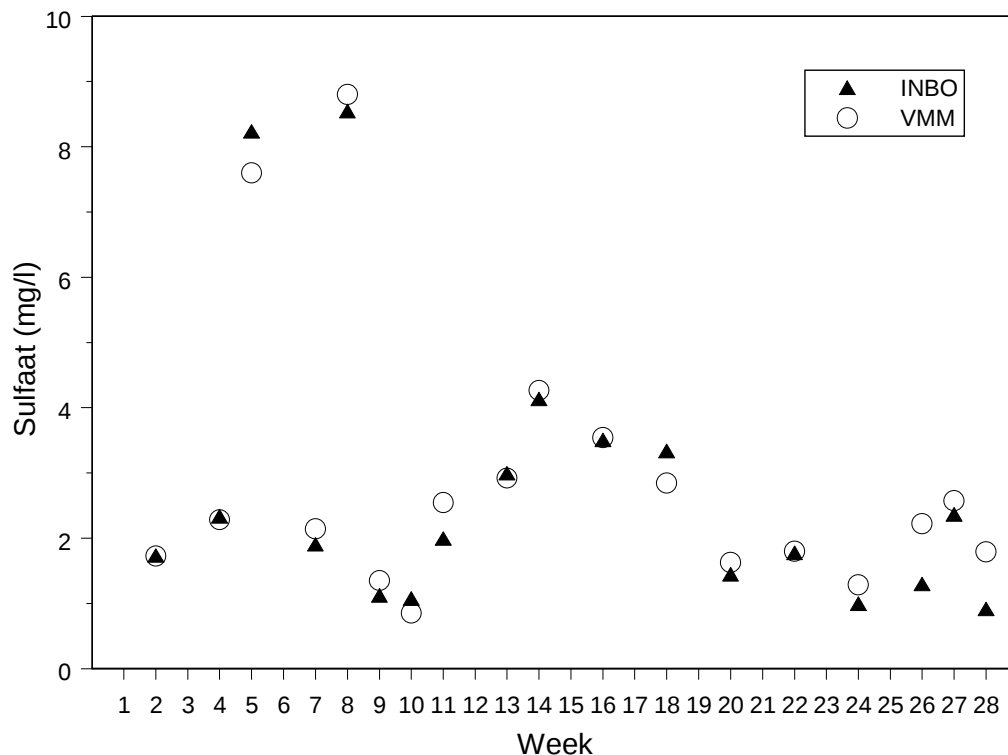
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,164	0,049	-0,290	-0,038	***
INBO.0-VMM.1	-0,072	0,188	-0,560	0,416	NS



Figuur 28 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de ammoniumconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.10 Sulfaat (SO_4^{2-})

De sulfaatconcentraties die in stalen van dezelfde periode werden gemeten lagen voor beide natte-depositievangers meestal dicht bij elkaar (verschil $<0,3$ mg/l). Bij de stalen van de weken 5, 11, 18, 26 en 28 was het verschil iets groter, met een maximum van 0,95 mg/l (Figuur 29). De waarde van de INBO-collector ligt bij 13 van de 18 stalen wel lager dan die van de VMM-collector. Dit is in overeenstemming met de aanwijzing voor een mogelijk systematische afwijking die we voor sulfaat bij de analyses van de duplostalen vaststelden, maar gezien het geringe aantal stalen kan dit ook toeval zijn.



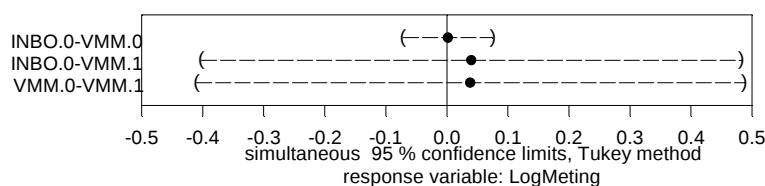
Figuur 29 Sulfaatconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

Bij de analyse met linear mixed-effects models vinden we geen significant verschil tussen de sulfaatconcentraties van de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector, wat uitwijst dat de sulfaatconcentraties van beide natte-depositievangers vergelijkbaar zijn (Tabel 13, Figuur 30).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 13 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de sulfaatconcentraties.

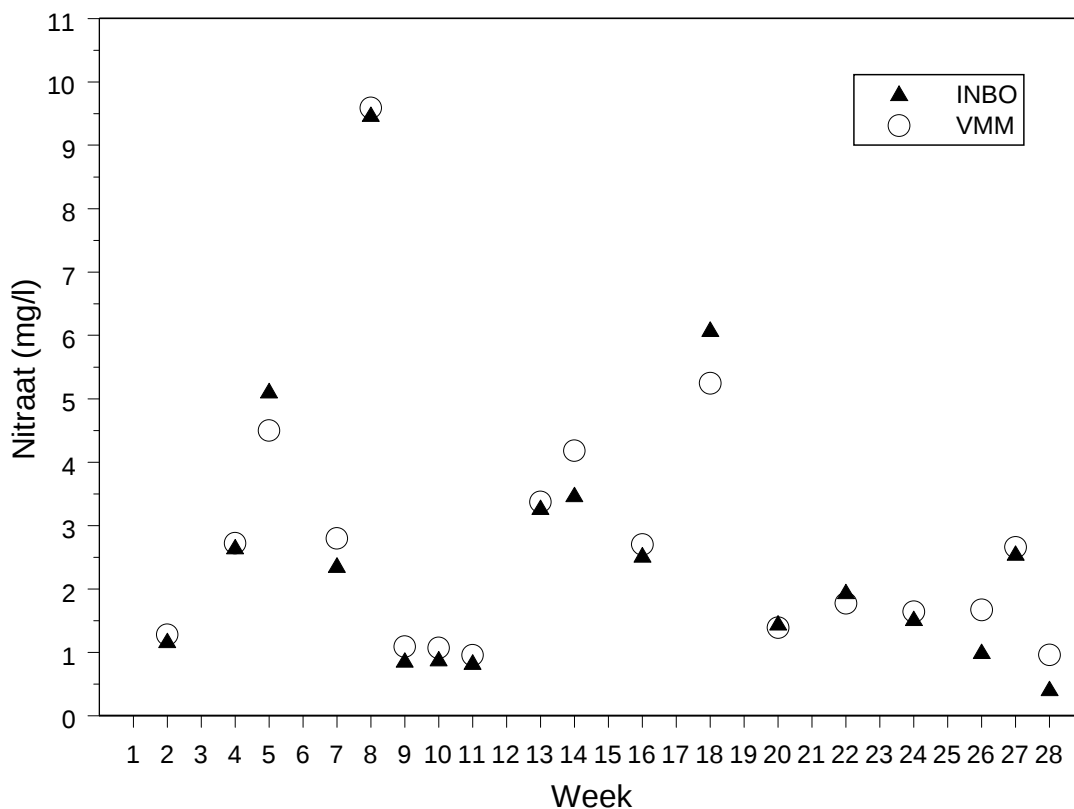
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	0,002	0,028	-0,072	0,075	NS
INBO.0-VMM.1	0,040	0,170	-0,402	0,483	NS



Figuur 30 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de sulfaatconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.11 Nitraat (NO_3^-)

De nitraatconcentraties die in stalen van dezelfde periode werden gemeten lagen voor beide natte-depositievangsters meestal dicht bij elkaar (verschil $<0,3$ mg/l). Bij de stalen van de weken 5, 7, 14, 18, 26 en 28 was het verschil iets groter, met een maximum van $0,84$ mg/l (Figuur 31). De waarde van de INBO-collector ligt bij 14 van de 18 stalen wel lager dan die van de VMM-collector. Dit is in overeenstemming met de mogelijk systematische afwijking die we voor nitraat bij de analyses van de duplostalen vaststelden, maar gezien het geringe aantal stalen kan dit ook toeval zijn.



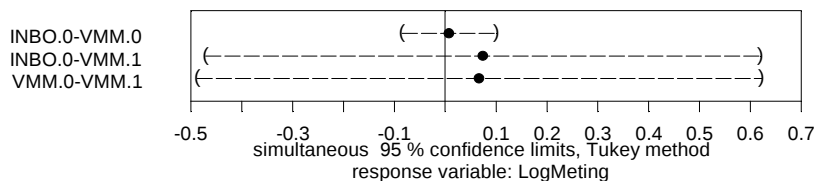
Figuur 31 Nitraatconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangsters.

Bij de analyse met linear mixed-effects models vinden we geen significant verschil tussen de nitraatconcentraties van de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector, wat uitwijst dat de nitraatconcentraties van beide natte-depositievangsters vergelijkbaar zijn (Tabel 14, Figuur 32).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 14 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de nitraatconcentraties.

Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	0,0075	0,036	-0,085	0,100	NS
INBO.0-VMM.1	0,0740	0,210	-0,471	0,619	NS



Figuur 32 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de nitraatconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.12 Overzicht

In Tabel 15 is per parameter een overzicht gegeven van de procentuele verschillen tussen enerzijds de INBO-collector en de onverwarmde VMM-collector (VMM.0) en anderzijds de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector (VMM.1). Ook het verband met de variabele duur is weergegeven.

Tabel 15 Procentueel verschil voor de onderzochte parameters tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector (VMM.0) en tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector (VMM.1), met tussen haakjes het significantieniveau (NS: niet significant, *: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$). Voor elke parameter is ook het verband met de variabele 'Duur' weergegeven.

Parameter	Variabele		
	Methode		Duur
	VMM.0	VMM.1	
Neerslaghoeveelheid	+2,0% (**)	-1,4% (NS)	+1,6% (*)
pH	+18,5% (NS)	+51,9% (NS)	+6,6% (NS)
EC	+1,0% (NS)	-1,7% (NS)	-2,3% (NS)
Alkaliniteit	-23,0% (*)	-	-188,3% (NS)
Ca ²⁺	-19,8% (NS)	+15,6% (NS)	-55,3% (**)
K ⁺	-2,2% (NS)	-80,7% (***)	-29,2% (*)
Mg ²⁺	+7,4% (NS)	-2,5% (NS)	+18,1% (NS)
Na ⁺	-5,3% (NS)	-5,4% (NS)	+59,0% (NS)
Cl ⁻	+19,5% (NS)	3,3% (NS)	+59,0% (*)
NH ₄ ⁺	+17,8% (**)	+7,5% (NS)	-7,7% (NS)
SO ₄ ²⁻	-0,2% (NS)	-3,9% (NS)	-6,8% (NS)
NO ₃ ⁻	-0,7% (NS)	-7,1% (NS)	-12,3% (NS)

5 Conclusies

De INBO-collector registreert gemiddeld 2% meer neerslag dan de VMM-collector. Dit is een significant verschil. Het verschil houdt verband met de periodieke neerslaghoeveelheid, waarbij verschillen >5% alleen bij geringe neerslaghoeveelheden (<20 mm) worden geregistreerd. Toch werden bij neerslaghoeveelheden van >40 mm nog verschillen van 3-5% genoteerd. Om een duidelijk verband te kunnen opstellen zijn meer metingen nodig.

Voor alkaliniteit werd een significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. Dit verschil bleek niet systematisch, maar het aantal meetwaarden dat kon vergeleken worden (6 stalen) was te beperkt om conclusies te kunnen trekken. Daarvoor is verder onderzoek naar de oorzaak en de omvang van het verschil is noodzakelijk.

Ook voor NH_4^+ werd een vrij aanzienlijk en significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. De VMM meet gemiddeld hogere NH_4^+ concentraties (+17,8%) dan het INBO. De analyse van de duplostalen leerde dat de oorzaak waarschijnlijk niet bij het toestel ligt, maar eerder moet worden gezocht bij de bewaring van het staal, het transport van het staal en/of verschillen in labopraktijk. Om de precieze oorzaak te achterhalen is verder onderzoek nodig.

Voor pH, geleidbaarheid (EC), Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , NO_3^- en SO_4^{2-} werd geen verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. Voor deze elementen zijn de analyseresultaten van beide natte-depositievangers vergelijkbaar en onderling uitwisselbaar.

Voor Ca^{2+} , K^+ en Cl^- werd een significant verband gevonden met de variabele 'Duur', wat zou wijzen op een veranderende concentratie indien de stalen 1 in plaats van 2 weken bewaard worden. Vermoedelijk is dit te wijten aan toevallig hogere of lagere concentraties in de stalen die 2 weken werden bewaard, want de concentraties van Ca^{2+} , K^+ en Cl^- zijn binnen de korte periode van 2 weken normaal gezien stabiel in stalen van neerslagwater onder normale bewaarcondities.

6 Referenties

Karlsson V, Laurén M, Peltoniemi S, 2000. Stability of major ions and sampling variability in daily bulk precipitation samples. *Atmospheric Environment* 34 (28): 4859-4865.

Verstraeten A, Sioen G, Neiryck J, Coenen S, Roskams P, 2008. Bosgezondheid in Vlaanderen. Bosvitaliteitsinventaris, meetnet Intensieve Monitoring Bosecosystemen en meetstation luchtverontreiniging. Resultaten 2007. Rapporten van het Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek. INBO.R.2008.30.

7 Bijlagen

Bijlage I Ruwe analyseresultaten voor de stalen van de INBO-collector geanalyseerd door het INBO-labo.

Toestel	Labo	week	Start	Einde	mm	pH	EC	Alkal. °F	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO3 mg/l	NO2 mg/l	NH4 mg/l	PO4 mg/l	opmerking
inbo	inbo	1	21-03-06	28-03-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	niet bemonsterd
inbo	inbo	2	21-03-06	04-04-06	47,5	5,16	16	nm	0,19	0,17	0,09	0,73	1,37	1,72	1,17	<0.1	1,01	nm	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	3	04-04-06	11-04-06	4,3	6,19	30	nm	0,49	0,39	0,2	1,7	3,5	3,0	1,8	<0.1	1,6	nm	
inbo	inbo	4	11-04-06	18-04-06	16,8	6,01	19	nm	0,15	0,26	0,07	0,51	0,76	2,14	2,88	<0.1	1,74	nm	
inbo	inbo	5	18-04-06	25-04-06	1,4	5,30	38	nm	1,20	0,71	0,13	0,75	0,96	8,22	5,11	<0.1	2,70	nm	
inbo	inbo	6	25-04-06	02-05-06	16,1	5,25	16	nm	0,27	0,13	0,08	0,56	1,01	2,01	2,34	<0.1	1,18	nm	toestel VMM defect, resultaten verwijderd
inbo	inbo	7	02-05-06	09-05-06	12,5	5,80	15	0,165	0,66	0,19	0,07	0,09	0,13	1,74	2,38	<0.1	1,49	<0.1	
inbo	inbo	8	09-05-06	16-05-06	6,0	6,38	62	0,455	1,47	0,53	0,19	0,18	0,37	8,53	9,47	<0.1	6,03	<0.1	
inbo	inbo	9	16-05-06	23-05-06	33,3	5,78	14	0,135	0,44	0,13	0,23	0,98	1,65	1,11	0,86	0,04	0,73	<0.1	
inbo	inbo	10	23-05-06	30-05-06	35,5	5,44	10	0,125	0,29	0,07	0,16	0,53	0,91	1,06	0,88	0,04	0,73	<0.1	
inbo	inbo	11	30-05-06	06-06-06	13,1	4,66	38	nm	0,33	0,21	0,52	4,16	7,14	1,98	0,83	<0.1	0,35	<0.1	
inbo	inbo	12	06-06-06	13-06-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	13	13-06-06	20-06-06	27,1	5,68	20	0,114	1,26	0,06	0,07	0,20	0,40	2,98	3,27	0,04	0,98	<0.1	
inbo	inbo	14	20-06-06	27-06-06	12,4	4,95	25	0,047	0,83	0,07	0,07	0,25	0,53	4,12	3,47	0,03	1,64	<0.1	
inbo	inbo	15	27-06-06	04-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	16	04-07-06	12-07-06	11,8	6,47	26	0,380	1,92	0,06	0,07	0,19	0,27	3,49	2,52	0,03	1,75	<0.1	
inbo	inbo	17	12-07-06	18-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	18	18-07-06	25-07-06	7,8	6,55	32	0,404	2,78	0,13	0,09	0,16	0,45	3,32	6,08	0,04	2,15	<0.1	
inbo	inbo	19	25-07-06	01-08-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	niet bemonsterd
inbo	inbo	20	25-07-06	08-08-06	43,2	5,86	17	0,067	0,64	0,10	0,27	1,30	2,37	1,43	1,45	0,03	0,77	<0.1	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	21	08-08-06	15-08-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	niet bemonsterd
inbo	inbo	22	08-08-06	22-08-06	73,7	5,43	16	0,052	0,49	0,09	0,16	0,96	1,79	1,76	1,94	0,06	0,86	<0.1	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	23	22-08-06	29-08-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	niet bemonsterd
inbo	inbo	24	22-08-06	05-09-06	104,6	4,53	15	nm	0,17	0,10	0,04	0,34	0,60	0,98	1,52	<0.1	0,26	<0.1	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	25	05-09-06	12-09-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	26	12-09-06	19-09-06	3,8	5,62	11	0,250	1,23	0,12	0,08	0,38	0,53	1,28	1,00	<0.1	0,47	<0.1	
inbo	inbo	27	19-09-06	26-09-06	4,5	5,97	21	0,315	1,72	0,21	0,08	0,35	0,62	2,35	2,55	0,09	1,18	<0.1	
inbo	inbo	28	26-09-06	03-10-06	14,9	6,13	20	0,316	1,00	0,08	0,41	1,55	2,54	0,90	0,41	<0.1	0,60	<0.1	

nm: niet gemeten

Bijlage II Ruwe analyseresultaten voor de stalen van de VMM-collector geanalyseerd door het VMM-labo.

Toestel	Labo	week	Start	Einde	mm	pH	EC	Alkal. mg HCO ₃ /l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	NO ₃ mg/l	NO ₂ mg/l	NH ₄ mg/l	PO ₄ mg/l	opmerking
vmm	vmm	1	21-03-06	28-03-06	18,1	5,98	16	nm	0,24	<0.01	0,06	0,45	0,87	1,59	1,02	0,20	1,39	<0.05	
vmm	vmm	2	28-03-06	04-04-06	29,4	5,73	16	nm	0,11	<0.01	0,11	0,83	1,55	1,81	1,44	<0.035	1,04	<0.05	
vmm	vmm	3	04-04-06	11-04-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	niet bemonsterd
vmm	vmm	4	04-04-06	18-04-06	20,6	6,01	22	nm	0,42	0,07	0,11	0,70	1,25	2,28	2,72	0,17	1,84	<0.05	neerslag van 2 weken
vmm	vmm	5	18-04-06	25-04-06	1,3	6,35	38	nm	1,57	0,16	0,13	0,48	0,69	7,60	4,50	0,22	2,97	<0.05	
vmm	vmm	6	25-04-06	02-05-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	toestel defect, geen gegevens
vmm	vmm	7	02-05-06	09-05-06	12,8	5,80	17	2,358	0,58	0,18	0,07	0,12	0,22	2,15	2,80	<0.035	1,69	<0.05	
vmm	vmm	8	09-05-06	16-05-06	5,7	5,99	56	3,657	1,41	0,64	0,17	0,17	0,42	8,80	9,59	0,09	6,56	<0.05	
vmm	vmm	9	16-05-06	23-05-06	33,7	5,74	16	nm	0,27	0,11	0,14	0,96	1,73	1,35	1,09	<0.035	0,86	<0.05	
vmm	vmm	10	23-05-06	30-05-06	35,7	5,54	12	nm	0,12	0,06	0,08	0,52	0,92	0,85	1,07	<0.035	0,81	<0.05	
vmm	vmm	11	30-05-06	06-06-06	13,0	5,01	40	nm	0,34	0,18	0,52	4,28	7,80	2,55	0,95	<0.035	0,47	<0.05	
vmm	vmm	12	06-06-06	13-06-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	13	13-06-06	20-06-06	28,0	5,31	20	nm	0,50	0,08	0,06	0,18	0,35	2,92	3,37	<0.035	1,89	<0.05	
vmm	vmm	14	20-06-06	27-06-06	12,9	5,00	27	nm	0,50	0,16	0,07	0,33	0,47	4,27	4,18	<0.035	2,15	<0.05	
vmm	vmm	15	27-06-06	04-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	16	04-07-06	12-07-06	13,1	5,64	26	nm	0,83	0,17	0,09	0,25	0,43	3,54	2,70	0,12	2,89	<0.05	
vmm	vmm	17	12-07-06	18-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	18	18-07-06	25-07-06	8,8	5,86	30	3,427	1,63	0,16	0,08	0,08	0,34	2,85	5,24	0,10	2,70	<0.05	
vmm	vmm	19	25-07-06	01-08-06	2,1	6,31	29	6,534	0,90	0,18	0,10	0,51	0,95	2,98	2,79	0,22	2,66	<0.05	
vmm	vmm	20	01-08-06	08-08-06	43,1	5,75	19	nm	0,20	0,13	0,19	1,36	2,36	1,57	1,32	<0.035	0,89	<0.05	
vmm	vmm	21	08-08-06	15-08-06	47,6	5,46	21	nm	0,30	0,07	0,21	1,30	2,25	1,97	1,77	<0.035	0,94	<0.05	
vmm	vmm	22	15-08-06	22-08-06	28,8	5,39	14	0,404	0,16	0,04	0,11	0,51	0,84	1,52	1,79	<0.035	0,95	<0.05	
vmm	vmm	23	22-08-06	29-08-06	97,7	5,22	15	nm	0,11	0,04	0,12	0,80	1,51	1,28	1,70	<0.035	0,78	<0.05	
vmm	vmm	24	29-08-06	05-09-06	10,6	5,92	16	1,355	0,19	0,06	0,14	0,90	1,69	1,48	1,03	<0.035	1,03	<0.05	
vmm	vmm	25	05-09-06	12-09-06	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	te weinig staal voor analyse
vmm	vmm	26	12-09-06	19-09-06	3,8	6,21	21	nm	0,92	0,10	0,09	0,44	0,85	2,23	1,67	0,25	1,13	<0.05	
vmm	vmm	27	19-09-06	26-09-06	5,4	6,17	23	2,207	0,72	0,09	0,09	0,23	0,58	2,58	2,66	0,15	1,85	<0.05	
vmm	vmm	28	26-09-06	03-10-06	15,5	6,04	23	1,546	0,36	0,10	0,28	1,95	3,62	1,79	0,96	<0.035	0,93	<0.05	

nm: niet gemeten

Bijlage III Analyseresultaten van het INBO (na selectie en samenvoeging van staalnameperiodes waar nodig) gebruikt voor de vergelijkende data-analyse.
De herberekende Ca-waarden zijn in vet weergegeven.

