INVLOED VAN LUCHTVERONTREINIGING OP DE NEDERLANDSE FLORA EN OP VERZURING VAN DE BODEM

D.van Dam

RIN-rapport 83/11

Rijksinstituut voor Natuurbeheer
Leersum

1983

VOORWOORD

Het voorliggende rapport is het resultaat van een studie die in 1982 door het Rijksinstituut voor Natuurbeheer werd verricht in opdracht van de toenmalige Landelijke Stuurgroep Onderzoek Milieuhygiëne (LaSOM). Zij valt in twee delen uiteen.
Het eerste deel omvat een onderzoek naar de correlatie tussen de achteruitgang van hogere planten en zwaveldioxide. Nadat uit eerder onderzoek van het RIN was gebleken dat er een sterke correlatie bestaat tussen de achteruitgang van epifytische korstmossen en zwaveldioxide, en aanwijzingen waren verkregen dat dergelijke correlaties ook bestaan voor sommige terrestrische lagere planten, lag het voor de hand een soortgelijk onderzoek uit te voeren voor hogere planten. Het in concept gereedkomen van de "Atlas van de Nederlandse Flora" bij het Rijksherbarium maakte het gewenste onderzoek mogelijk.

Het tweede deel omvat een literatuurstudie naar de gevolgen van luchtverontreiniging voor de zuur/base huishouding van ecosystemen. Uit onderzoek van het Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut, het Rijksinstituut voor de Volksgezondheid, de Landbouwhogeschool en het Rijksinstituut voor Natuurbeheer was gebleken dat de Nederlandse bodem zeer grote hoeveelheden zuur uit de atmosfeer ontvangt. Het voorspellen van mogelijke effecten hiervan op ecosystemen is een gecompliceerde zaak en vele tegenstrijdige meningen hierover worden geuit. Deze studie kan mogelijk bijdragen hierin enige klaarheid te brengen.

De Directie.

INHOUD blz.

	SAMENVATTING	2
1	INLEIDING	4
2	VERBANDEN TUSSEN SO_2-CONCENTRATIES EN DE ACHTERUITGANG VAN DE NEDERLANDSE FLORA	7
3	DOSIS-EFFECT RELATIES	29
II	EFFECTEN VAN ZURE NEERSLAG OP DE H^+-IONENBALANS	42
4	INPUT VANUIT DE ATMOSFEER	43
	4.1 Natte depositie	43
	4.2 Droge depositie	46
	4.3 Problemen bij het scheiden van depositie en crown leaching	49
5	PRODUKTIE EN