Toestel	Labo	week	Start	Einde	mm	pH	EC	Alkal. °F	Ca' mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO3 mg/l	NH4 mg/l	opmerking
inbo	inbo	1-2	21-03-06	04-04-06	47,5	5,16	16	nm	0,19	0,17	0,09	0,73	1,37	1,72	1,17	1,01	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	3-4	04-04-06	18-04-06	21,1	6,04	21	nm	0,22	0,29	0,20	0,76	1,32	4,63	2,65	1,71	gewogen gemiddelde van 2 weken
inbo	inbo	5	18-04-06	25-04-06	1,4	5,30	38	nm	1,20	0,71	0,13	0,75	0,96	8,22	5,11	2,70	
inbo	inbo	6	25-04-06	02-05-06													gegevens verwijderd
inbo	inbo	7	02-05-06	09-05-06	12,5	5,80	15	0,165	0,66	0,19	0,07	0,09	0,13	1,74	2,38	1,49	
inbo	inbo	8	09-05-06	16-05-06	6,0	6,38	62	0,455	1,04	0,53	0,19	0,18	0,37	8,53	9,47	6,03	
inbo	inbo	9	16-05-06	23-05-06	33,3	5,78	14	-	0,44	0,13	0,23	0,98	1,65	1,11	0,86	0,73	
inbo	inbo	10	23-05-06	30-05-06	35,5	5,44	10	-	0,29	0,07	0,16	0,53	0,91	1,06	0,88	0,73	
inbo	inbo	11	30-05-06	06-06-06	13,1	4,66	38	nm	0,33	0,21	0,52	4,16	7,14	1,98	0,83	0,35	
inbo	inbo	12	06-06-06	13-06-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	13	13-06-06	20-06-06	27,1	5,68	20	-	0,50	0,06	0,07	0,20	0,40	2,98	3,27	0,98	
inbo	inbo	14	20-06-06	27-06-06	12,4	4,95	25	-	0,74	0,07	0,07	0,25	0,53	4,12	3,47	1,64	
inbo	inbo	15	27-06-06	04-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	16	04-07-06	12-07-06	11,8	6,47	26	-	0,75	0,06	0,07	0,19	0,27	3,49	2,52	1,75	
inbo	inbo	17	12-07-06	18-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	18	18-07-06	25-07-06	7,8	6,55	32	-	0,92	0,13	0,09	0,16	0,45	3,32	6,08	2,15	
inbo	inbo	19-20	25-07-06	08-08-06	43,2	5,86	17	-	0,40	0,10	0,27	1,30	2,37	1,43	1,45	0,77	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	21-22	08-08-06	22-08-06	73,7	5,43	16	0,052	0,31	0,09	0,16	0,96	1,79	1,76	1,94	0,86	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	23-24	22-08-06	05-09-06	104,6	4,53	15	nm	0,17	0,10	0,04	0,34	0,60	0,98	1,52	0,26	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	25	05-09-06	12-09-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	26	12-09-06	19-09-06	3,8	5,62	11	-	1,23	0,12	0,08	0,38	0,53	1,28	1,00	0,47	
inbo	inbo	27	19-09-06	26-09-06	4,5	5,97	21	0,315	1,20	0,21	0,08	0,35	0,62	2,35	2,55	1,18	
inbo	inbo	28	26-09-06	03-10-06	14,9	6,13	20	0,316	0,67	0,08	0,41	1,55	2,54	0,90	0,41	0,60	

Bijlage IV Analyseresultaten van de VMM (na selectie en samenvoeging van staalnameperiodes waar nodig) gebruikt voor de vergelijkende data-analyse.

Toestel	Labo	week	Start	Einde	mm	pH	EC	Alkal. °F	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO3 mg/l	NH4 mg/l	opmerking
vmm	vmm	1-2	21-03-06	04-04-06	47,5	5,81	16	nm	0,16	0,01	0,18	0,69	1,29	3,45	1,28	1,17	gewogen gemiddelde van 2 weken
vmm	vmm	3-4	04-04-06	18-04-06	20,6	6,01	22	nm	0,42	0,07	0,11	0,70	1,25	2,28	2,72	1,84	neerslag van 2 weken
vmm	vmm	5	18-04-06	25-04-06	1,3	6,35	38	nm	1,57	0,16	0,13	0,48	0,69	7,60	4,50	2,97	
vmm	vmm	6	25-04-06	02-05-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	toestel defect, geen gegevens
vmm	vmm	7	02-05-06	09-05-06	12,8	5,80	17	0,387	0,58	0,18	0,07	0,12	0,22	2,15	2,80	1,69	
vmm	vmm	8	09-05-06	16-05-06	5,7	5,99	56	0,600	1,41	0,64	0,17	0,17	0,42	8,80	9,59	6,56	
vmm	vmm	9	16-05-06	23-05-06	33,7	5,74	16	nm	0,27	0,11	0,14	0,96	1,73	1,35	1,09	0,86	
vmm	vmm	10	23-05-06	30-05-06	35,7	5,54	12	nm	0,12	0,06	0,08	0,52	0,92	0,85	1,07	0,81	
vmm	vmm	11	30-05-06	06-06-06	13,0	5,01	40	nm	0,34	0,18	0,52	4,28	7,80	2,55	0,95	0,47	
vmm	vmm	12	06-06-06	13-06-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	13	13-06-06	20-06-06	28,0	5,31	20	nm	0,50	0,08	0,06	0,18	0,35	2,92	3,37	1,89	
vmm	vmm	14	20-06-06	27-06-06	12,9	5,00	27	nm	0,50	0,16	0,07	0,33	0,47	4,27	4,18	2,15	
vmm	vmm	15	27-06-06	04-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	16	04-07-06	12-07-06	13,1	5,64	26	nm	0,83	0,17	0,09	0,25	0,43	3,54	2,70	2,89	
vmm	vmm	17	12-07-06	18-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	18	18-07-06	25-07-06	8,8	5,86	30	0,562	1,63	0,16	0,08	0,08	0,34	2,85	5,24	2,70	
vmm	vmm	19-20	25-07-06	08-08-06	45,2	5,76	19	0,066	0,23	0,13	0,38	1,32	2,30	3,27	1,39	0,97	gewogen gemiddelde van 2 weken
vmm	vmm	21-22	08-08-06	22-08-06	76,4	5,43	18	nm	0,25	0,06	0,34	1,00	1,72	3,60	1,77	0,94	gewogen gemiddelde van 2 weken
vmm	vmm	23-24	22-08-06	05-09-06	108,3	5,26	15	nm	0,12	0,04	0,25	0,82	1,53	2,59	1,64	0,81	gewogen gemiddelde van 2 weken
vmm	vmm	25	05-09-06	12-09-06	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	te weinig staal voor analyse
vmm	vmm	26	12-09-06	19-09-06	3,8	6,21	21	nm	0,92	0,10	0,09	0,44	0,85	2,23	1,67	1,13	
vmm	vmm	27	19-09-06	26-09-06	5,4	6,17	23	0,362	0,72	0,09	0,09	0,23	0,58	2,58	2,66	1,85	
vmm	vmm	28	26-09-06	03-10-06	15,5	6,04	23	0,253	0,36	0,10	0,28	1,95	3,62	1,79	0,96	0,93	

Bijlage V Ruwe analyseresultaten voor de duplostalen.

Toestel	Labo	Start	Einde	mm	pH	EC	Alkal	Ca'	K	Mg	Na	Cl	SO4	NO3	NO2	NH4	PO4	opmerking
							°F	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
vmm	inbo	21-03-06	28-03-06	18,1	5,92	15	nm	0,27	0,27	0,06	0,56	1,08	1,66	0,88	<0.1	1,17	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
vmm	inbo	28-03-06	04-04-06	29,4	5,56	16	nm	0,12	0,75	0,09	0,92	1,94	1,74	1,3	<0.1	0,85	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
vmm	inbo	04-04-06	18-04-06	20,6	5,66	21	nm	0,22	0,26	0,09	0,77	1,32	2,25	2,64	<0.1	1,62	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
vmm	inbo	02-05-06	09-05-06	12,8	5,62	17	0,153	0,49	0,18	0,09	0,16	0,21	1,85	2,56	<0.1	1,64	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
inbo	vmm	16-05-06	23-05-06	33,3	5,95	15	nm	0,24	0,12	0,14	0,99	1,57	1,31	1,05	<0.035	0,85	<0.05	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	16-05-06	23-05-06	33,7	5,68	15	0,164	0,45	0,12	0,23	1,04	1,90	1,29	1,08	<0.1	0,84	<0.1	wederzijds dubbelstaal
inbo	vmm	23-05-06	30-05-06	35,5	5,55	11	nm	0,12	0,07	0,09	0,51	0,97	1,50	1,03	<0.035	0,82	<0.05	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	23-05-06	30-05-06	35,7	5,43	11	0,162	0,44	0,06	0,13	0,59	0,93	1,24	1,09	<0.1	0,75	<0.1	wederzijds dubbelstaal
inbo	vmm	30-05-06	06-06-06	13,1	4,81	38	nm	0,24	0,21	0,50	4,21	7,67	1,98	0,98	<0.035	0,43	<0.05	enkelvoudig dubbelstaal
inbo	vmm	13-06-06	20-06-06	27,1	5,79	22	nm	0,70	0,10	0,09	0,29	0,52	3,61	3,45	<0.035	2,10	<0.05	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	13-06-06	20-06-06	28,0	5,57	21	0,156	0,50	0,07	0,06	0,23	0,30	2,54	2,62	<0.1	1,15	<0.1	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	20-06-06	27-06-06	12,9	5,17	25	0,097	0,72	0,13	0,08	0,28	0,45	3,63	3,25	<0.1	1,33	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
vmm	inbo	04-07-06	12-07-06	13,1	6,33	30	0,442	0,72	0,13	0,08	0,29	0,38	2,91	2,16	<0.1	1,67	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
inbo	vmm	25-07-06	08-08-06	43,2	5,64	19	nm	0,61	0,07	0,25	1,64	2,76	1,62	1,67	<0.035	0,79	<0.05	enkelvoudig dubbelstaal
inbo	vmm	08-08-06	22-08-06	73,7	5,14	17	nm	0,27	0,07	0,19	1,18	1,80	2,40	2,06	<0.035	0,95	<0.05	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	08-08-06	15-08-06	47,6	5,30	19	0,098	0,38	0,09	0,22	1,2	1,89	1,44	1,38	< 0.1	< 0.1	<0.1	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	15-08-06	22-08-06	28,8	5,15	12	0,090	0,49	0,07	0,11	0,49	0,7	0,96	1,48	<0.1	0,52	<0.1	wederzijds dubbelstaal

nm: niet gemeten

Lijst van figuren

Figuur 1	Situering van het meetstation van de VMM in het natuurreserveaat Bourgoyen-Ossemeersen te Gent.	10
Figuur 2	Analyseresultaten voor pH voor de periodes waar een wederzijds duplostaal werd genomen.....	20
Figuur 3	Analyseresultaten voor pH voor de periodes waar een enkelvoudig duplostaal werd genomen.....	20
Figuur 4	Analyseresultaten voor geleidbaarheid (EC, in $\mu\text{S}/\text{cm}$) voor de periodes waar een wederzijds duplostaal werd genomen.....	21
Figuur 5	Analyseresultaten voor geleidbaarheid (EC, in $\mu\text{S}/\text{cm}$) voor de periodes waar een enkelvoudig duplostaal werd genomen.....	21
Figuur 6	Vergelijking van de analyseresultaten van de eigen stalen met de duplostalen. A) Periodes waarin een duplostaal van beide collectoren werd geanalyseerd. B) Periodes waarin een duplostaal van één collector werd geanalyseerd.....	23
Figuur 7	Wekelijks geregistreerde neerslaghoeveelheid (mm) voor beide natte-depositievangers en de lokale pluviometer van VMM.	24
Figuur 8	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de neerslaghoeveelheid. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	25
Figuur 9	Verskil in gemeten neerslaghoeveelheid (referentie INBO) voor beide natte-depositievangers (%). Een positief verschil wijst op een grotere geregistreerde hoeveelheid bij de INBO-collector.....	25
Figuur 10	Verskil in gemeten neerslaghoeveelheid (referentie INBO) voor beide natte-depositievangers (%) in functie van de neerslaghoeveelheid geregistreerd door de INBO-collector (mm).	26
Figuur 11	pH-waarde per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.....	27
Figuur 12	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de pH-metingen. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	27
Figuur 13	Geleidbaarheid per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	28
Figuur 14	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de geleidbaarheid (EC). De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	29
Figuur 15	Alkaliniteit per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	29
Figuur 16	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de alkaliniteit. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	30
Figuur 17	Ca-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers. .	30
Figuur 18	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Ca-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	31
Figuur 19	K-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers. ...	32
Figuur 20	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de K-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	32
Figuur 21	Mg-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers. .	33

Figuur 22 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Mg-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	33
Figuur 23 Na-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers. ...	34
Figuur 24 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Na-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	35
Figuur 25 Cl-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	35
Figuur 26 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Cl-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	36
Figuur 27 Ammoniumconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	37
Figuur 28 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de ammoniumconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	37
Figuur 29 Sulfaatconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	38
Figuur 30 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de sulfaatconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	39
Figuur 31 Nitraatconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	39
Figuur 32 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de nitraatconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	40

Lijst van tabellen

Tabel 1	Overzicht van de staalnameperiodes met aanduiding van de periodes waarin een staal van de eigen collector en een duplostaal van de andere collector werd meegenomen voor analyse. B = bemonsterd, NB = niet bemonsterd, GN = geen neerslag	13
Tabel 2	Eenheden en detectielimieten voor de chemische parameters voor de labo's van INBO en VMM.....	14
Tabel 3	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de neerslaghoeveelheid.	25
Tabel 4	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de pH-metingen.	27
Tabel 5	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de geleidbaarheid (EC).	28
Tabel 6	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de alkaliniteit.	30
Tabel 7	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Ca-concentraties.	31
Tabel 8	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de K-concentraties.....	32
Tabel 9	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Mg-concentraties.....	33
Tabel 10	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Na-concentraties.....	34
Tabel 11	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Cl-concentraties.....	36
Tabel 12	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de ammoniumconcentraties.	37
Tabel 13	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de sulfaatconcentraties.....	38
Tabel 14	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de nitraatconcentraties.....	40
Tabel 15	Procentueel verschil voor de onderzochte parameters tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector (VMM.0) en tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector (VMM.1), met tussen haakjes het significantieniveau (NS: niet significant, *: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$). Voor elke parameter is ook het verband met de variabele 'Duur' weergegeven.....	40

Vergelijkende studie van 2 natte-depositievangers in natuurreserveaat Bourgoyen-Ossemeersen te Gent

Arne Verstraeten, Inge Naveau, Gerrit Genouw, Philip Van Avermaet, Bo Van den Bril, Truus Aelbers, Hilde Buysse, Pieter Verschelde, Peter Roskams, Maarten Hens

INBO.R.2010.60
D/2010/3241/431

Samenvatting

In 2006 voerden het INBO en de VMM een vergelijkende studie van 2 types natte-depositievangers uit ter hoogte van het VMM meetstation in het natuurreservaat Bourgoyen-Ossemeersen te Gent. De bedoeling was nagaan in welke mate de meetresultaten van beide collectoren vergelijkbaar zijn en onderling kunnen worden uitgewisseld.

Van 21/03/2006 tot 03/10/2006 werd van beide collectoren wekelijks de neerslaghoeveelheid geregistreerd en werd een staal van de neerslag geanalyseerd in de eigen laboratoria. Als vorm van kwaliteitscontrole werden een aantal deelstalen uitgewisseld en geanalyseerd door het andere labo.

De trechter van de VMM-collector werd verwarmd van 21/03/2006 tot en met 18/04/2006 om winterse neerslag te kunnen collecteren. Daarna werd de verwarming uitgezet. De INBO-collector werd niet verwarmd gedurende de ganse duur van de vergelijkende studie.

De INBO-collector registreerde gemiddeld 2,0% meer neerslag dan de VMM-collector, een significant verschil ($p < 0,001$). Het verschil bleek afhankelijk te zijn van de periodieke neerslaghoeveelheid, waarbij verschillen groter dan 5% alleen bij geringe neerslaghoeveelheden (< 20 mm) werden geregistreerd. Toch werden bij neerslaghoeveelheden van > 40 mm nog verschillen van 3-5% geregistreerd. Om een duidelijk verband te kunnen opstellen zijn meer metingen nodig.

Voor alkaliniteit werd een significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. Dit verschil bleek niet systematisch, maar het aantal meetwaarden dat kon vergeleken worden (6 stalen) was te beperkt om er definitieve conclusies uit te kunnen trekken. Verder onderzoek naar de oorzaak en de omvang van het verschil is nodig vooraleer de analyseresultaten voor alkaliniteit vergeleken kunnen worden.

Ook voor NH_4^+ werd een vrij aanzienlijk en significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. De VMM meet gemiddeld hogere NH_4^+ concentraties (+17,8%) dan het INBO. De analyse van de duplostalen leerde dat de oorzaak waarschijnlijk niet bij het toestel ligt, maar eerder moet worden gezocht bij de bewaring van het staal, het transport van het staal en/of verschillen in labopraktijk. Om de precieze oorzaak te achterhalen is verder onderzoek nodig.

Voor pH, geleidbaarheid (EC), Ca_2^+ , K^+ , Mg_2^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- en SO_4^{2-} werd geen verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. Voor deze elementen bleken de analyseresultaten van beide natte-depositievangers dus vergelijkbaar en onderling uitwisselbaar.

English abstract

Comparative study of two wet-only samplers in Bourgoyen-Ossemeersen nature reserve, Ghent

In 2006 INBO and VMM conducted a comparative study of 2 types of wet-only sensors at the VMM measuring station in the Bourgoyen-Ossemeersen nature reserve in Ghent. Goal of this study was to investigate to what extent precipitation quantities and results from chemical analysis of water samples from the two collectors can be compared and exchanged.

For both Wet-Only sensors precipitation quantities were registered every week during a period of 28 weeks (from 21/03/2006 until 03/10/2006). Every week both INBO and VMM took a sample from the own collector to the own laboratory for chemical analysis. for a limited number of weeks a subsample was sent to the other laboratory for parallel analysis as a form of quality control.

The funnel of the VMM collector was heated from 21/03/2006 till 18/04/2006. After that, the heating was turned off. The INBO collector was not heated during entire duration of the comparative study.

The wet-only sampler of INBO registered on average 2.0% more rainfall than the unheated wet-only sampler of VMM. This difference was significant ($p < 0,001$) and to a certain degree appeared to be related to periodical rainfall quantity. Differences $> 5\%$ were only recorded when the amount of rainfall was relatively small (< 20 mm). But for larger rainfall quantities (> 40 mm) differences of 3-5% were still recorded. More measurements would be needed to determine a clear relationship between the collected rainfall quantities of the two wet-only samplers.

Also for alkalinity a significant difference was found between the INBO-collector and the unheated VMM-collector ($p < 0,001$). The difference did not appear to be systematic, but it should be remarked that the number of samples (6) that could be compared was very small. Further research, to determine the cause and magnitude of the observed difference, is needed before results of alkalinity from the two wet-only samplers can be compared.

Also for NH_4^+ a significant difference was found between the INBO-collector and the unheated VMM-collector ($p < 0,001$). The NH_4^+ concentrations reported by VMM are higher (+17.8%) than the concentrations reported by INBO. Analysis of the exchanged subsamples pointed out that this difference is probably caused by differences in laboratory practice in the 2 laboratories or the way of storage and transport of samples, rather than by functional differences of the two wet-only samplers. Further research is needed to determine what causes the difference.

For pH, electronic conductivity (EC), Ca_2^+ , K^+ , Mg_2^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} no difference was found between the INBO-collector and the unheated VMM-collector, meaning that the results of both wet-only samplers can be compared and exchanged.

Inhoud

Samenvatting	4
English abstract.....	5
1 Inleiding	8
2 Doelstellingen	9
3 Materiaal en methoden	10
3.1 Onderzoekslocatie.....	10
3.2 Technische specificaties van de natte-depositievangsers	10
3.2.1 INBO-collector.....	10
3.2.2 VMM-collector	11
3.3 Proefzet.....	11
3.3.1 Opstelling van de collectoren.....	11
3.3.2 Instelling van de collectoren.....	12
3.3.2.1 Verwarming	12
3.3.2.2 Sensor	12
3.3.3 Staalname	12
3.3.4 Bepaling van de neerslaghoeveelheid	13
3.3.5 Chemische analyses	13
3.3.5.1 INBO-labo.....	13
3.3.5.2 VMM-labo	14
3.3.5.3 Eenheden en detectielimieten.....	14
3.3.6 Statistische analyse	15
3.3.6.1 Verkennende analyse	15
3.3.6.2 Analyse met linear mixed-effects models	15
3.3.6.2.1 Waarom linear mixed-effects models?	15
3.3.6.2.2 Definitie van de variabelen.....	15
3.3.6.2.3 Datatransformatie.....	17
3.3.6.2.4 Opbouw van het model.....	17
4 Resultaten	19
4.1 Kwaliteitscontrole labo's	19
4.1.1 Correctie van de analyseresultaten voor Ca^{2+} van het INBO	19
4.1.2 Analyse van duplostalen	19
4.1.2.1 pH	19
4.1.2.2 Geleidbaarheid (EC)	20
4.1.2.3 Anionen en kationen	21
4.2 Neerslaghoeveelheid	24
4.3 Chemische parameters	26
4.3.1 pH	26
4.3.2 Geleidbaarheid (EC)	28
4.3.3 Alkaliniteit	29
4.3.4 Calcium (Ca^{2+})	30
4.3.5 Kalium (K^{+}).....	31
4.3.6 Magnesium (Mg^{2+})	32
4.3.7 Natrium (Na^{+}).....	34
4.3.8 Chloride (Cl^{-}).....	35
4.3.9 Ammonium (NH_4^{+})	36

4.3.10	Sulfaat (SO_4^{2-})	38
4.3.11	Nitraat (NO_3^-)	39
4.3.12	Overzicht.....	40
5	Conclusies	41
6	Referenties.....	42
7	Bijlagen	43
	Lijst van figuren.....	48
	Lijst van tabellen	50

1 Inleiding

Begin 2006 kocht het INBO een natte-depositievanger aan ter ondersteuning van de depositiemetingen die worden uitgevoerd in het kader van het project Intensieve Monitoring van Bosecosystemen (Level II) (ICP-Forests). De meetresultaten zijn van direct belang voor het uitwerken van waterbalansen en het berekenen van droge-depositiefactoren voor specifieke locaties.

Binnen het depositimeetnet van de VMM wordt eveneens gebruik gemaakt van natte-depositievangers, onder meer om de natte depositie te meten en droge-depositiefactoren te kunnen berekenen. Het betreft echter toestellen van een ander type dan het toestel dat door het INBO werd aangekocht. Omdat het INBO en de VMM vaak onderzoeksresultaten van beide depositimeetnetten uitwisselen, was het interessant om te onderzoeken in welke mate de meetresultaten van beide types natte-depositievangers vergelijkbaar zijn. Daarom werd beslist om in de loop van 2006 een vergelijkende studie van beide types natte-depositievangers uit te voeren.

2 Doelstellingen

De doelstelling van deze vergelijkende studie was nagaan in welke mate de meetresultaten van beide types natte-depositievangers vergelijkbaar zijn en onderling kunnen worden uitgewisseld. Hierbij was het de bedoeling de effecten van toestel en labo onder één noemer te vatten, omdat die in de praktijk altijd gezamenlijk in de meetresultaten vervat zitten.

3 Materiaal en methoden

3.1 Onderzoekslocatie

De vergelijkende studie werd uitgevoerd ter hoogte van het meetstation van de VMM in Gent, dat gelegen is in het noordoostelijk deel van het natuurreservaat Bourgoyen-Ossemeersen (Figuur 1).



Figuur 1 Situering van het meetstation van de VMM in het natuurreservaat Bourgoyen-Ossemeersen te Gent.

3.2 Technische specificaties van de natte-depositievangers

3.2.1 INBO-collector

De natte-depositievanger van het INBO is van het merk Eigenbrodt type UNS 130 / E:

G.K. Walter Eigenbrodt
Environmental Measurement Systems
Baurat-Wiese-Straße 68
D-21255 Königsmoor/Kr. Harburg
<http://www.eigenbrodt.de>

Het toestel is cilindervormig, heeft een diameter van 35 cm en een hoogte van 80 cm.

De neerslag wordt opgevangen door middel van een trechter met een oppervlakte van 500 cm² (diameter 25,2 cm) met rechte rand. Terwijl het niet regent wordt de trechter afgesloten met een klep, waarvan de opening wordt geregeld door een optische sensor van het type IRSS 88.

Het water dat door de trechter wordt opgevangen wordt afgeleid naar een manueel verwisselbare 5-literfles vervaardigd uit PE.

Het toestel biedt ook de optie om trechter en fles te verwarmen, waarbij de werking wordt geregeld door middel van een thermostaat.

3.2.2 VMM-collector

De natte depositievanger van de VMM is eveneens van het merk Eigenbrodt, maar van het type NSA 181 / KD. Het toestel is rechthoekig, met een cilindervormig bovendeel waarin zich de trechter bevindt.

De neerslag wordt opgevangen door middel van een trechter met een oppervlakte van 500 cm² met rechte rand. Wanneer het niet regent wordt de trechter afgesloten door een deksel. Dit deksel wordt aangestuurd door een piramidale sensor (type RS 85).

De neerslag wordt opgevangen in de trechter en afgeleid naar een 5-liter fles (PE). In het toestel bevindt zich een tweede identieke fles, en beide flessen kunnen met behulp van een automatisch doordraaisysteem verwisseld worden. Dit maakt dat er maar om de 2 weken ter plaatse gegaan moet worden voor monsterneming.

Het toestel bevat een koeling, zodat de monsters steeds bewaard blijven tussen 0 en 7°C. Er is een niet-regelbare flessenverwarming zodat het monster niet bevriest, en een regelbare trechterverwarming zodat winterse neerslag in de trechter smelt en kan doorlopen naar de flessen. Deze trechterverwarming wordt eind april uitgeschakeld.

3.3 Proefzet

3.3.1 Opstelling van de collectoren

De natte-depositievangers stonden opgesteld in een grasland, op ruime afstand van bomen, struiken en gebouwen, en binnen de omheining van het meetstation van de VMM. De afstand tussen beide collectoren bedroeg ongeveer 1m. Beide collectoren werd zo opgesteld dat de trechterrand zich op een hoogte van 1m50 boven maaiveld bevond.

3.3.2 Voeding van de collectoren

De INBO-collector werd gevoed met een oplaadbare 12 V DC batterij, die lokaal werd gekoppeld aan het stroomnet (220 V). De VMM-collector werd rechtstreeks aangesloten op stroomnet (220V).

3.3.3 Instelling van de collectoren

3.3.3.1 Verwarming

Bij de INBO-collector werden trechter en opvangfles niet verwarmd tijdens de vergelijkende studie.

Bij de VMM-collector werd de trechter verwarmd van 21/03/2006 tot en met 18/04/2006. Gedurende de resterende looptijd van de studie werd de VMM-trechter niet verwarmd.

3.3.3.2 Sensor

Bij de INBO-collector werd de optische sensor ingesteld zodat de klep zich opende zodra 5 regendruppels door de sensor geregistreerd werden binnen een tijdsbestek van 90 seconden. Ook werd ingesteld dat de klep zich weer sloot indien 90 seconden lang geen regendruppels door de sensor werden geregistreerd.

De sensor van de VMM stuurt het deksel aan vanaf het moment dat er neerslag valt. Als de sensor droog is, gaat het deksel terug toe. Er zit echter wel een vertraging op zodat het deksel 1 minuut lang wacht voor het de volgende beweging doet. Begin mei was er een defect aan de sensor, en bij herstel stond deze delaytijd op 10 seconden. Dit werd 2 weken later terug naar 1 minuut gezet.

3.3.4 Staalname

De staalname werd gestart op 21/03/2006 en beëindigd op 3/10/2006, een periode van 28 weken (Tabel 1). Elke week werd zowel van de INBO-collector als de VMM-collector op dezelfde dag en op hetzelfde tijdstip een staal genomen. Het INBO haalde wekelijks het staal van de eigen collector op. De VMM-collector was voorzien van een automatisch doordraaisysteem, waardoor na 1 week de fles met het staal automatisch verwisseld werd door een nieuwe fles. Om de 14 dagen werden de stalen van de voorbije 2 weken gezamenlijk opgehaald. De flessen met staal van de eigen collector werden telkens meegenomen naar het eigen labo. De flessen met staal werden bij elke ophaling vervangen door nieuwe flessen, tenzij er de voorbije periode geen neerslag gevallen was. In week 1, 19, 21 en 23 kon het INBO om technische redenen de staalname niet uitvoeren (medewerker verantwoordelijk voor de ophaling was niet beschikbaar). Aan het einde van week 3 werden de flessen bij de VMM-collector niet automatisch verwisseld omdat het doordraaisysteem defect raakte, waardoor het staal van de weken 3 en 4 in dezelfde fles werd opgevangen. In week 6 raakte de sensor van de VMM-collector defect, waardoor de klep van het toestel zich niet kon openen en geen staal verzameld werd.

Bij de staalnames werd ook een aantal malen een deelstaal van het staal van de eigen collector uitgewisseld met het andere labo voor analyse. Deze zogenaamde duplostalen werden geanalyseerd als een vorm van kwaliteitscontrole: doel was nagaan in welke mate de factor 'labo' verantwoordelijk kon zijn voor waargenomen verschillen in elementconcentraties. Belangrijke bemerking hierbij is dat de bewaringstermijn van de duplostalen (de tijdsduur tussen het tijdstip van de staalname en de analyse) groter was voor de duplostalen dan voor de stalen van de eigen collector, omdat de duplostalen pas 1 of 2 weken na de staalname aan het andere labo werden bezorgd.

In totaal werd 4 keer een wederzijds duplostaal uitgewisseld (beide labo's analyseerden zowel een staal van het eigen toestel als van het andere toestel) en 8 keer een enkelvoudig duplostaal

(slechts 1 van beide labo's analyseerde zowel een staal van het eigen toestel als van het andere toestel) (Tabel 1).

Tabel 1 Overzicht van de staalnameperiodes met aanduiding van de periodes waarin een staal van de eigen collector en een duplostaal van de andere collector werd meegenomen voor analyse. B = bemonsterd, NB = niet bemonsterd, GN = geen neerslag

Week	Staalnameperiode		Staal eigen collector		Duplostaal	
	Start	Einde	INBO-collector	VMM-collector	INBO-collector	VMM-collector
1	21/03/2006	28/03/2006	NB	B	NB	B
2	28/03/2006	4/04/2006	B	B	NB	B
3	4/04/2006	11/04/2006	B	NB	NB	NB
4	11/04/2006	18/04/2006	B	B (week 3+4)	NB	B
5	18/04/2006	25/04/2006	B	B	NB	NB
6	25/04/2006	2/05/2006	B	Defect	NB	NB
7	2/05/2006	9/05/2006	B	B	NB	B
8	9/05/2006	16/05/2006	B	B	NB	NB
9	16/05/2006	23/05/2006	B	B	B	B
10	23/05/2006	30/05/2006	B	B	B	B
11	30/05/2006	6/06/2006	B	B	B	NB
12	6/06/2006	13/06/2006	GN	GN	GN	GN
13	13/06/2006	20/06/2006	B	B	B	B
14	20/06/2006	27/06/2006	B	B	NB	B
15	27/06/2006	4/07/2006	GN	GN	GN	GN
16	4/07/2006	12/07/2006	B	B	NB	B
17	12/07/2006	18/07/2006	GN	GN	GN	GN
18	18/07/2006	25/07/2006	B	B	NB	NB
19	25/07/2006	1/08/2006	NB	B	NB	NB
20	1/08/2006	8/08/2006	B	B	B	NB
21	8/08/2006	15/08/2006	NB	B	NB	B
22	15/08/2006	22/08/2006	B	B	B	B
23	22/08/2006	29/08/2006	NB	B	NB	NB
24	29/08/2006	5/09/2006	B	B	NB	NB
25	5/09/2006	12/09/2006	GN	GN	GN	GN
26	12/09/2006	19/09/2006	B	B	NB	NB
27	19/09/2006	26/09/2006	B	B	NB	NB
28	26/09/2006	3/10/2006	B	B	NB	NB

3.3.5 Bepaling van de neerslaghoeveelheid

De neerslaghoeveelheid werd na elke staalname in het labo bepaald met een weegbalans. De flessen werden telkens met het complete staal erin gewogen. Door het verschil te maken met het gewicht van de fles werd het staalvolume bepaald, dat vervolgens werd omgerekend naar de neerslaghoeveelheid in mm (l/m²).

3.3.6 Chemische analyses

3.3.6.1 INBO-labo

De pH en de geleidbaarheid (EC) van de stalen werden gemeten in het labo van het INBO (Gaverstraat 35, 9500 Geraardsbergen). Dit gebeurde op de dag van de staalname, onmiddellijk na het binnenbrengen van de stalen.

De pH werd bepaald met behulp van een pH-elektrode (WTW multi 340i + senTix20).

De geleidbaarheid (EC) werd bepaald met behulp van een geleidbaarheidsmeter die gekoppeld is aan de pH-elektrode (WTW multi 340i + Tetracon(R)325).

Dezelfde dag nog werden de stalen daarna vervoerd naar het Labo voor Bodemkunde van de Universiteit Gent (Krijgslaan 281/S8, 9000 Gent). Daar werden de overige parameters gemeten (alkaliniteit, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-}). Voorafgaand aan de analyse werden alle stalen standaard gefiltreerd (maaswijdte 0,45 μm).

Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ en Na^+ werden bepaald met atoomabsorptiespectrometrie (AAS).

Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ en PO_4^{3-} werden bepaald met ionenchromatografie.

De alkaliniteit werd bepaald door titratie met HCl als de som van de concentratie aan carbonaten (T.A.P., omslagpunt bij pH 8,35) en bicarbonaten (T.A.M., omslagpunt bij pH 4,3).

3.3.6.2 VMM-labo

De pH en de geleidbaarheid (EC) van de stalen werden gemeten in het labo van de VMM (Kronenburgstraat 45, 2000 Antwerpen). Dit gebeurde op de dag van de staalname, onmiddellijk na het binnenbrengen van de stalen.

De pH werd bepaald met behulp van een pH-elektrode (Mettler Toledo DG111-SC).

De geleidbaarheid (EC) werd bepaald met behulp van een geleidbaarheidsmeter (Mettler Toledo InLab740).

Vervolgens werden de stalen geanalyseerd via ionenchromatografie (ICS1000 Dionex) op Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} .

HCO_3^- (alkaliniteit) werd geanalyseerd via titratie.

3.3.6.3 Eenheden en detectielimieten

De detectielimieten die door beide labo's werden gehanteerd verschillen voor de meeste chemische parameters (Tabel 2). Ook werd de alkaliniteit door het INBO-labo in Franse hardheidsgraden ($^\circ\text{F}$) gerapporteerd en door het VMM-labo in mg/l HCO_3^- . Om vergelijking mogelijk te maken werden de alkaliniteitswaarden van de VMM omgerekend naar $^\circ\text{F}$.

Tabel 2 Eenheden en detectielimieten voor de chemische parameters voor de labo's van INBO en VMM.

Parameter	INBO		VMM	
	eenheid	detectielimiet	eenheid	detectielimiet
pH	-	-	-	-
EC	$\mu\text{S/cm}$	-	$\mu\text{S/cm}$	-
alkaliniteit	$^\circ\text{F}$	0,001	mg/l HCO_3^-	0,001
Ca^{2+}	mg/l	0,17	mg/l	0,02
Mg^{2+}	mg/l	0,06	mg/l	0,01
K^+	mg/l	0,13	mg/l	0,01
Na^+	mg/l	0,1	mg/l	0,05
Cl^-	mg/l	0,15	mg/l	0,03
NO_3^-	mg/l	0,4	mg/l	0,06
NO_2^-	mg/l	0,1	mg/l	0,035
SO_4^{2-}	mg/l	0,4	mg/l	0,05
NH_4^+	mg/l	0,1	mg/l	0,02
PO_4^{3-}	mg/l	0,1	mg/l	0,05

3.3.7 Statistische analyse

3.3.7.1 Verkennde analyse

Een eerste stap bestond uit een verkennde analyse van de dataset in S-plus 8.1 for Windows. Hierbij werd voor elke parameter in de chemische analyse per staalnameperiode het verschil in meetwaarde berekend tussen beide collectoren. Voor een betere interpretatie werden de meetwaarden ook uitgezet in grafieken.

3.3.7.2 Analyse met linear mixed-effects models

3.3.7.2.1 Waarom linear mixed-effects models?

Een volgende stap in de analyse van de dataset werd uitgevoerd met de module linear mixed-effects models in S-plus 8.1 for Windows (Pinheiro en Bates, 2000). Er werd geen gebruik gemaakt van gewone lineaire regressiemodellen, omdat die uitgaan van de veronderstelling dat alle waarnemingen onafhankelijk van elkaar zijn. Dat is bij deze vergelijkende studie niet het geval, omdat de wekelijkse staalnames bij de INBO-collector en de VMM-collector telkens gelijktijdig gebeurden. De omstandigheden waren dus bij elke staalname identiek voor beide toestellen, waardoor waarnemingen van eenzelfde staalname in zekere mate onderling afhankelijk zijn. Door bij de modelopbouw specifiek rekening te houden met de grotere onderlinge afhankelijkheid van gegroepeerde data, weerspiegelt een linear mixed-effects model beter de covariantiestructuur die samenhangt met gegroepeerde data dan een gewoon lineair regressiemodel.

3.3.7.2.2 Definitie van de variabelen

Er bestaan verschillende soorten variabelen in deze analyse: de variabele waarvoor een model wordt opgesteld (**responsvariabele**) en de variabelen die een effect kunnen hebben op de responsvariabele. Bij de variabelen die een effect kunnen hebben op de responsvariabele onderscheiden we 3 types: (1) de variabelen waarvan het effect ons interesseert, (2) de variabelen die een impact kunnen hebben en waarvoor ook een parameter wordt berekend, (3) de variabelen die we in rekening brengen in het model, maar zonder echt een parameter te berekenen. De variabelen van type 1 en 2 samen wordt de groep van de **fixed effects** genoemd. Deze variabelen kunnen individueel een effect hebben (main effects), maar ook de interactie tussen 2 variabelen kan van belang zijn. De variabelen van type 3 noemt men de **random effects**.

A. Responsvariabele

Als **responsvariabele** werden de meetresultaten gekozen voor de chemische parameter waarvoor elk model ontwikkeld werd. De parameters waarvoor getracht werd een model op te stellen zijn **Neerslag**, **pH**, **EC**, **Ca²⁺**, **K⁺**, **Mg²⁺**, **Na⁺**, **NH₄⁺**, **NO₃⁻**, **SO₄²⁻** en **Cl⁻**. Telkens werden de meetresultaten gedefinieerd als een continue variabele genaamd **Meting**.

B. Random effects

De variabele 'staalnamedatum' werd gebruikt als een random effect. De depositie in een bepaalde staalnameperiode hangt af van een verscheidenheid aan externe factoren (temperatuur, regen, ...), waardoor in sommige periodes de deposities algemeen hoger of lager

liggen dan in andere periodes. De omstandigheden op een welbepaald moment zijn wel steeds dezelfde voor beide natte-depositievangers. Gegevens die verzameld werden op eenzelfde tijdstip (gelijktijdige staalname) zijn hierdoor in zekere mate onderling afhankelijk. Daarom werd de variabele 'staalnamedatum' als groeperingsvariabele gebruikt. Hierbij werd het effect van de externe factoren zelf (temperatuur, regen, ...) niet geparametriseerd, maar werd dit als een extra bron van variabiliteit op de deposities verrekend. De variabele 'staalnamedatum' werd voor dit doel gedefinieerd als een klassenvariabele genaamd **Datum.cat**.

C. Fixed effects

Als **main effect** werden de variabelen aangeduid die een mogelijke invloed hadden op de meetresultaten. Hierbij konden we volgende mogelijke variabelen onderscheiden:

- **Toestel**: de variatiecomponent die door verschillen in de werking van beide toestellen gegenereerd wordt (vorm van de trechter, tijdsspanne tussen het moment waarop het begint te regenen en het moment dat het deksel opengaat, tijdsspanne tussen het moment dat het stopt met regenen en het deksel zich weer sluit, ...). Deze variatiecomponent werd gedefinieerd als een factorvariabele, met als mogelijke waarden: INBO, VMM
- **Labo**: de variatiecomponent die door verschillen in de werking van beide labo's gegenereerd wordt (verschillen in voorbehandeling van de stalen, verschillen in de afstelling van meettoestellen, verschillen in detectielimiet, ...). Deze variatiecomponent werd gedefinieerd als een factorvariabele, met als mogelijke waarden: INBO, VMM
- **Duplo**: de variatiecomponent die gekoppeld is aan het uitwisselen van duplostalen (verschillen in de termijn tussen het moment van de staalname en de analyse van het staal, verschillen in de manier van bewaring tijdens het transporteren naar het labo, verschillen in de manier van bewaring in het labo voordat de analyse wordt uitgevoerd, ...). Deze variatiecomponent werd gedefinieerd als een factorvariabele, met als mogelijke waarden: 0 voor een gewoon staal, 1 voor een duplostaal.
- **Duur**: de variatiecomponent die gekoppeld is aan de duur van de staalnameperiode. Om technische redenen kon de INBO-collector 4 keer niet worden bemonsterd, de VMM-collector 1 keer. Bij de eerstvolgende staalname werd dan het gezamenlijke staal van de voorbije 2 weken verzameld. Om deze stalen te kunnen vergelijken met die van de andere collector werd voor de stalen van de 2 overeenstemmende weken per parameter het gewogen gemiddelde op basis van het neerslagvolume berekend. De variabele 'duur' werd gedefinieerd als een factorvariabele, met als mogelijke waarden: 1 voor 1 week, 2 voor 2 weken, 3 voor data van 2 opeenvolgende weken die samengenomen werden.
- **Verwarming**: de variatiecomponent die gekoppeld is aan het al dan niet verwarmen van de trechters. Bij het INBO-toestel werd nooit verwarmd, bij het VMM-toestel werd de trechter tijdens een deel van de meetperiode verwarmd. Deze werd gedefinieerd als een factorvariabele, met als mogelijke waarden: 0 indien niet verwarmd, 1 indien verwarmd.

Ook kon de **interactie** tussen toestel en labo eventueel een rol spelen:

- **Toestel:Labo**: de variatiecomponent die gekoppeld is aan de mogelijke interactie tussen toestel en labo.
Omdat duplostalen van de INBO-collector per definitie altijd in het VMM-labo werden geanalyseerd en duplostalen van de VMM-collector per definitie altijd in het INBO-labo, had het geen zin om de interactietermen Toestel:Duplo en Labo:Duplo op te nemen in het model.

Hierbij zijn we geïnteresseerd in het toestel- en labo-effect en hun eventuele interactie. Als extra in rekening te nemen covariabelen worden duplo, verwarming en duur gebruikt.

De doelstelling van de vergelijkende test was echter nagaan in welke mate de meetresultaten van de INBO-collector en de VMM-collectoren vergelijkbaar zijn en onderling kunnen worden uitgewisseld. Om dit te realiseren is het niet nodig om de effecten van toestel en labo van elkaar te onderscheiden, omdat de effecten van toestel en labo altijd gezamenlijk in de meetresultaten vervat zitten. Indien dit onderscheid wordt gemaakt zijn er ook te veel variabelen in verhouding tot het beperkte aantal metingen, waardoor het moeilijk wordt om

verschillen statistisch aan te tonen. Bovendien zijn bepaalde combinaties van variabelen niet aanwezig in de dataset (duplostalen werden bijvoorbeeld nooit in het eigen labo geanalyseerd), waardoor het onmogelijk is om onafhankelijk van elkaar een uitspraak te doen over deze variabelen. Daarom werd besloten te opteren voor een eenvoudiger model. Hierbij werden de duplostalen uit de dataset weggelaten, zodat de variabele 'Duplo' kwam te vervallen. Wanneer de duplo's worden weggelaten, kan het afzonderlijke effect van 'Toestel' en 'Labo' niet meer worden begroot. De twee variabelen bevatten dezelfde informatie, waardoor een van beide komt te vervallen. De overblijvende variabele 'Toestel/Labo' heeft 2 niveaus (INBO en VMM). De variabele 'Toestel/Labo' werd gekoppeld aan de variabele 'Verwarming'. Dit was noodzakelijk omdat enkel de VMM-collector werd verwarmd: daardoor kon onmogelijk het effect van de variabele 'Verwarming' worden nagegaan, want de schatting hiervoor wordt enkel door de VMM-collector bepaald, terwijl er geen informatie is of dit effect voor de INBO-collector hetzelfde is of totaal verschillend is. De variabele 'Verwarming' mag echter ook niet genegeerd worden, want deze heeft een invloed op de depositiemetingen.

We definieerden de nieuwe variabele als '**Methode**'. Omdat alleen de VMM-collector werd verwarmd heeft deze gecombineerde factorvariabele 3 mogelijke waarden, die we kunnen aanzien als methodes:

- INBO-collector niet verwarmd
- VMM-collector niet verwarmd
- VMM-collector verwarmd

Doordat het toestel van VMM met verwarming en hetzelfde toestel zonder verwarming zich anders gedragen, is het realistischer om deze dus als 2 verschillende toestellen te aanschouwen. Het random effect (= de gepaardheid van de metingen) zorgt ervoor dat het niet zo erg is dat deze verwarming enkel in een bepaalde periode voorkomt, zolang er geen extra verschil wordt verwacht tussen de depositiemetingen van beide collectoren in functie van de seizoenen.

De groepen die we hierbij wilden vergelijken zijn:

- de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector (INBO.0-VMM.0)
- de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector (INBO.0-VMM.1)

Het vergelijken van de verwarmde en de niet-verwarmde VMM-collector is in theorie ook mogelijk, maar niet relevant en wordt hier verder buiten beschouwing gelaten.

Omdat er 3 groepen betrokken waren in de vergelijking kon niet worden gewerkt met een gepaarde t-test, waarbij 2 groepen worden vergeleken. De module linear mixed-effects models bood hiervoor opnieuw een uitkomst. Met dit type model kan rekening gehouden worden met het feit dat de dataset bestaat uit gepaarde metingen.

Behalve met de variabele 'Methode' moest in het model ook nog rekening worden gehouden met de variabele '**Duur**'. Dit zou niet nodig zijn geweest indien beide collectoren elke week consequent waren bemonsterd (zie bij Staalname).

3.3.7.2.3 Datatransformatie

De modellering met linear mixed-effects models is gesteund op de aanname dat de residu's van het model normaal verdeeld zijn. Concentraties in stoffen zijn over het algemeen log-normaal verdeeld, waardoor een a priori log-transformatie aangewezen is (de logaritme van een log-normale verdeling is immers een normale verdeling). Bij de verkennende analyse bleek dat de meeste chemische parameters inderdaad min of meer een log-normale verdeling hadden. Daarom werd op de meetresultaten telkens een log-transformatie (bemerkt dat de logaritme in S-Plus steeds de natuurlijke logaritme is) uitgevoerd, waarna verder gewerkt werd met de getransformeerde data als responsvariabele, onder de naam **LogMeting**. Enkel voor pH was geen log-transformatie nodig, omdat de pH al de negatieve logaritme is van de H^+ -concentratie. De pH-metingen bleken inderdaad min of meer normaal verdeeld te zijn.

3.3.7.2.4 Opbouw van het model

Bij de modellering werden voor elke parameter telkens de variabelen 'Methode' en 'Duur' in het model opgenomen. Ook werd telkens een intercept term opgenomen in het model. Deze intercept komt overeen met de referentiecategorie. We krijgen een schatting voor de andere methodes, waarvan de p-waarde uitdrukt of deze methodes afwijken van de referentiecategorie (hier INBO). Om een geldig model te hebben moeten de residu's homogeen verdeeld zijn rond de fit. Hier bleek dat echter niet het geval te zijn, want we stelden vast dat bij een hogere fit de residu's meer variabel waren. Dit werd verrekend door een exponentiële variantiëstabilisatie toe te passen, met de variabele 'LogMeting' als covariabele. Hiermee werd gemodelleerd dat de spreiding op de data exponentieel wijzigt met de grootte van de responsvariabele. De overgebleven residu's na deze correctie waren wel homogeen in variabiliteit.

Het model dat op basis daarvan kon worden opgesteld had voor de log-getransformeerde data volgende vorm:

$$\ln(\text{Meting}) = \alpha + M_1 \text{Methode} + M_2 \text{Duur}$$

Wat neerkomt op:

$$\text{De verwachte waarde van } \ln(\text{Meting}) = \alpha + M_1 X_1 + M_2 X_2 + M_3 \text{Duur}$$

Met:

α = de intercept term

X_1 = het verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector (INBO.0-VMM.0)

X_2 = het verschil tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector (INBO.0-VMM.1)

M_i = de coëfficiënten

Omgerekend van de log-getransformeerde meetwaarden naar de gewone meetwaarden geeft dit:

$$\text{Meting} = e^{\alpha} \cdot e^{M_1 X_1} \cdot e^{M_2 X_2} \cdot e^{M_3 \text{Duur}}$$

X kan hierbij de waarde 0 of 1 hebben. Voor $X=0$ wordt de term gelijk aan 1 ($e^0=1$), voor $X=1$ wordt de term gelijk aan e^{M_i} . In het laatste geval is e^{M_i} de factor die het verschil aangeeft tussen de 2 methodes.

4 Resultaten

4.1 Kwaliteitscontrole labo's

4.1.1 Correctie van de analyseresultaten voor Ca^{2+} van het INBO

Door het Labo Voor Bodemkunde van de Universiteit Gent werden vanaf mei 2006 te hoge waarden voor Ca^{2+} gerapporteerd. Vermoedelijk werd dit veroorzaakt door een defecte lamp in het analysetoestel. Om de calciumwaarden te kunnen vergelijken met die van de VMM was een correctie van de INBO-waarden noodzakelijk. Omdat de afwijkingen geen systematisch verband vertoonden, kon niet met een vaste correctiefactor of een vergelijking op basis van de gemeten calciumwaarden worden gewerkt. Onderzoek van de uitgebreidere dataset van de 5 intensieve Level II proefvlakken (Verstraeten et al. 2008), waarbij hetzelfde probleem werd vastgesteld, leerde dat correctie mogelijk was aan de hand van een regressiemodel gebaseerd op de gemeten neerslaghoeveelheden:

$$\text{Ca}' = 0,1239 \times \text{NEERSLAG}^{-0,4836}$$

Waarbij de calciumwaarden in mmol/l zijn uitgedrukt en NEERSLAG de geregistreerde neerslaghoeveelheid in mm/m² is.

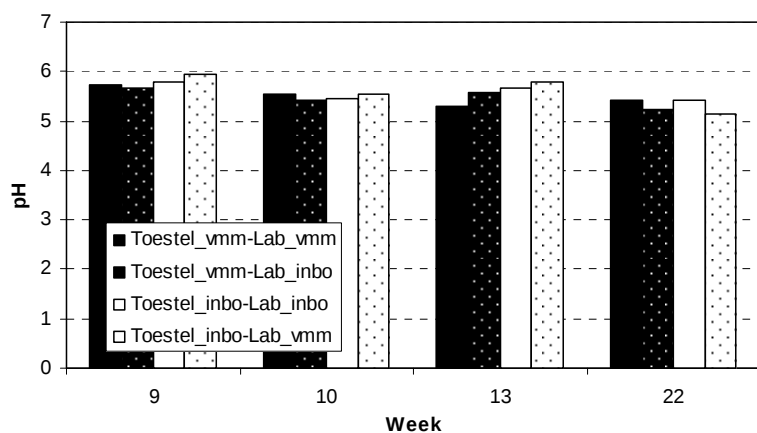
De meetwaarden werden alleen gecorrigeerd indien de berekende waarde kleiner was dan de gemeten waarde (een overzicht van de gecorrigeerde waarden is te vinden in Bijlage).

4.1.2 Analyse van duplostalen

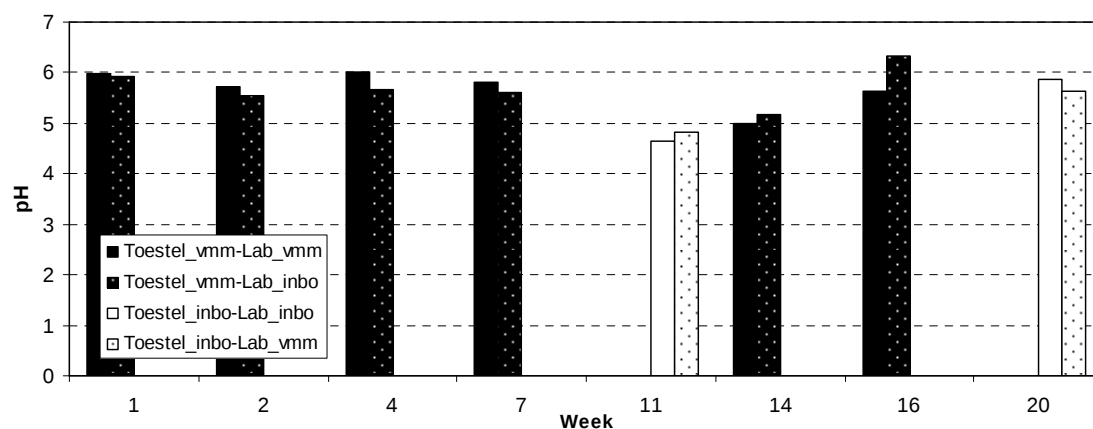
De analyseresultaten voor de duplostalen werden per chemische parameter bekeken. Voor NO_2^- en PO_4^{3-} lagen de meeste waarden beneden de detectielimiet, zodat vergelijking niet mogelijk was. De alkaliniteit van de duplostalen werd door de VMM niet gemeten, zodat vergelijking ook hier niet mogelijk was.

4.1.2.1 pH

Uit de analyseresultaten van de duplostalen voor pH blijkt dat de gemeten pH-waarde voor eenzelfde staalnameperiode meestal slechts 0,1 tot 0,2 pH-eenheden verschilt tussen de labo's en de toestellen (Figuur 2, Figuur 3). In enkele gevallen werd een iets groter verschil waargenomen: 0,48 pH-eenheden in de periode 13-20 juni voor de 2 collectoren geanalyseerd door de VMM en 0,78 pH-eenheden in de periode 4-12 juli voor het staal van de VMM-collector geanalyseerd door beide labo's. Deze verschillen zijn mogelijk te verklaren door de langere bewaartermijn van de duplostalen, omdat bij langere bewaring de kans toeneemt dat zich chemische veranderingen in het staal voordoen, vooral bij stikstofverbindingen en DOC. Depositiestalen zijn zeer zwak gebufferd, waardoor de pH snel kan wijzigingen indien chemische omzettingen gebeuren.



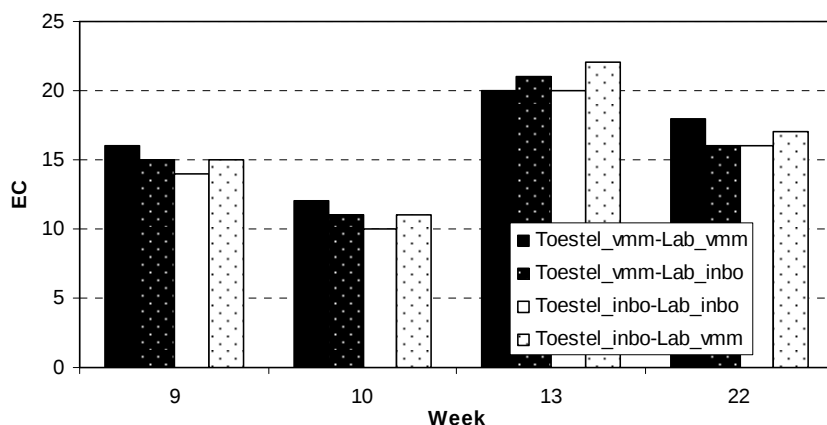
Figuur 2 Analyseresultaten voor pH voor de periodes waar een wederzijds duplostaal werd genomen.



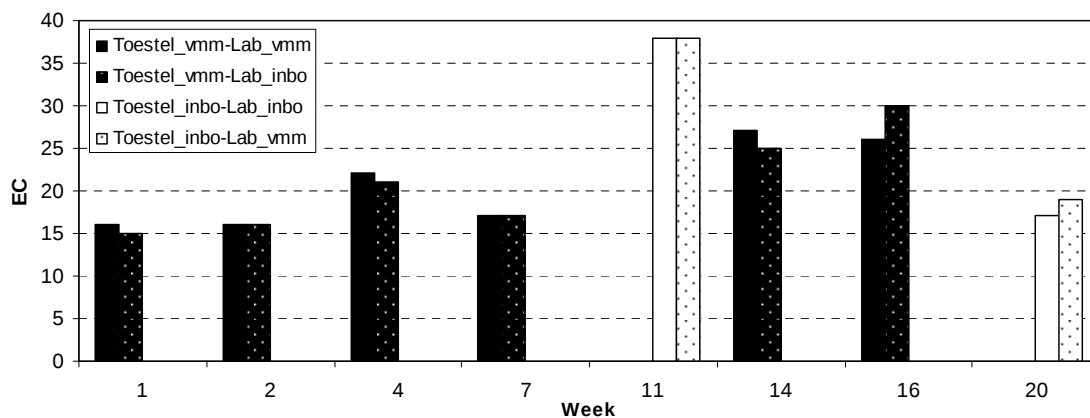
Figuur 3 Analyseresultaten voor pH voor de periodes waar een enkelvoudig duplostaal werd genomen.

4.1.2.2 Geleidbaarheid (EC)

Uit de analyseresultaten van de duplostalen voor pH blijkt dat de geleidbaarheid voor eenzelfde staalnameperiode meestal slechts 1 tot 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ verschil vertoont tussen de labo's en toestellen (Figuur 4, Figuur 5). Bij het duplostaal van de periode 4-12 juli van de VMM-collector werd een verschil van 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ waargenomen met het eigen staal. Ook de pH-waarde van beide stalen vertoonde een vrij groot verschil, wat het vermoeden van mogelijke chemische omzettingen bevestigt.



Figuur 4 Analyseresultaten voor geleidbaarheid (EC, in $\mu\text{S}/\text{cm}$) voor de periodes waar een wederzijds duplostaal werd genomen.



Figuur 5 Analyseresultaten voor geleidbaarheid (EC, in $\mu\text{S}/\text{cm}$) voor de periodes waar een enkelvoudig duplostaal werd genomen.

4.1.2.3 Anionen en kationen

De analyseresultaten voor de anionen en kationen in de duplostalen zijn weergegeven in Figuur 6.

Voor Ca^{2+} zijn de resultaten moeilijk vergelijkbaar omwille van de correctie die diende te gebeuren (zie hoger). Toch zijn de verschillen tussen de berekende waarden van het INBO en de gemeten concentraties door de VMM in de meeste gevallen beperkt.

Voor K^+ zijn de gemeten concentraties voor de meeste duplostalen kleiner dan 1 mg/l en dus vergelijkbaar tussen de labo's en de toestellen. Alleen bij de eerste 2 staalnameperiodes (21-28 maart en 28 maart – 4 april) werd een groot verschil gevonden tussen het eigen staal en het duplostaal van de VMM-collector. Het INBO rapporteerde toen respectievelijk 0,32 en 0,75 mg/l, terwijl de concentraties gerapporteerd door de VMM telkens onder de detectielimiet lagen (0,01 mg/l). Dit verschil berust dus mogelijk op een foutieve meting of rapportering door een van beide labo's.

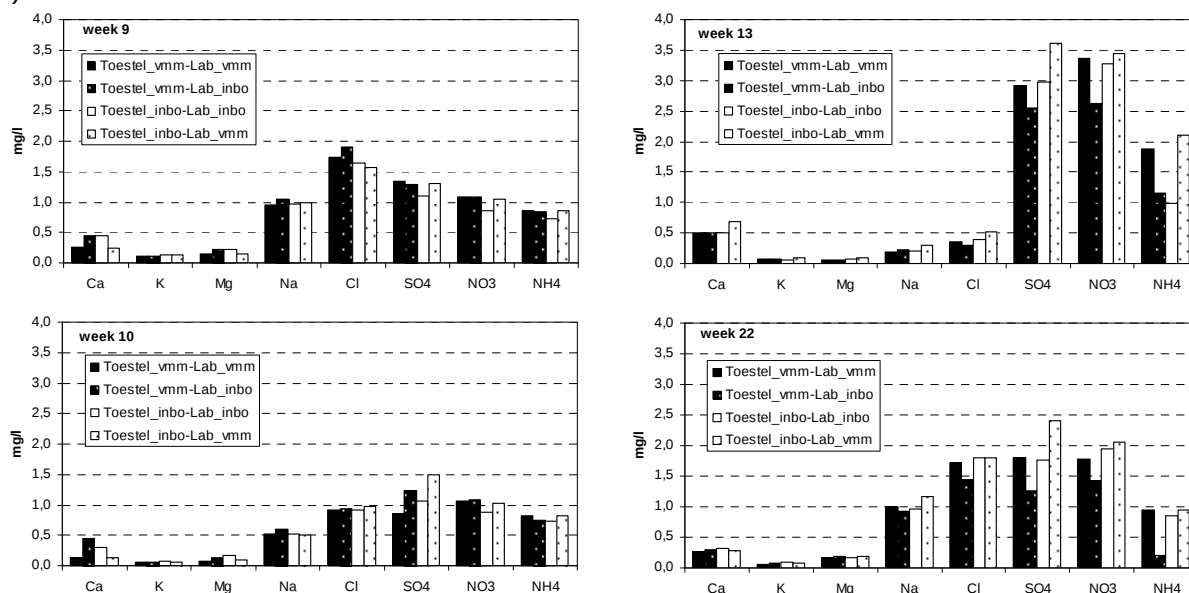
Voor Mg^{2+} zijn de gemeten concentraties voor alle duplostalen kleiner dan 0,2 mg/l en dus vergelijkbaar tussen de labo's en de toestellen.

Voor Na^+ zijn de gemeten concentraties voor alle duplostalen kleiner dan 0,3 mg/l en dus vergelijkbaar tussen de labo's en de toestellen.

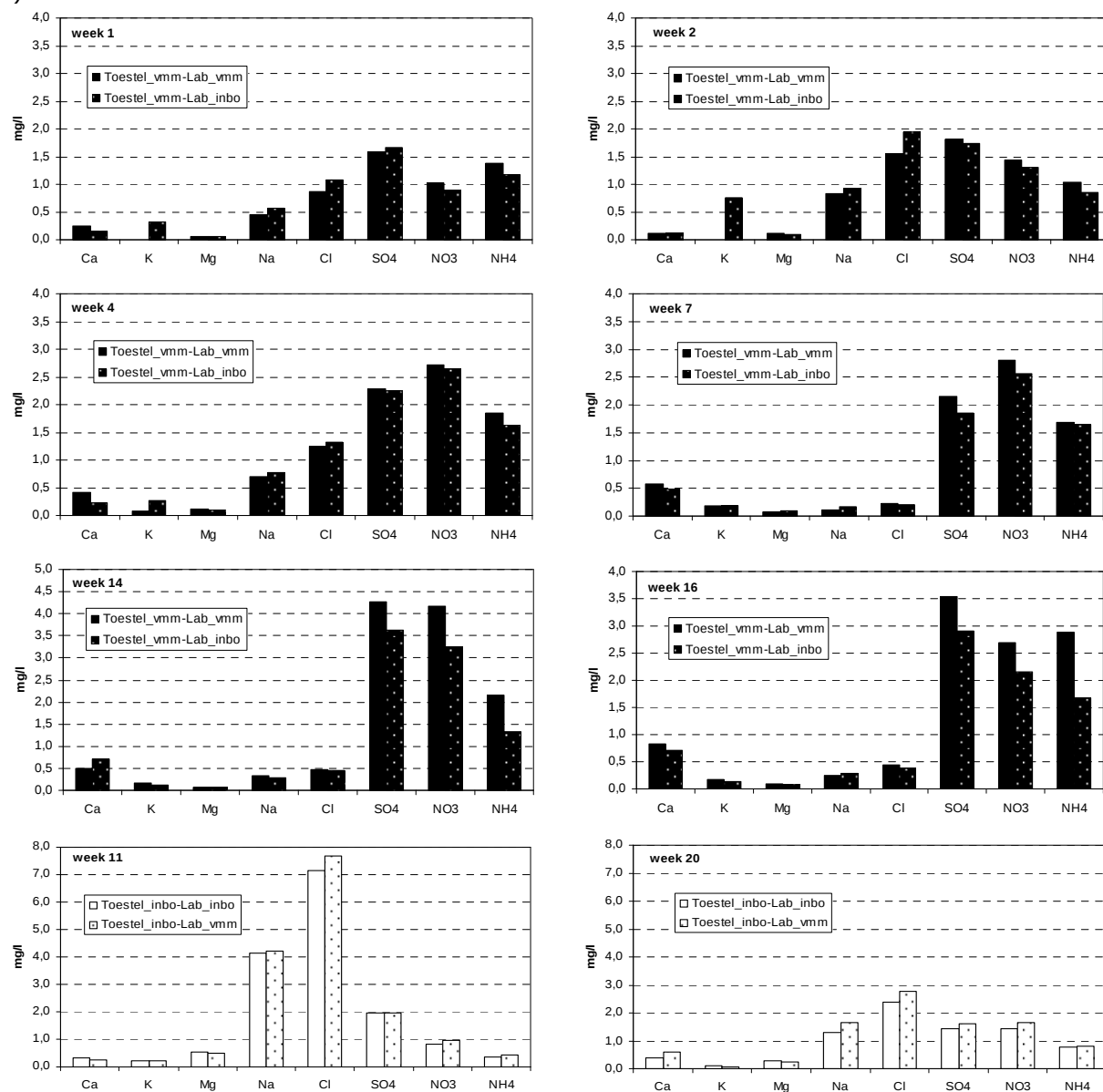
Voor Cl^- werden bij verschillende duplostalen grotere afwijkingen gemeten (tot 0,5 mg/l), maar er lijkt geen systematische afwijking te zijn. In sommige gevallen bedraagt het verschil ruim 20% van de totale concentratie, maar hierbij moet vermeld worden dat de chloridengehaltes van de meeste stalen zeer laag waren (<2 mg/l, behalve voor 2 stalen).

Voor SO_4^{2-} , NO_3^- en NH_4^+ zijn de waargenomen verschillen opvallender. Voor de meeste stalen en duplostalen werd door het INBO een iets lagere concentratie gemeten dan door de VMM. Dit wijst op een mogelijk systematische afwijking op niveau van het labo, te wijten aan verschillen in bewaring, transport, voorbehandeling of analyse van de stalen. Het aantal dubbelstalen is echter niet groot genoeg om hieruit definitieve conclusies te trekken. De verschillen waren in de meeste gevallen beperkt tot 0,1 of 0,2 mg/l. Bij enkele stalen werd een verschil genoteerd van ruim 1 mg/l. Dit is in absolute waarde nog altijd een klein verschil, maar door de lage ionenconcentraties in de natte-depositiestalen loopt het verschil in procenten soms wel op tot ruim 50%.

A)



B)

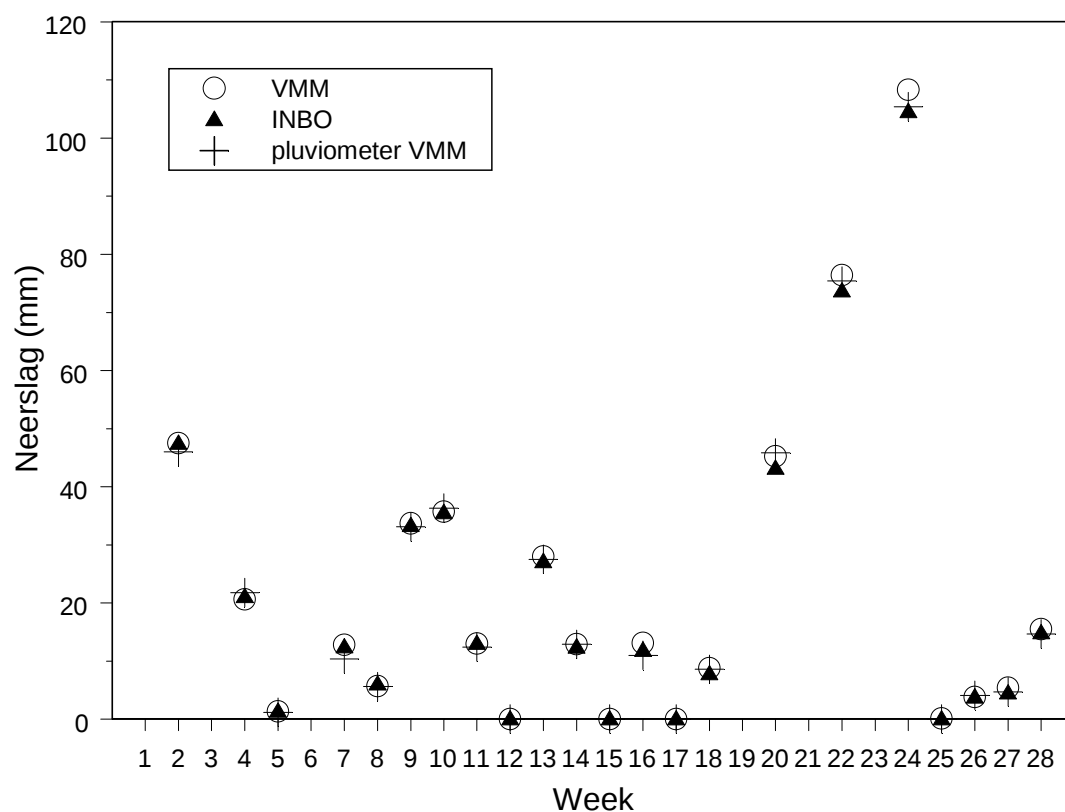


Figuur 6 Vergelijking van de analyseresultaten van de eigen stalen met de duplostalen. A) Periodes waarin een duplostaal van beide collectoren werd geanalyseerd. B) Periodes waarin een duplostaal van één collector werd geanalyseerd.

4.2 Neerslaghoeveelheid

Een overzicht van de wekelijks geregistreeerde neerslaghoeveelheden door de INBO-collector en de VMM-collector is weergegeven in Figuur 7. Ook de gegevens van de lokale pluviometer van de VMM zijn ter vergelijking in de grafiek opgenomen. Omdat in de weken 1, 3, 19, 21 en 23 telkens één van beide collectoren niet kon bemonsterd worden, werden de neerslaghoeveelheden van die weken opgeteld bij die van de volgende week en toegekend aan respectievelijk de weken 2, 4, 20, 22 en 24. De gegevens die tijdens week 6 verzameld werden zijn weggelaten omdat de VMM-collector tijdens die week defect raakte. Op te merken valt nog dat de werking van de VMM-collector op zeker moment is bijgesteld, omdat de klep zich soms onnodig opende wanneer het niet regende. Dit heeft vermoedelijk echter geen effect gehad op de geregistreeerde neerslaghoeveelheid.

De VMM-collector registreerde tijdens de volledige duur van de vergelijkende studie in totaal 487,8 mm neerslag, de INBO-collector 474,1 mm. De pluviometer van de VMM registreerde in deze periode 476,9 mm neerslag, wat tussen de waarde van beide natte-depositievangers ligt.

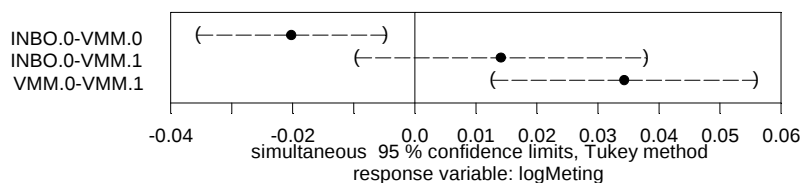


Figuur 7 Wekelijks geregistreeerde neerslaghoeveelheid (mm) voor beide natte-depositievangers en de lokale pluviometer van VMM.

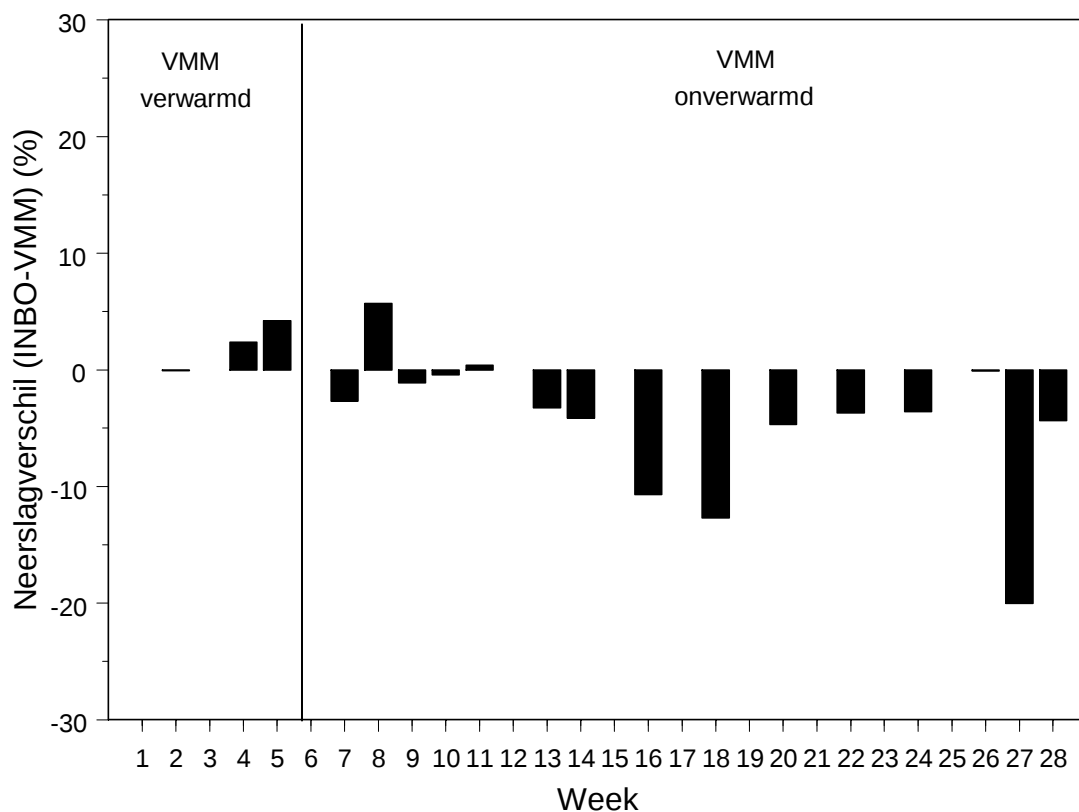
De analyse met linear mixed-effects models leert dat de neerslaghoeveelheden verzameld door de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector significant verschillen (Tabel 3, Figuur 8). De INBO-collector registreert gemiddeld 2,0% minder neerslag dan de niet-verwarmde VMM-collector. Het verschil varieert van 0,0 tot 3,7 mm of 0,1 tot 20,0% op weekbasis (Figuur 9) en lijkt in zekere mate afhankelijk te zijn van de periodieke neerslaghoeveelheid. Verschillen >5% werden enkel opgetekend bij geringe neerslaghoeveelheden (<20mm), al werden ook bij neerslaghoeveelheden >40mm nog verschillen van 3-5% waargenomen (Figuur 10). Het aantal waarnemingen is echter te beperkt om een duidelijk verband te kunnen detecteren.

Tabel 3 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de neerslaghoeveelheid.

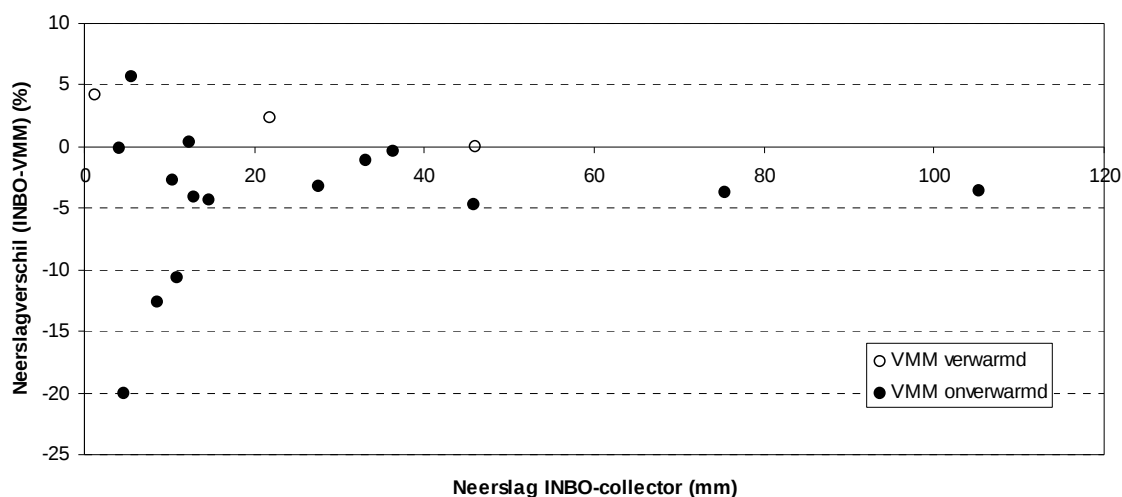
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,0202	0,00592	-0,0356	-0,00484	***
INBO.0-VMM.1	0,0141	0,00913	-0,0096	0,03780	NS



Figuur 8 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de neerslaghoeveelheid. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.



Figuur 9 Verschiedenheid in gemeten neerslaghoeveelheid (referentie INBO) voor beide natte-depositievangers (%). Een positief verschil wijst op een grotere geregistreerde hoeveelheid bij de INBO-collector.



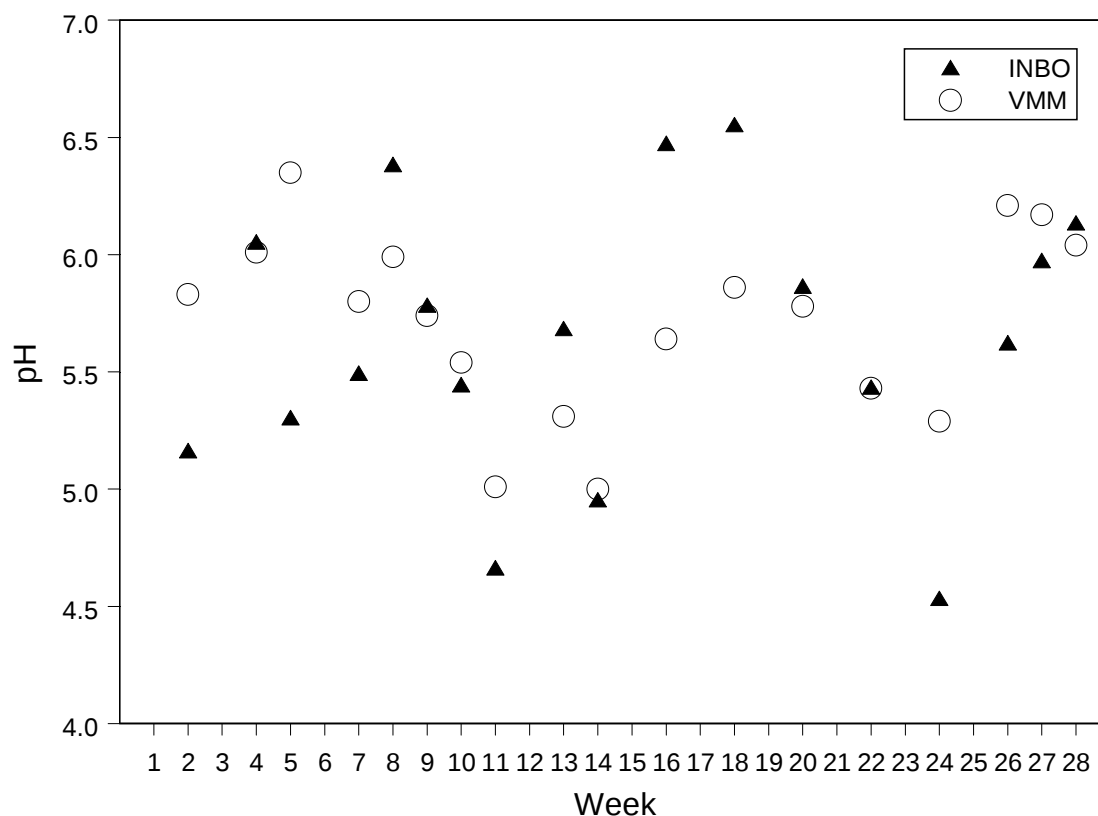
Figuur 10 Verschil in gemeten neerslaghoeveelheid (referentie INBO) voor beide natte-depositievangers (%) in functie van de neerslaghoeveelheid geregistreerd door de INBO-collector (mm).

Ook met de variabele 'Duur' werd een significant verband gevonden. Dit is echter logisch: indien de staalnameperiode langer is (2 weken i.p.v. 1 week) kan ook meer neerslag worden verwacht.

4.3 Chemische parameters

4.3.1 pH

De pH-waarden gemeten op stalen van eenzelfde periode verschillen vaak sterk voor beide natte-depositievangers (tot meer dan 1 pH-eenheid) (Figuur 11). Een systematische afwijking valt echter niet te ontdekken: bij 8 periodes werd door het INBO de hoogste waarde gemeten, bij 10 periodes door de VMM. Een mogelijke verklaring zijn de lage ionenconcentraties in natte-depositiestalen, die ervoor zorgen dat deze oplossingen zeer zwak gebufferd zijn. Kleine veranderingen in de ionenconcentraties, mogelijk te wijten aan (bacteriële) omzettingen tussen het tijdstip dat de neerslag werd opgevangen en de analyse in het labo (vaak omzetting van NH_4^+ of NO_2^- in NO_3^-), kunnen al tot belangrijke wijzigingen van de pH leiden.



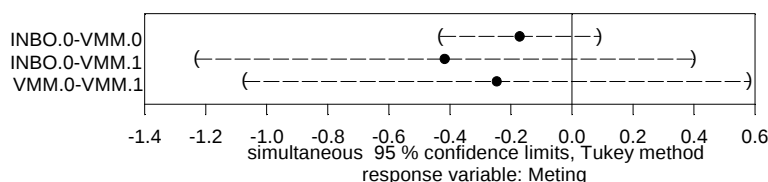
Figuur 11 pH-waarde per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models toont ook aan dat de pH-waarden voor de INBO-collector niet significant verschillen van die van de niet-verwarmde VMM-collector en dus vergelijkbaar zijn (Tabel 4, Figuur 12).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 4 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de pH-metingen.

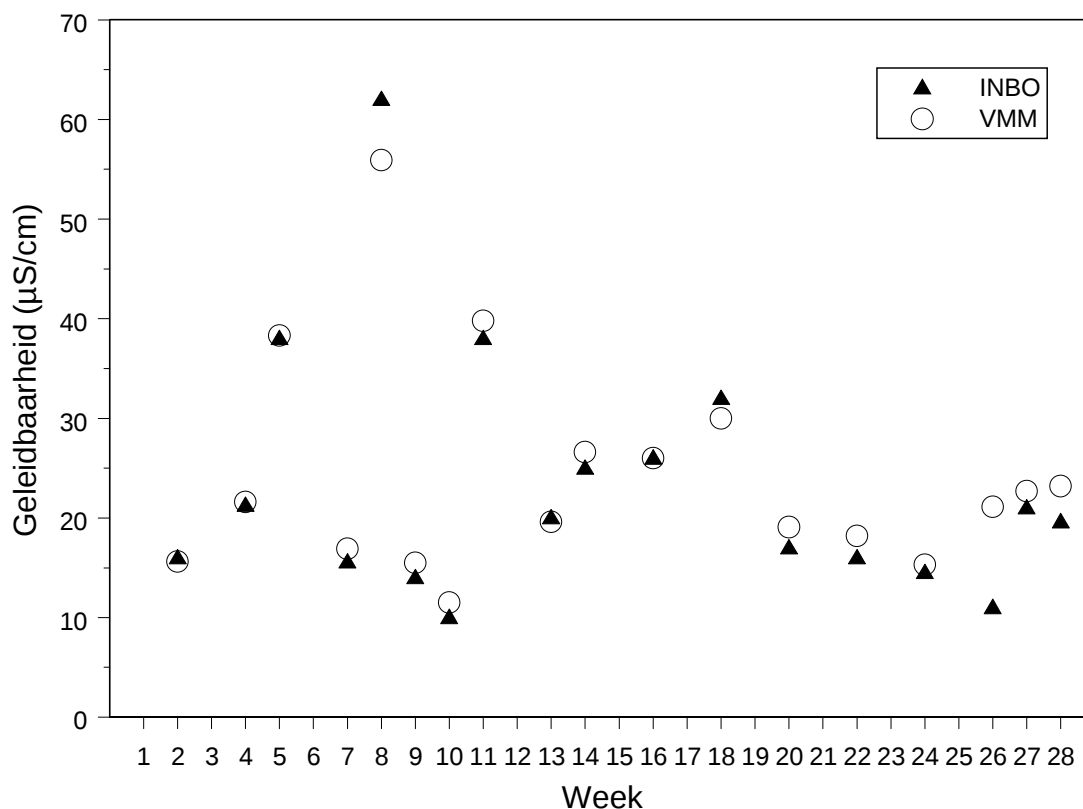
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,170	0,100	-0,431	0,090	NS
INBO.0-VMM.1	-0,416	0,313	-1,230	0,398	NS



Figuur 12 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de pH-metingen. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.2 Geleidbaarheid (EC)

De geleidbaarheid van de stalen van eenzelfde periode vertoont geringe verschillen tussen beide collectoren. Bij 13 periodes werd door de VMM een iets hogere waarde gemeten, bij 4 periodes door het INBO, maar het verschil bedraagt gemiddeld slechts 1,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figuur 13).



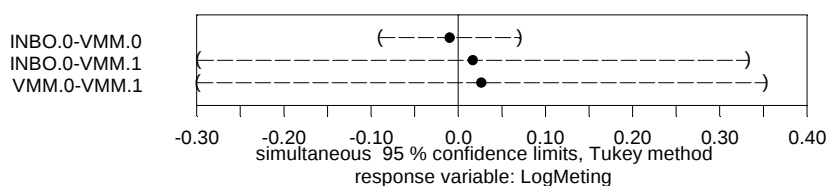
Figuur 13 Geleidbaarheid per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models toont ook aan dat de geleidbaarheid voor de INBO-collector niet significant verschilt van die van de niet-verwarmde VMM-collector en dus vergelijkbaar is (Tabel 5, Figuur 14).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 5 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de geleidbaarheid (EC).

Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,010	0,031	-0,090	0,070	NS
INBO.0-VMM.1	0,017	0,121	-0,298	0,332	NS

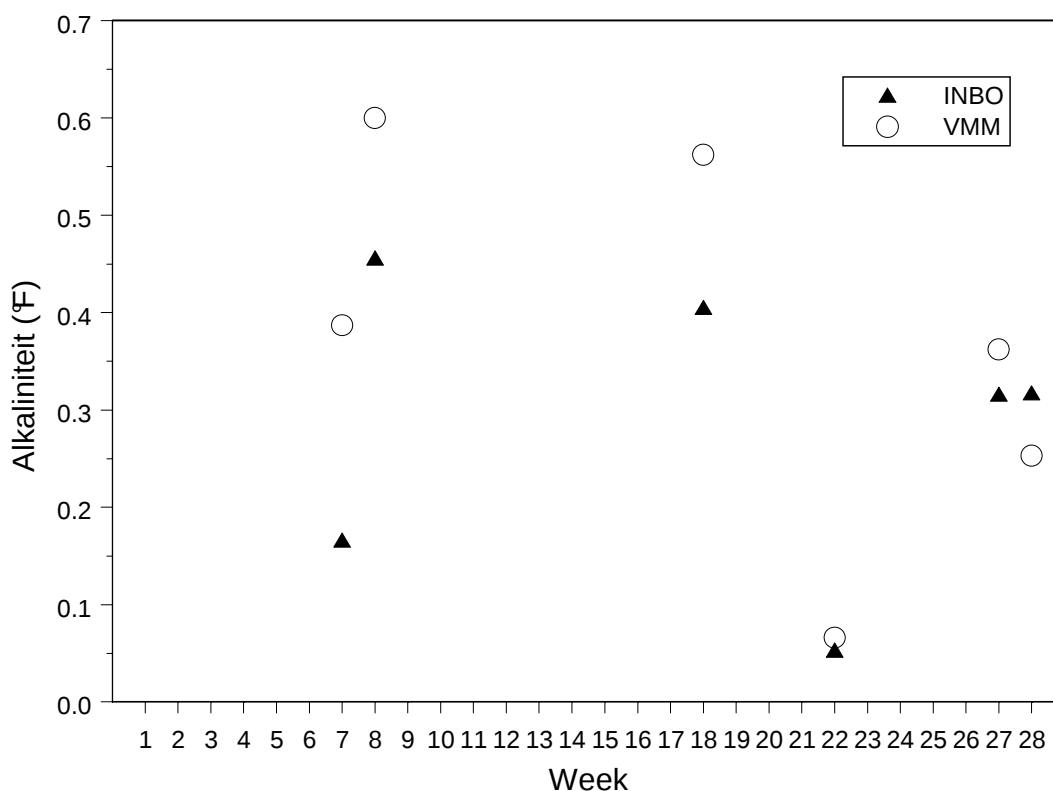


Figuur 14 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de geleidbaarheid (EC). De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.3 Alkaliniteit

De vergelijking van de alkaliniteitswaarden werd bemoeilijkt door het feit dat er slechts 6 periodes beschikbaar waren waarin de alkaliniteit op de stalen van beide natte-depositievangers werd gemeten. Het betrof enkel stalen uit de periode dat de VMM-collector niet werd verwarmd.

De VMM rapporteerde voor de eerste 3 van de 6 beschikbare periodes een veel hogere waarde dan het INBO. Voor de laatste 3 periodes lagen de alkaliniteitswaarden wel in elkaars buurt (Figuur 15). Van een systematisch verschil lijkt dus geen sprake te zijn. Het is niet duidelijk waarom er in het begin een groot verschil was en daarna niet meer.



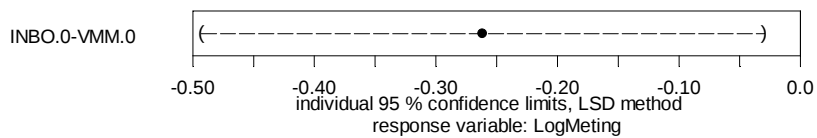
Figuur 15 Alkaliniteit per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models geeft een significant verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. Gemiddeld lagen de waarden van de VMM 30% hoger dan die gerapporteerd door het INBO (Tabel 6, Figuur 16).

Door dit verschil kunnen de analyseresultaten voor alkaliniteit van beide toestellen niet zomaar vergeleken worden. Daarvoor is eerst meer diepgaand onderzoek naar de oorzaak en de omvang van het verschil noodzakelijk.

Tabel 6 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de alkaliniteit.

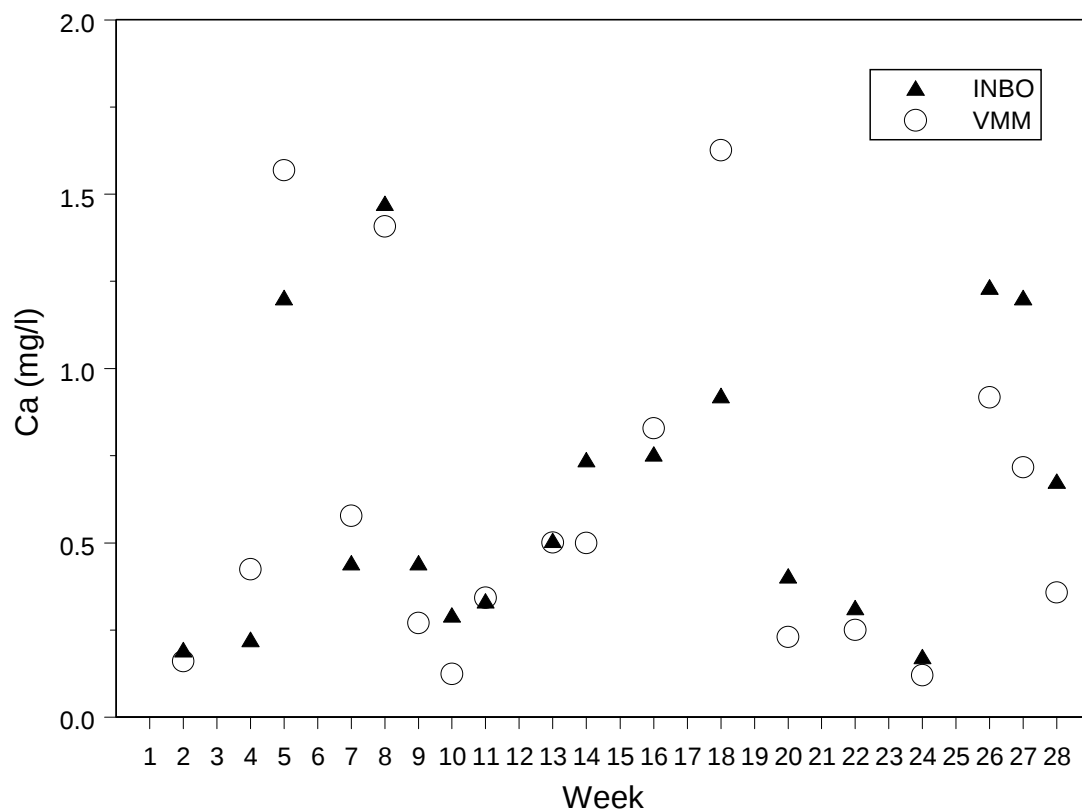
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,262	0,083	-0,493	-0,030	***



Figuur 16 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de alkaliniteit. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.4 Calcium (Ca^{2+})

De calciumwaarden gemeten door het INBO en de VMM komen (na de noodzakelijke correctie van de INBO-waarden) op enkele uitschieters na vrij goed overeen (Figuur 17).



Figuur 17 Ca-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

Met de linear mixed-effects models analyse werd geen significant verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector gevonden, wat aantoont dat de calciumwaarden

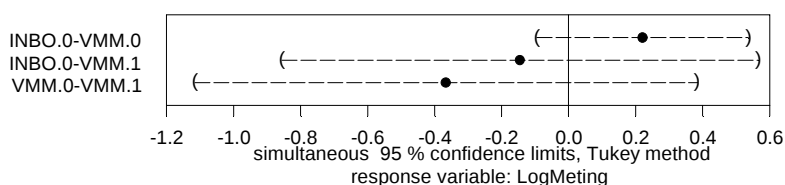
van beide natte-depositievangers (met inachtneming van de correctie van de INBO-waarden) vergelijkbaar zijn (Tabel 7, Figuur 18).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Met de variabele 'Duur' werd een significant negatief verband gevonden, wat zou wijzen op een daling van de Ca-concentraties bij langere bewaarduur (-55,3%). Dit is echter onwaarschijnlijk, want normaal gezien is de Ca-concentratie van een regenwaterstaal stabiel (Karlsson et al. 2000), zeker binnen de korte termijn van 2 weken en onder normale bewaarcondities. Mogelijk is het negatief verband met de variabele 'Duur' te wijten aan de correctie van de INBO-waarden of aan toevallig lagere Ca-concentraties in de stalen die 2 weken werden bewaard.

Tabel 7 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Ca-concentraties.

Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	0,221	0,122	-0,095	0,537	NS
INBO.0-VMM.1	-0,145	0,273	-0,885	0,565	NS



Figuur 18 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Ca-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

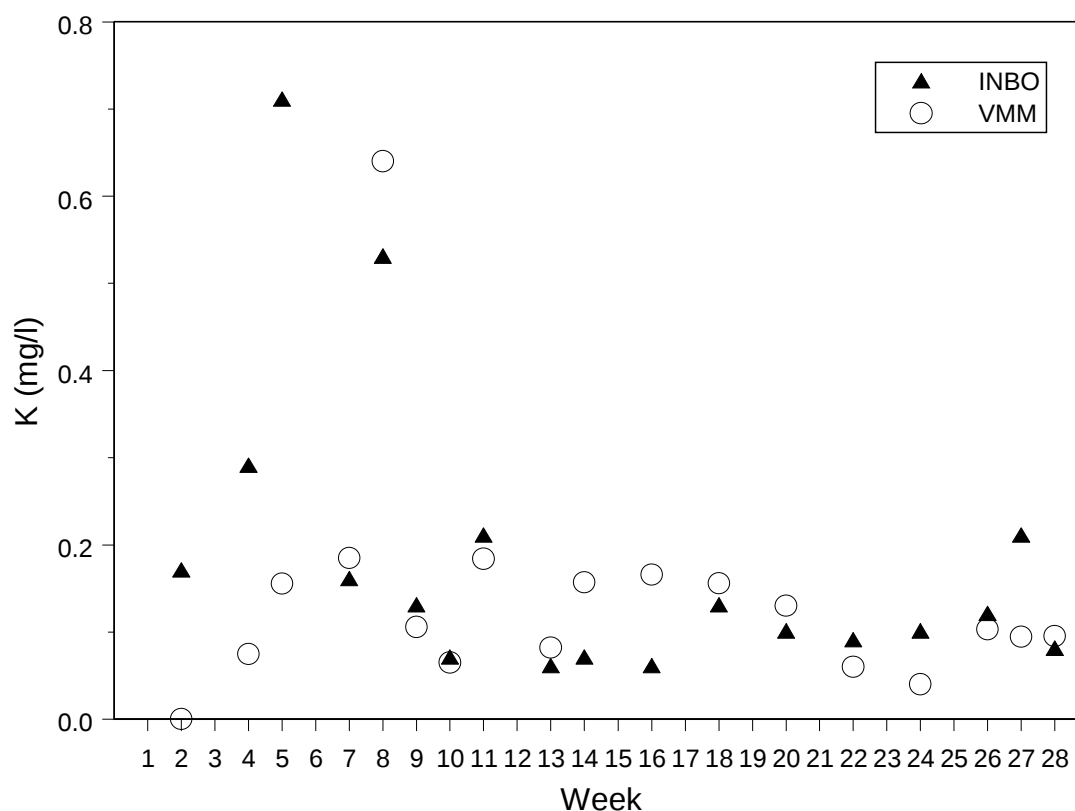
4.3.5 Kalium (K^+)

De gemeten kaliumconcentraties vertonen voor een aantal periodes grote verschillen tussen beide natte-depositievangers. In de weken 1, 4 en 5 liggen de waarden die door het INBO werden gerapporteerd ver boven die van de VMM (Figuur 19). In de weken 8, 14 en 16 werd dan weer door de VMM een hogere concentratie gemeten. Dit komt mogelijk doordat de concentraties zeer laag zijn en in de buurt komen van de detectielimiet (<2 mg/l bij de meeste stalen), waardoor de onzekerheid op de meetwaarde relatief groot is.

Met de linear mixed-effects models analyse werd geen significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector (Tabel 8, Figuur 20). Hoewel de meetwaarden in bepaalde periodes relatief grote verschillen vertonen, zijn de kaliumwaarden gemiddeld genomen dus vergelijkbaar.

Wel werd een duidelijk significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector. De gemeten K-concentraties bij de verwarmde VMM-collector waren 80% lager dan bij de INBO-collector. Dit resultaat moet echter sterk gerelativeerd worden omdat het een vergelijking van slechts 2 gepaarde waarnemingen betreft.

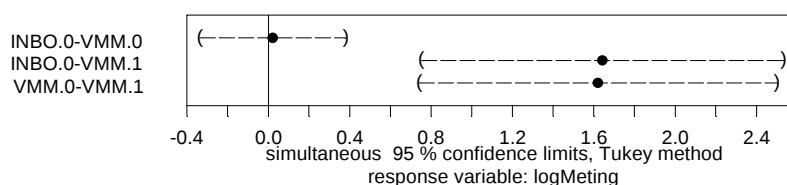
Voor kalium werd ook een significant negatief verband gevonden met de variabele 'Duur', wat zou wijzen op een daling van de K-concentraties bij langere bewaarduur (-29,2%). Dit is echter onwaarschijnlijk, want normaal gezien is de K-concentratie van een regenwaterstaal vrij stabiel, zeker binnen de korte termijn van 2 weken en onder normale bewaarcondities (Karlsson et al. 2000). Vermoedelijk is het negatief verband met de variabele 'Duur' dus te wijten aan toevallig lagere K-concentraties in de stalen die 2 weken werden bewaard.



Figuur 19 K-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

Tabel 8 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de K-concentraties.

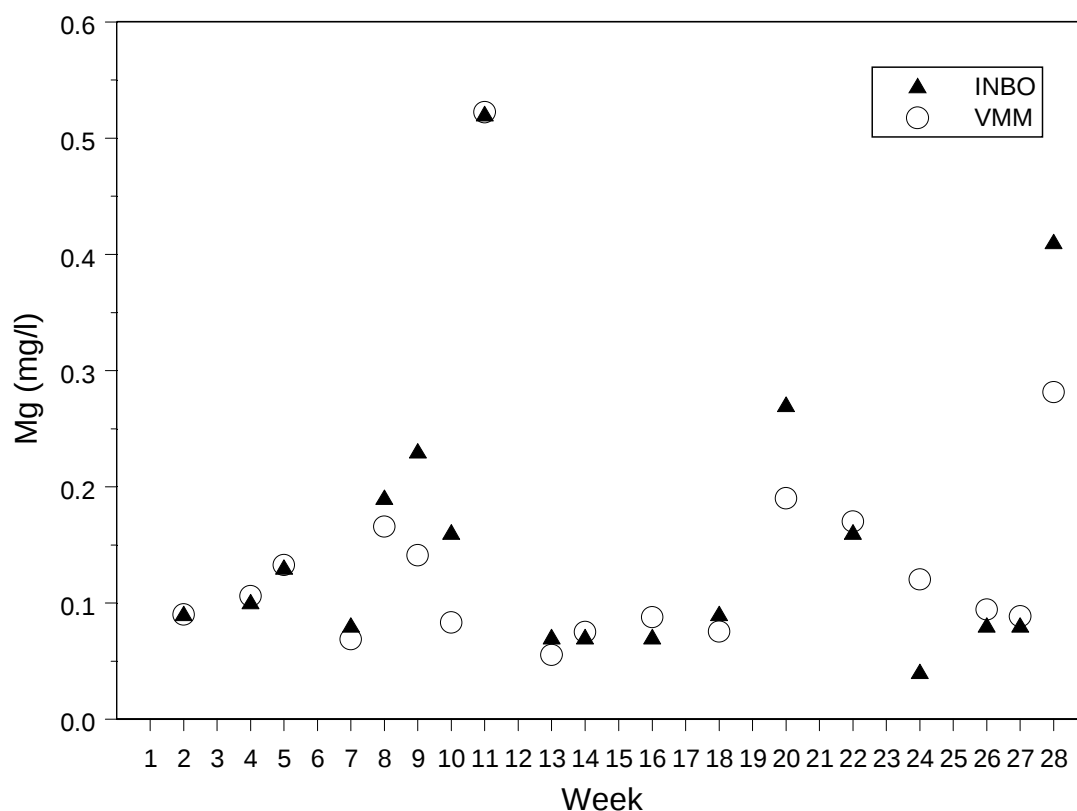
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	0,022	0,138	-0,337	0,38	NS
INBO.0-VMM.1	1,640	0,343	-0,752	2,53	***



Figuur 20 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de K-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.6 Magnesium (Mg^{2+})

De magnesiumconcentraties die in stalen van dezelfde periode werden gemeten lagen voor beide collectoren meestal zeer dicht bij elkaar (Figuur 21). Alleen bij 5 staalnameperiodes (de weken 9, 10, 20, 24 en 28) werden iets grotere afwijkingen gerapporteerd, maar het verschil was slechts in 1 geval groter dan 0,1 mg/l. De resultaten van beide natte-depositievangers voor magnesium zijn dus vrij goed vergelijkbaar.



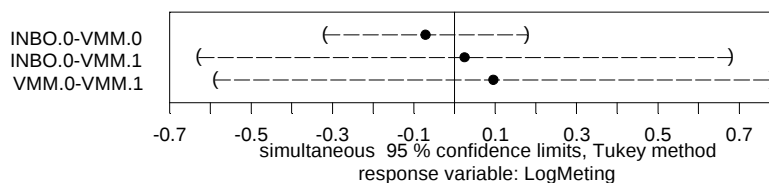
Figuur 21 Mg-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models geeft geen significant verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector, wat bevestigt dat de magnesiumconcentraties voor beide natte-depositievangers vergelijkbaar zijn (Tabel 9, Figuur 22).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 9 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Mg-concentraties.

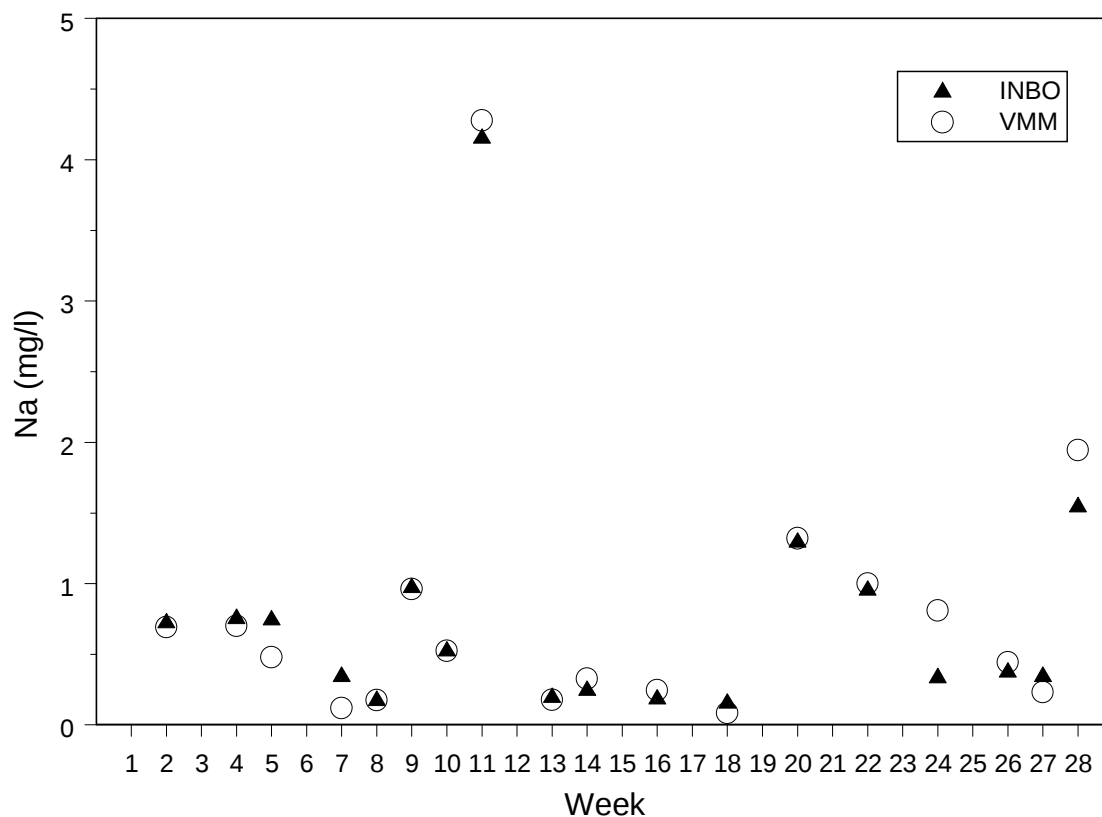
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,071	0,096	-0,320	0,178	NS
INBO.0-VMM.1	0,025	0,252	-0,629	0,679	NS



Figuur 22 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Mg-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.7 Natrium (Na^+)

De natriumconcentraties die in stalen van dezelfde periode werden gemeten lagen voor beide collectoren meestal zeer dicht bij elkaar (Figuur 23). Alleen in de weken 5, 7, 24 en 28 werden iets grotere verschillen gerapporteerd, maar altijd kleiner dan 0,5 mg/l. De resultaten van beide collectoren voor natrium zijn dus goed vergelijkbaar.



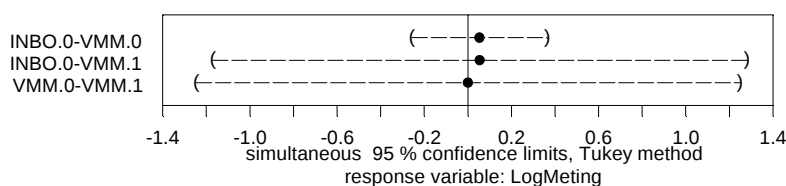
Figuur 23 Na-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models geeft geen significant verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector, wat bevestigt dat de natriumconcentraties voor beide natte-depositievangers vergelijkbaar zijn (Tabel 10, Figuur 24).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 10 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Na-concentraties.

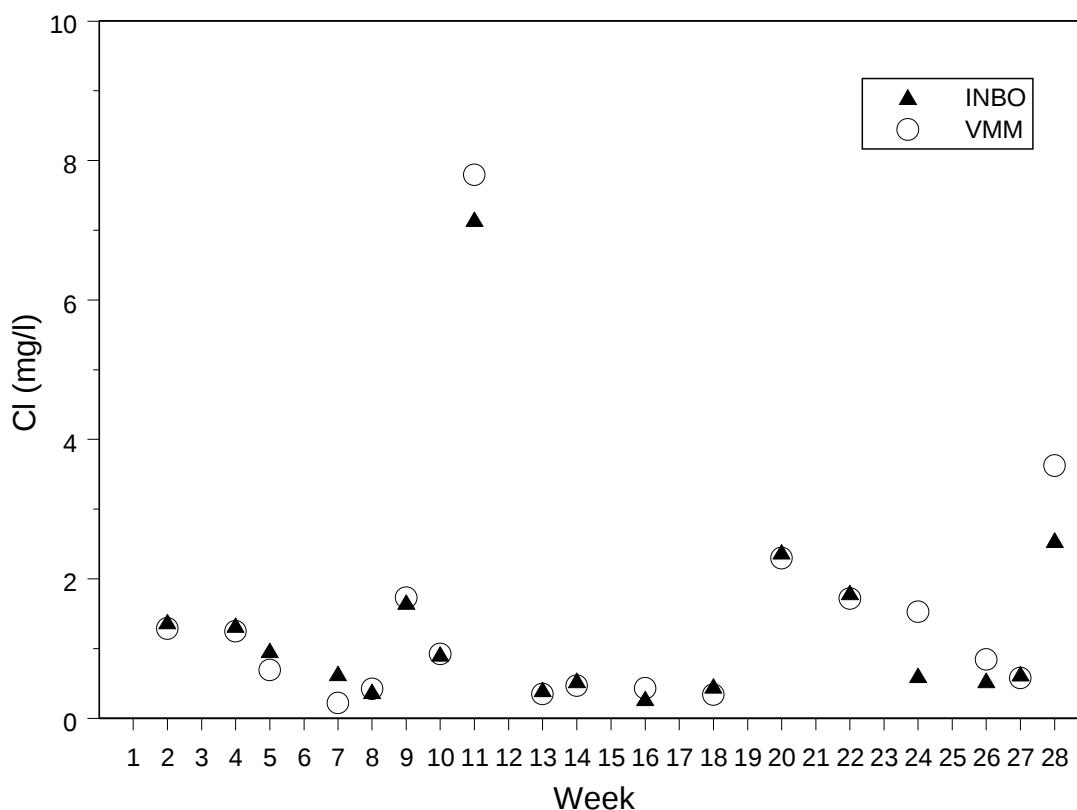
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	0,054	0,119	-0,256	0,364	NS
INBO.0-VMM.1	0,055	0,472	-1,170	1,280	NS



Figuur 24 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Na-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.8 Chloride (Cl^-)

De chloridenconcentraties die in stalen van dezelfde periode werden gemeten lagen voor beide collectoren meestal zeer dicht bij elkaar (Figuur 25). Alleen in de weken 7, 11, 24 en 28 werden iets grotere verschillen gerapporteerd, met een maximum van 1,1 mg/l. De resultaten van beide natte-depositievangers voor chloride zijn dus goed vergelijkbaar.



Figuur 25 Cl-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

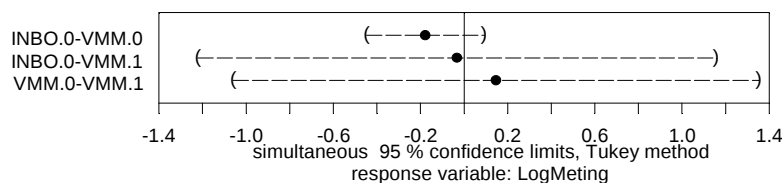
De analyse met linear mixed-effects models geeft geen significant verschil tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector, wat bevestigt dat de chloridenconcentraties voor beide natte-depositievangers vergelijkbaar zijn (Tabel 11, Figuur 26).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Wel werd voor chloride een significant positief verband gevonden met de variabele 'Duur', wat zou wijzen op een toename van de Cl-concentraties bij langere bewaarduur (+59,0%). Dit is echter onwaarschijnlijk, want normaal gezien is de Cl-concentratie van een regenwaterstaal vrij stabiel, zeker binnen de korte termijn van 2 weken en onder normale bewaarcondities (Karlsson et al. 2000). Bovendien is de Cl-concentratie altijd sterk gecorreleerd met de Na-concentratie (hier: $R^2=0,995$ voor de INBO-waarden, $R^2=0,998$ voor de VMM-waarden), omdat beide ionen in Vlaanderen voornamelijk afkomstig zijn van zeezout (NaCl), dat door de wind van over zee landinwaarts wordt gevoerd (Verstraeten et al. 2008). Vermoedelijk is het negatief verband met de variabele 'Duur' dus te wijten aan toevallig hogere Cl-concentraties in de stalen die 2 weken werden bewaard.

Tabel 11 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p<0.05$, **: $p<0.01$, ***: $p<0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Cl-concentraties.

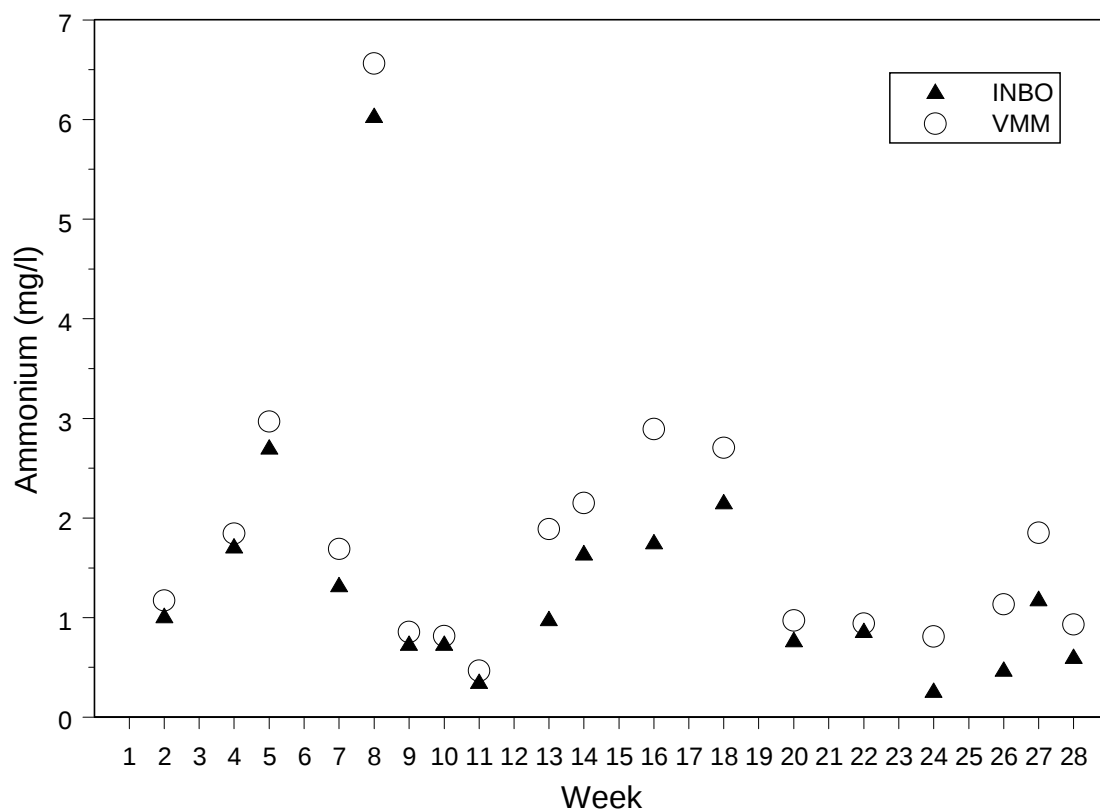
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,178	0,104	-0,448	0,091	NS
INBO.0-VMM.1	-0,033	0,458	-1,220	1,160	NS



Figuur 26 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Cl-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.9 Ammonium (NH_4^+)

Bij ammonium valt op dat de concentraties gemeten door de VMM bij alle stalen hoger waren dan die gemeten door het INBO (Figuur 27). Mogelijk is hier dus sprake van een systematische afwijking. Het verschil was bij 8 van de 18 stalen groter dan 0,5 mg/l en bedroeg maximaal 1,14 mg/l. Gezien de relatief lage concentraties in de neerslagstalen (bij 17 van de 18 stalen <3 mg/l) is dit een vrij aanzienlijk verschil.



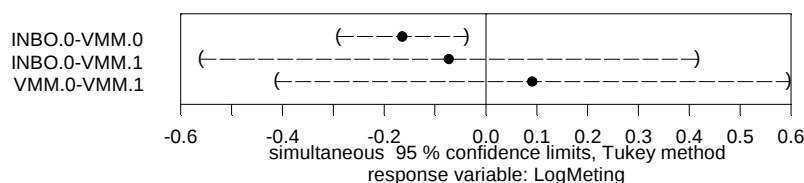
Figuur 27 Ammoniumconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

De analyse met linear mixed-effects models bevestigt dat er een significant verschil is tussen de ammoniumconcentraties van de INBO-collector en de onverwarmde VMM-collector (Tabel 12, Figuur 28). De gemeten NH_4 -concentraties bij de onverwarmde VMM-collector zijn gemiddeld 17,8% of 0,17 mg/l hoger dan bij de INBO-collector. Het verschil kan zowel te wijten zijn aan de werking van het toestel als aan de analysemethode die in de labo's werd gebruikt, maar om te bepalen welk van beide factoren een rol speelt is meer diepgaand vergelijkend onderzoek nodig.

Tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 12 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de ammoniumconcentraties.

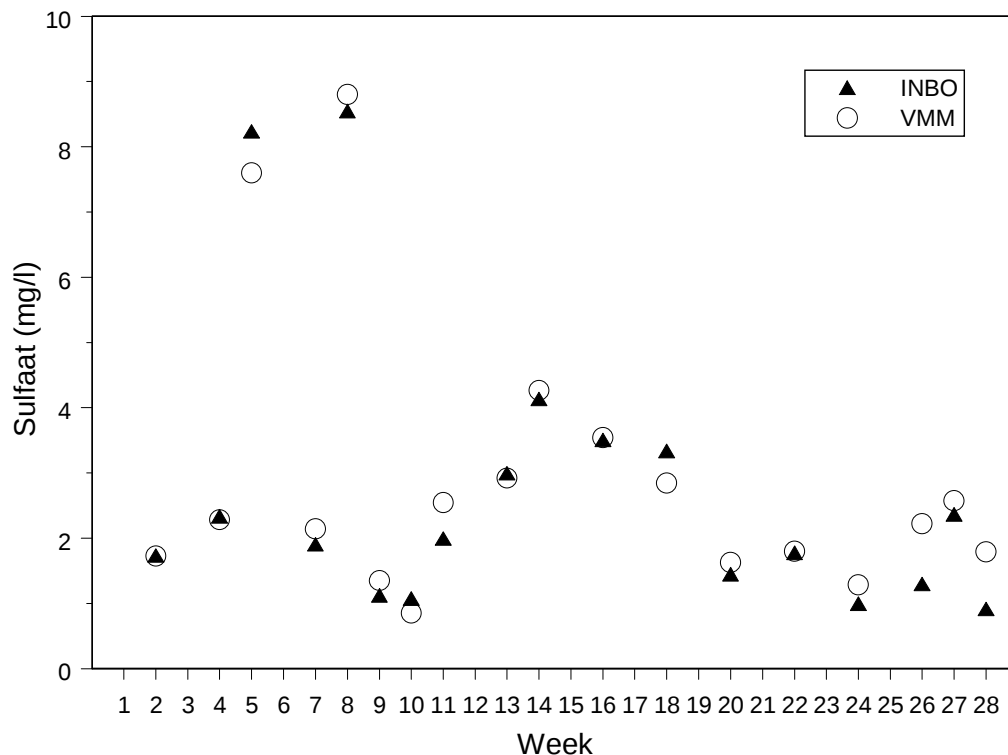
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	-0,164	0,049	-0,290	-0,038	***
INBO.0-VMM.1	-0,072	0,188	-0,560	0,416	NS



Figuur 28 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de ammoniumconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.10 Sulfaat (SO_4^{2-})

De sulfaatconcentraties die in stalen van dezelfde periode werden gemeten lagen voor beide natte-depositievangers meestal dicht bij elkaar (verschil $<0,3$ mg/l). Bij de stalen van de weken 5, 11, 18, 26 en 28 was het verschil iets groter, met een maximum van 0,95 mg/l (Figuur 29). De waarde van de INBO-collector ligt bij 13 van de 18 stalen wel lager dan die van de VMM-collector. Dit is in overeenstemming met de aanwijzing voor een mogelijk systematische afwijking die we voor sulfaat bij de analyses van de duplostalen vaststelden, maar gezien het geringe aantal stalen kan dit ook toeval zijn.



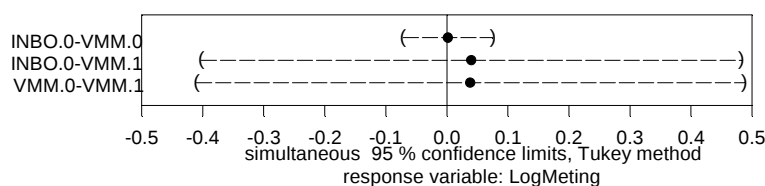
Figuur 29 Sulfaatconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.

Bij de analyse met linear mixed-effects models vinden we geen significant verschil tussen de sulfaatconcentraties van de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector, wat uitwijst dat de sulfaatconcentraties van beide natte-depositievangers vergelijkbaar zijn (Tabel 13, Figuur 30).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 13 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de sulfaatconcentraties.

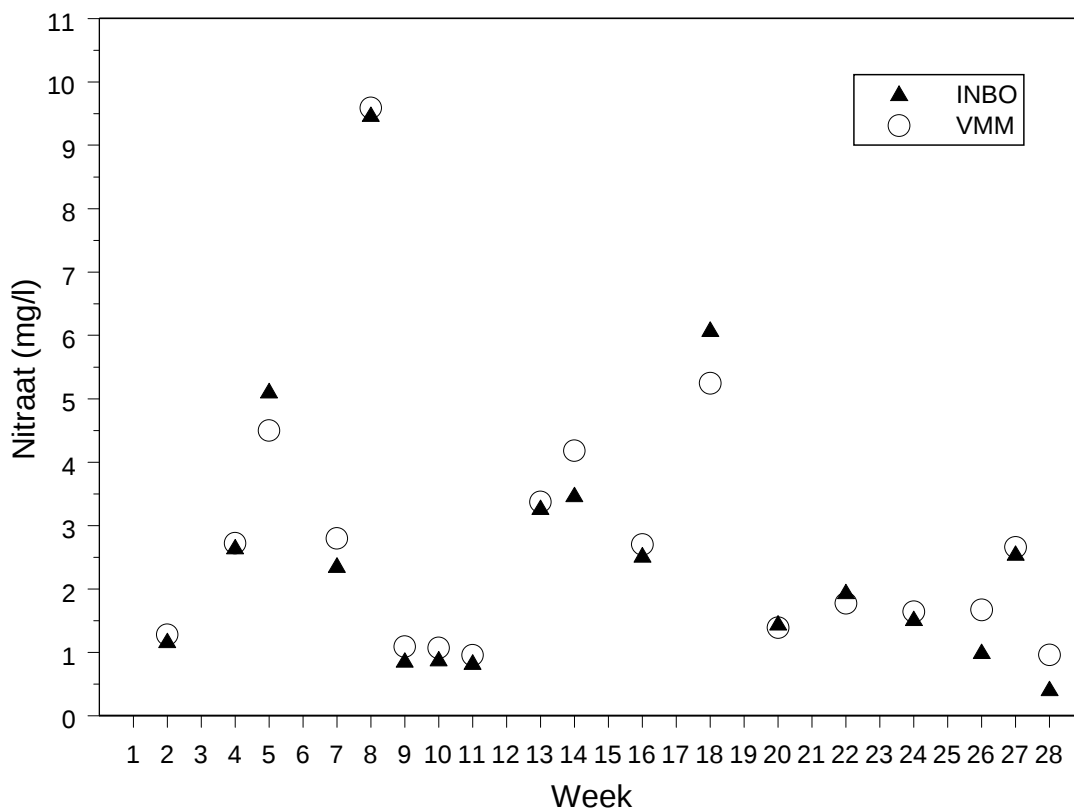
Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	0,002	0,028	-0,072	0,075	NS
INBO.0-VMM.1	0,040	0,170	-0,402	0,483	NS



Figuur 30 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de sulfaatconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.11 Nitraat (NO_3^-)

De nitraatconcentraties die in stalen van dezelfde periode werden gemeten lagen voor beide natte-depositievangsters meestal dicht bij elkaar (verschil $<0,3$ mg/l). Bij de stalen van de weken 5, 7, 14, 18, 26 en 28 was het verschil iets groter, met een maximum van $0,84$ mg/l (Figuur 31). De waarde van de INBO-collector ligt bij 14 van de 18 stalen wel lager dan die van de VMM-collector. Dit is in overeenstemming met de mogelijk systematische afwijking die we voor nitraat bij de analyses van de duplostalen vaststelden, maar gezien het geringe aantal stalen kan dit ook toeval zijn.



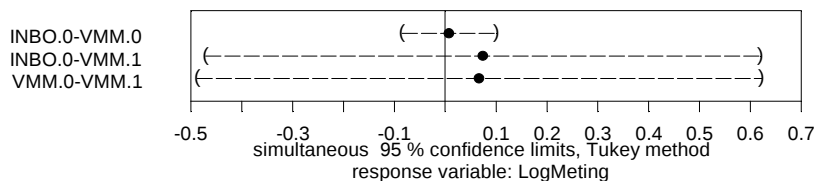
Figuur 31 Nitraatconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangsters.

Bij de analyse met linear mixed-effects models vinden we geen significant verschil tussen de nitraatconcentraties van de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector, wat uitwijst dat de nitraatconcentraties van beide natte-depositievangsters vergelijkbaar zijn (Tabel 14, Figuur 32).

Ook tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector werd geen significant verschil gevonden. De schatting is echter onbetrouwbaar (grote standard error) en leidt tot zeer grote betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 14 Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de nitraatconcentraties.

Vergelijking	Coëfficiënt	Std. Error	ondergrens	bovengrens	Significantie
INBO.0-VMM.0	0,0075	0,036	-0,085	0,100	NS
INBO.0-VMM.1	0,0740	0,210	-0,471	0,619	NS



Figuur 32 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de nitraatconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.

4.3.12 Overzicht

In Tabel 15 is per parameter een overzicht gegeven van de procentuele verschillen tussen enerzijds de INBO-collector en de onverwarmde VMM-collector (VMM.0) en anderzijds de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector (VMM.1). Ook het verband met de variabele duur is weergegeven.

Tabel 15 Procentueel verschil voor de onderzochte parameters tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector (VMM.0) en tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector (VMM.1), met tussen haakjes het significantieniveau (NS: niet significant, *: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$). Voor elke parameter is ook het verband met de variabele 'Duur' weergegeven.

Parameter	Variabele		
	Methode		Duur
	VMM.0	VMM.1	
Neerslaghoeveelheid	+2,0% (**)	-1,4% (NS)	+1,6% (*)
pH	+18,5% (NS)	+51,9% (NS)	+6,6% (NS)
EC	+1,0% (NS)	-1,7% (NS)	-2,3% (NS)
Alkaliniteit	-23,0% (*)	-	-188,3% (NS)
Ca ²⁺	-19,8% (NS)	+15,6% (NS)	-55,3% (**)
K ⁺	-2,2% (NS)	-80,7% (***)	-29,2% (*)
Mg ²⁺	+7,4% (NS)	-2,5% (NS)	+18,1% (NS)
Na ⁺	-5,3% (NS)	-5,4% (NS)	+59,0% (NS)
Cl ⁻	+19,5% (NS)	3,3% (NS)	+59,0% (*)
NH ₄ ⁺	+17,8% (**)	+7,5% (NS)	-7,7% (NS)
SO ₄ ²⁻	-0,2% (NS)	-3,9% (NS)	-6,8% (NS)
NO ₃ ⁻	-0,7% (NS)	-7,1% (NS)	-12,3% (NS)

5 Conclusies

De INBO-collector registreert gemiddeld 2% meer neerslag dan de VMM-collector. Dit is een significant verschil. Het verschil houdt verband met de periodieke neerslaghoeveelheid, waarbij verschillen >5% alleen bij geringe neerslaghoeveelheden (<20 mm) worden geregistreerd. Toch werden bij neerslaghoeveelheden van >40 mm nog verschillen van 3-5% genoteerd. Om een duidelijk verband te kunnen opstellen zijn meer metingen nodig.

Voor alkaliniteit werd een significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. Dit verschil bleek niet systematisch, maar het aantal meetwaarden dat kon vergeleken worden (6 stalen) was te beperkt om conclusies te kunnen trekken. Daarvoor is verder onderzoek naar de oorzaak en de omvang van het verschil is noodzakelijk.

Ook voor NH_4^+ werd een vrij aanzienlijk en significant verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. De VMM meet gemiddeld hogere NH_4^+ concentraties (+17,8%) dan het INBO. De analyse van de duplostalen leerde dat de oorzaak waarschijnlijk niet bij het toestel ligt, maar eerder moet worden gezocht bij de bewaring van het staal, het transport van het staal en/of verschillen in labopraktijk. Om de precieze oorzaak te achterhalen is verder onderzoek nodig.

Voor pH, geleidbaarheid (EC), Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , NO_3^- en SO_4^{2-} werd geen verschil gevonden tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector. Voor deze elementen zijn de analyseresultaten van beide natte-depositievangers vergelijkbaar en onderling uitwisselbaar.

Voor Ca^{2+} , K^+ en Cl^- werd een significant verband gevonden met de variabele 'Duur', wat zou wijzen op een veranderende concentratie indien de stalen 1 in plaats van 2 weken bewaard worden. Vermoedelijk is dit te wijten aan toevallig hogere of lagere concentraties in de stalen die 2 weken werden bewaard, want de concentraties van Ca^{2+} , K^+ en Cl^- zijn binnen de korte periode van 2 weken normaal gezien stabiel in stalen van neerslagwater onder normale bewaarcondities.

6 Referenties

Karlsson V, Laurén M, Peltoniemi S, 2000. Stability of major ions and sampling variability in daily bulk precipitation samples. *Atmospheric Environment* 34 (28): 4859-4865.

Verstraeten A, Sioen G, Neiryck J, Coenen S, Roskams P, 2008. Bosgezondheid in Vlaanderen. Bosvitaliteitsinventaris, meetnet Intensieve Monitoring Bosecosystemen en meetstation luchtverontreiniging. Resultaten 2007. Rapporten van het Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek. INBO.R.2008.30.

7 Bijlagen

Bijlage I Ruwe analyseresultaten voor de stalen van de INBO-collector geanalyseerd door het INBO-labo.

Toestel	Labo	week	Start	Einde	mm	pH	EC	Alkal. °F	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO3 mg/l	NO2 mg/l	NH4 mg/l	PO4 mg/l	opmerking
inbo	inbo	1	21-03-06	28-03-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	niet bemonsterd
inbo	inbo	2	21-03-06	04-04-06	47,5	5,16	16	nm	0,19	0,17	0,09	0,73	1,37	1,72	1,17	<0.1	1,01	nm	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	3	04-04-06	11-04-06	4,3	6,19	30	nm	0,49	0,39	0,2	1,7	3,5	3,0	1,8	<0.1	1,6	nm	
inbo	inbo	4	11-04-06	18-04-06	16,8	6,01	19	nm	0,15	0,26	0,07	0,51	0,76	2,14	2,88	<0.1	1,74	nm	
inbo	inbo	5	18-04-06	25-04-06	1,4	5,30	38	nm	1,20	0,71	0,13	0,75	0,96	8,22	5,11	<0.1	2,70	nm	
inbo	inbo	6	25-04-06	02-05-06	16,1	5,25	16	nm	0,27	0,13	0,08	0,56	1,01	2,01	2,34	<0.1	1,18	nm	toestel VMM defect, resultaten verwijderd
inbo	inbo	7	02-05-06	09-05-06	12,5	5,80	15	0,165	0,66	0,19	0,07	0,09	0,13	1,74	2,38	<0.1	1,49	<0.1	
inbo	inbo	8	09-05-06	16-05-06	6,0	6,38	62	0,455	1,47	0,53	0,19	0,18	0,37	8,53	9,47	<0.1	6,03	<0.1	
inbo	inbo	9	16-05-06	23-05-06	33,3	5,78	14	0,135	0,44	0,13	0,23	0,98	1,65	1,11	0,86	0,04	0,73	<0.1	
inbo	inbo	10	23-05-06	30-05-06	35,5	5,44	10	0,125	0,29	0,07	0,16	0,53	0,91	1,06	0,88	0,04	0,73	<0.1	
inbo	inbo	11	30-05-06	06-06-06	13,1	4,66	38	nm	0,33	0,21	0,52	4,16	7,14	1,98	0,83	<0.1	0,35	<0.1	
inbo	inbo	12	06-06-06	13-06-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	13	13-06-06	20-06-06	27,1	5,68	20	0,114	1,26	0,06	0,07	0,20	0,40	2,98	3,27	0,04	0,98	<0.1	
inbo	inbo	14	20-06-06	27-06-06	12,4	4,95	25	0,047	0,83	0,07	0,07	0,25	0,53	4,12	3,47	0,03	1,64	<0.1	
inbo	inbo	15	27-06-06	04-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	16	04-07-06	12-07-06	11,8	6,47	26	0,380	1,92	0,06	0,07	0,19	0,27	3,49	2,52	0,03	1,75	<0.1	
inbo	inbo	17	12-07-06	18-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	18	18-07-06	25-07-06	7,8	6,55	32	0,404	2,78	0,13	0,09	0,16	0,45	3,32	6,08	0,04	2,15	<0.1	
inbo	inbo	19	25-07-06	01-08-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	niet bemonsterd
inbo	inbo	20	25-07-06	08-08-06	43,2	5,86	17	0,067	0,64	0,10	0,27	1,30	2,37	1,43	1,45	0,03	0,77	<0.1	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	21	08-08-06	15-08-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	niet bemonsterd
inbo	inbo	22	08-08-06	22-08-06	73,7	5,43	16	0,052	0,49	0,09	0,16	0,96	1,79	1,76	1,94	0,06	0,86	<0.1	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	23	22-08-06	29-08-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	niet bemonsterd
inbo	inbo	24	22-08-06	05-09-06	104,6	4,53	15	nm	0,17	0,10	0,04	0,34	0,60	0,98	1,52	<0.1	0,26	<0.1	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	25	05-09-06	12-09-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	26	12-09-06	19-09-06	3,8	5,62	11	0,250	1,23	0,12	0,08	0,38	0,53	1,28	1,00	<0.1	0,47	<0.1	
inbo	inbo	27	19-09-06	26-09-06	4,5	5,97	21	0,315	1,72	0,21	0,08	0,35	0,62	2,35	2,55	0,09	1,18	<0.1	
inbo	inbo	28	26-09-06	03-10-06	14,9	6,13	20	0,316	1,00	0,08	0,41	1,55	2,54	0,90	0,41	<0.1	0,60	<0.1	

nm: niet gemeten

Bijlage II Ruwe analyseresultaten voor de stalen van de VMM-collector geanalyseerd door het VMM-labo.

Toestel	Labo	week	Start	Einde	mm	pH	EC	Alkal. mg HCO ₃ /l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	NO ₃ mg/l	NO ₂ mg/l	NH ₄ mg/l	PO ₄ mg/l	opmerking
vmm	vmm	1	21-03-06	28-03-06	18,1	5,98	16	nm	0,24	<0.01	0,06	0,45	0,87	1,59	1,02	0,20	1,39	<0.05	
vmm	vmm	2	28-03-06	04-04-06	29,4	5,73	16	nm	0,11	<0.01	0,11	0,83	1,55	1,81	1,44	<0.035	1,04	<0.05	
vmm	vmm	3	04-04-06	11-04-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	niet bemonsterd
vmm	vmm	4	04-04-06	18-04-06	20,6	6,01	22	nm	0,42	0,07	0,11	0,70	1,25	2,28	2,72	0,17	1,84	<0.05	neerslag van 2 weken
vmm	vmm	5	18-04-06	25-04-06	1,3	6,35	38	nm	1,57	0,16	0,13	0,48	0,69	7,60	4,50	0,22	2,97	<0.05	
vmm	vmm	6	25-04-06	02-05-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	toestel defect, geen gegevens
vmm	vmm	7	02-05-06	09-05-06	12,8	5,80	17	2,358	0,58	0,18	0,07	0,12	0,22	2,15	2,80	<0.035	1,69	<0.05	
vmm	vmm	8	09-05-06	16-05-06	5,7	5,99	56	3,657	1,41	0,64	0,17	0,17	0,42	8,80	9,59	0,09	6,56	<0.05	
vmm	vmm	9	16-05-06	23-05-06	33,7	5,74	16	nm	0,27	0,11	0,14	0,96	1,73	1,35	1,09	<0.035	0,86	<0.05	
vmm	vmm	10	23-05-06	30-05-06	35,7	5,54	12	nm	0,12	0,06	0,08	0,52	0,92	0,85	1,07	<0.035	0,81	<0.05	
vmm	vmm	11	30-05-06	06-06-06	13,0	5,01	40	nm	0,34	0,18	0,52	4,28	7,80	2,55	0,95	<0.035	0,47	<0.05	
vmm	vmm	12	06-06-06	13-06-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	13	13-06-06	20-06-06	28,0	5,31	20	nm	0,50	0,08	0,06	0,18	0,35	2,92	3,37	<0.035	1,89	<0.05	
vmm	vmm	14	20-06-06	27-06-06	12,9	5,00	27	nm	0,50	0,16	0,07	0,33	0,47	4,27	4,18	<0.035	2,15	<0.05	
vmm	vmm	15	27-06-06	04-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	16	04-07-06	12-07-06	13,1	5,64	26	nm	0,83	0,17	0,09	0,25	0,43	3,54	2,70	0,12	2,89	<0.05	
vmm	vmm	17	12-07-06	18-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	18	18-07-06	25-07-06	8,8	5,86	30	3,427	1,63	0,16	0,08	0,08	0,34	2,85	5,24	0,10	2,70	<0.05	
vmm	vmm	19	25-07-06	01-08-06	2,1	6,31	29	6,534	0,90	0,18	0,10	0,51	0,95	2,98	2,79	0,22	2,66	<0.05	
vmm	vmm	20	01-08-06	08-08-06	43,1	5,75	19	nm	0,20	0,13	0,19	1,36	2,36	1,57	1,32	<0.035	0,89	<0.05	
vmm	vmm	21	08-08-06	15-08-06	47,6	5,46	21	nm	0,30	0,07	0,21	1,30	2,25	1,97	1,77	<0.035	0,94	<0.05	
vmm	vmm	22	15-08-06	22-08-06	28,8	5,39	14	0,404	0,16	0,04	0,11	0,51	0,84	1,52	1,79	<0.035	0,95	<0.05	
vmm	vmm	23	22-08-06	29-08-06	97,7	5,22	15	nm	0,11	0,04	0,12	0,80	1,51	1,28	1,70	<0.035	0,78	<0.05	
vmm	vmm	24	29-08-06	05-09-06	10,6	5,92	16	1,355	0,19	0,06	0,14	0,90	1,69	1,48	1,03	<0.035	1,03	<0.05	
vmm	vmm	25	05-09-06	12-09-06	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	te weinig staal voor analyse
vmm	vmm	26	12-09-06	19-09-06	3,8	6,21	21	nm	0,92	0,10	0,09	0,44	0,85	2,23	1,67	0,25	1,13	<0.05	
vmm	vmm	27	19-09-06	26-09-06	5,4	6,17	23	2,207	0,72	0,09	0,09	0,23	0,58	2,58	2,66	0,15	1,85	<0.05	
vmm	vmm	28	26-09-06	03-10-06	15,5	6,04	23	1,546	0,36	0,10	0,28	1,95	3,62	1,79	0,96	<0.035	0,93	<0.05	

nm: niet gemeten

Bijlage III Analyseresultaten van het INBO (na selectie en samenvoeging van staalnameperiodes waar nodig) gebruikt voor de vergelijkende data-analyse.
De herberekende Ca-waarden zijn in vet weergegeven.

Toestel	Labo	week	Start	Einde	mm	pH	EC	Alkal. °F	Ca' mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO3 mg/l	NH4 mg/l	opmerking
inbo	inbo	1-2	21-03-06	04-04-06	47,5	5,16	16	nm	0,19	0,17	0,09	0,73	1,37	1,72	1,17	1,01	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	3-4	04-04-06	18-04-06	21,1	6,04	21	nm	0,22	0,29	0,20	0,76	1,32	4,63	2,65	1,71	gewogen gemiddelde van 2 weken
inbo	inbo	5	18-04-06	25-04-06	1,4	5,30	38	nm	1,20	0,71	0,13	0,75	0,96	8,22	5,11	2,70	
inbo	inbo	6	25-04-06	02-05-06													gegevens verwijderd
inbo	inbo	7	02-05-06	09-05-06	12,5	5,80	15	0,165	0,66	0,19	0,07	0,09	0,13	1,74	2,38	1,49	
inbo	inbo	8	09-05-06	16-05-06	6,0	6,38	62	0,455	1,04	0,53	0,19	0,18	0,37	8,53	9,47	6,03	
inbo	inbo	9	16-05-06	23-05-06	33,3	5,78	14	-	0,44	0,13	0,23	0,98	1,65	1,11	0,86	0,73	
inbo	inbo	10	23-05-06	30-05-06	35,5	5,44	10	-	0,29	0,07	0,16	0,53	0,91	1,06	0,88	0,73	
inbo	inbo	11	30-05-06	06-06-06	13,1	4,66	38	nm	0,33	0,21	0,52	4,16	7,14	1,98	0,83	0,35	
inbo	inbo	12	06-06-06	13-06-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	13	13-06-06	20-06-06	27,1	5,68	20	-	0,50	0,06	0,07	0,20	0,40	2,98	3,27	0,98	
inbo	inbo	14	20-06-06	27-06-06	12,4	4,95	25	-	0,74	0,07	0,07	0,25	0,53	4,12	3,47	1,64	
inbo	inbo	15	27-06-06	04-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	16	04-07-06	12-07-06	11,8	6,47	26	-	0,75	0,06	0,07	0,19	0,27	3,49	2,52	1,75	
inbo	inbo	17	12-07-06	18-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	18	18-07-06	25-07-06	7,8	6,55	32	-	0,92	0,13	0,09	0,16	0,45	3,32	6,08	2,15	
inbo	inbo	19-20	25-07-06	08-08-06	43,2	5,86	17	-	0,40	0,10	0,27	1,30	2,37	1,43	1,45	0,77	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	21-22	08-08-06	22-08-06	73,7	5,43	16	0,052	0,31	0,09	0,16	0,96	1,79	1,76	1,94	0,86	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	23-24	22-08-06	05-09-06	104,6	4,53	15	nm	0,17	0,10	0,04	0,34	0,60	0,98	1,52	0,26	neerslag van 2 weken
inbo	inbo	25	05-09-06	12-09-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
inbo	inbo	26	12-09-06	19-09-06	3,8	5,62	11	-	1,23	0,12	0,08	0,38	0,53	1,28	1,00	0,47	
inbo	inbo	27	19-09-06	26-09-06	4,5	5,97	21	0,315	1,20	0,21	0,08	0,35	0,62	2,35	2,55	1,18	
inbo	inbo	28	26-09-06	03-10-06	14,9	6,13	20	0,316	0,67	0,08	0,41	1,55	2,54	0,90	0,41	0,60	

Bijlage IV Analyseresultaten van de VMM (na selectie en samenvoeging van staalnameperiodes waar nodig) gebruikt voor de vergelijkende data-analyse.

Toestel	Labo	week	Start	Einde	mm	pH	EC	Alkal. °F	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO3 mg/l	NH4 mg/l	opmerking
vmm	vmm	1-2	21-03-06	04-04-06	47,5	5,81	16	nm	0,16	0,01	0,18	0,69	1,29	3,45	1,28	1,17	gewogen gemiddelde van 2 weken
vmm	vmm	3-4	04-04-06	18-04-06	20,6	6,01	22	nm	0,42	0,07	0,11	0,70	1,25	2,28	2,72	1,84	neerslag van 2 weken
vmm	vmm	5	18-04-06	25-04-06	1,3	6,35	38	nm	1,57	0,16	0,13	0,48	0,69	7,60	4,50	2,97	
vmm	vmm	6	25-04-06	02-05-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	toestel defect, geen gegevens
vmm	vmm	7	02-05-06	09-05-06	12,8	5,80	17	0,387	0,58	0,18	0,07	0,12	0,22	2,15	2,80	1,69	
vmm	vmm	8	09-05-06	16-05-06	5,7	5,99	56	0,600	1,41	0,64	0,17	0,17	0,42	8,80	9,59	6,56	
vmm	vmm	9	16-05-06	23-05-06	33,7	5,74	16	nm	0,27	0,11	0,14	0,96	1,73	1,35	1,09	0,86	
vmm	vmm	10	23-05-06	30-05-06	35,7	5,54	12	nm	0,12	0,06	0,08	0,52	0,92	0,85	1,07	0,81	
vmm	vmm	11	30-05-06	06-06-06	13,0	5,01	40	nm	0,34	0,18	0,52	4,28	7,80	2,55	0,95	0,47	
vmm	vmm	12	06-06-06	13-06-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	13	13-06-06	20-06-06	28,0	5,31	20	nm	0,50	0,08	0,06	0,18	0,35	2,92	3,37	1,89	
vmm	vmm	14	20-06-06	27-06-06	12,9	5,00	27	nm	0,50	0,16	0,07	0,33	0,47	4,27	4,18	2,15	
vmm	vmm	15	27-06-06	04-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	16	04-07-06	12-07-06	13,1	5,64	26	nm	0,83	0,17	0,09	0,25	0,43	3,54	2,70	2,89	
vmm	vmm	17	12-07-06	18-07-06	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	geen neerslag
vmm	vmm	18	18-07-06	25-07-06	8,8	5,86	30	0,562	1,63	0,16	0,08	0,08	0,34	2,85	5,24	2,70	
vmm	vmm	19-20	25-07-06	08-08-06	45,2	5,76	19	0,066	0,23	0,13	0,38	1,32	2,30	3,27	1,39	0,97	gewogen gemiddelde van 2 weken
vmm	vmm	21-22	08-08-06	22-08-06	76,4	5,43	18	nm	0,25	0,06	0,34	1,00	1,72	3,60	1,77	0,94	gewogen gemiddelde van 2 weken
vmm	vmm	23-24	22-08-06	05-09-06	108,3	5,26	15	nm	0,12	0,04	0,25	0,82	1,53	2,59	1,64	0,81	gewogen gemiddelde van 2 weken
vmm	vmm	25	05-09-06	12-09-06	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	te weinig staal voor analyse
vmm	vmm	26	12-09-06	19-09-06	3,8	6,21	21	nm	0,92	0,10	0,09	0,44	0,85	2,23	1,67	1,13	
vmm	vmm	27	19-09-06	26-09-06	5,4	6,17	23	0,362	0,72	0,09	0,09	0,23	0,58	2,58	2,66	1,85	
vmm	vmm	28	26-09-06	03-10-06	15,5	6,04	23	0,253	0,36	0,10	0,28	1,95	3,62	1,79	0,96	0,93	

Bijlage V Ruwe analyseresultaten voor de duplostalen.

Toestel	Labo	Start	Einde	mm	pH	EC	Alkal	Ca'	K	Mg	Na	Cl	SO4	NO3	NO2	NH4	PO4	opmerking
							°F	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
vmm	inbo	21-03-06	28-03-06	18,1	5,92	15	nm	0,27	0,27	0,06	0,56	1,08	1,66	0,88	<0.1	1,17	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
vmm	inbo	28-03-06	04-04-06	29,4	5,56	16	nm	0,12	0,75	0,09	0,92	1,94	1,74	1,3	<0.1	0,85	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
vmm	inbo	04-04-06	18-04-06	20,6	5,66	21	nm	0,22	0,26	0,09	0,77	1,32	2,25	2,64	<0.1	1,62	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
vmm	inbo	02-05-06	09-05-06	12,8	5,62	17	0,153	0,49	0,18	0,09	0,16	0,21	1,85	2,56	<0.1	1,64	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
inbo	vmm	16-05-06	23-05-06	33,3	5,95	15	nm	0,24	0,12	0,14	0,99	1,57	1,31	1,05	<0.035	0,85	<0.05	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	16-05-06	23-05-06	33,7	5,68	15	0,164	0,45	0,12	0,23	1,04	1,90	1,29	1,08	<0.1	0,84	<0.1	wederzijds dubbelstaal
inbo	vmm	23-05-06	30-05-06	35,5	5,55	11	nm	0,12	0,07	0,09	0,51	0,97	1,50	1,03	<0.035	0,82	<0.05	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	23-05-06	30-05-06	35,7	5,43	11	0,162	0,44	0,06	0,13	0,59	0,93	1,24	1,09	<0.1	0,75	<0.1	wederzijds dubbelstaal
inbo	vmm	30-05-06	06-06-06	13,1	4,81	38	nm	0,24	0,21	0,50	4,21	7,67	1,98	0,98	<0.035	0,43	<0.05	enkelvoudig dubbelstaal
inbo	vmm	13-06-06	20-06-06	27,1	5,79	22	nm	0,70	0,10	0,09	0,29	0,52	3,61	3,45	<0.035	2,10	<0.05	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	13-06-06	20-06-06	28,0	5,57	21	0,156	0,50	0,07	0,06	0,23	0,30	2,54	2,62	<0.1	1,15	<0.1	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	20-06-06	27-06-06	12,9	5,17	25	0,097	0,72	0,13	0,08	0,28	0,45	3,63	3,25	<0.1	1,33	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
vmm	inbo	04-07-06	12-07-06	13,1	6,33	30	0,442	0,72	0,13	0,08	0,29	0,38	2,91	2,16	<0.1	1,67	<0.1	enkelvoudig dubbelstaal
inbo	vmm	25-07-06	08-08-06	43,2	5,64	19	nm	0,61	0,07	0,25	1,64	2,76	1,62	1,67	<0.035	0,79	<0.05	enkelvoudig dubbelstaal
inbo	vmm	08-08-06	22-08-06	73,7	5,14	17	nm	0,27	0,07	0,19	1,18	1,80	2,40	2,06	<0.035	0,95	<0.05	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	08-08-06	15-08-06	47,6	5,30	19	0,098	0,38	0,09	0,22	1,2	1,89	1,44	1,38	< 0.1	< 0.1	<0.1	wederzijds dubbelstaal
vmm	inbo	15-08-06	22-08-06	28,8	5,15	12	0,090	0,49	0,07	0,11	0,49	0,7	0,96	1,48	<0.1	0,52	<0.1	wederzijds dubbelstaal

nm: niet gemeten

Lijst van figuren

Figuur 1	Situering van het meetstation van de VMM in het natuurreserveaat Bourgoyen-Ossemeersen te Gent.	10
Figuur 2	Analyseresultaten voor pH voor de periodes waar een wederzijds duplostaal werd genomen.....	20
Figuur 3	Analyseresultaten voor pH voor de periodes waar een enkelvoudig duplostaal werd genomen.....	20
Figuur 4	Analyseresultaten voor geleidbaarheid (EC, in $\mu\text{S}/\text{cm}$) voor de periodes waar een wederzijds duplostaal werd genomen.....	21
Figuur 5	Analyseresultaten voor geleidbaarheid (EC, in $\mu\text{S}/\text{cm}$) voor de periodes waar een enkelvoudig duplostaal werd genomen.....	21
Figuur 6	Vergelijking van de analyseresultaten van de eigen stalen met de duplostalen. A) Periodes waarin een duplostaal van beide collectoren werd geanalyseerd. B) Periodes waarin een duplostaal van één collector werd geanalyseerd.....	23
Figuur 7	Wekelijks geregistreerde neerslaghoeveelheid (mm) voor beide natte-depositievangers en de lokale pluviometer van VMM.	24
Figuur 8	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de neerslaghoeveelheid. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	25
Figuur 9	Verskil in gemeten neerslaghoeveelheid (referentie INBO) voor beide natte-depositievangers (%). Een positief verschil wijst op een grotere geregistreerde hoeveelheid bij de INBO-collector.....	25
Figuur 10	Verskil in gemeten neerslaghoeveelheid (referentie INBO) voor beide natte-depositievangers (%) in functie van de neerslaghoeveelheid geregistreerd door de INBO-collector (mm).	26
Figuur 11	pH-waarde per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.....	27
Figuur 12	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de pH-metingen. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	27
Figuur 13	Geleidbaarheid per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	28
Figuur 14	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de geleidbaarheid (EC). De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	29
Figuur 15	Alkaliniteit per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	29
Figuur 16	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de alkaliniteit. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	30
Figuur 17	Ca-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers. .	30
Figuur 18	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Ca-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	31
Figuur 19	K-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers. ...	32
Figuur 20	Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de K-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.....	32
Figuur 21	Mg-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers. .	33

Figuur 22 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Mg-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	33
Figuur 23 Na-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers. ...	34
Figuur 24 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Na-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	35
Figuur 25 Cl-concentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	35
Figuur 26 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de Cl-concentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	36
Figuur 27 Ammoniumconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	37
Figuur 28 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de ammoniumconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	37
Figuur 29 Sulfaatconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	38
Figuur 30 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de sulfaatconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	39
Figuur 31 Nitraatconcentraties (mg/l) per staalnameperiode voor beide natte-depositievangers.	39
Figuur 32 Grafische voorstelling van de resultaten van de linear mixed-effects models analyse voor de nitraatconcentraties. De zwarte stip geeft de coëfficiënt weer, de haakjes de grootte van het betrouwbaarheidsinterval. Indien het interval het nulpunt niet omvat is er een significant verschil.	40

Lijst van tabellen

Tabel 1	Overzicht van de staalnameperiodes met aanduiding van de periodes waarin een staal van de eigen collector en een duplostaal van de andere collector werd meegenomen voor analyse. B = bemonsterd, NB = niet bemonsterd, GN = geen neerslag	13
Tabel 2	Eenheden en detectielimieten voor de chemische parameters voor de labo's van INBO en VMM.....	14
Tabel 3	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de neerslaghoeveelheid.	25
Tabel 4	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de pH-metingen.	27
Tabel 5	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van de linear mixed-effects models voor de geleidbaarheid (EC).	28
Tabel 6	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de alkaliniteit.	30
Tabel 7	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Ca-concentraties.	31
Tabel 8	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de K-concentraties.....	32
Tabel 9	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Mg-concentraties.....	33
Tabel 10	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Na-concentraties.....	34
Tabel 11	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de Cl-concentraties.....	36
Tabel 12	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de ammoniumconcentraties.	37
Tabel 13	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de sulfaatconcentraties.....	38
Tabel 14	Coëfficiënten, standard error, boven- en ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval en significantie (*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$, NS: niet significant) van het linear mixed-effects model voor de nitraatconcentraties.....	40
Tabel 15	Procentueel verschil voor de onderzochte parameters tussen de INBO-collector en de niet-verwarmde VMM-collector (VMM.0) en tussen de INBO-collector en de verwarmde VMM-collector (VMM.1), met tussen haakjes het significantieniveau (NS: niet significant, *: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$). Voor elke parameter is ook het verband met de variabele 'Duur' weergegeven.....	40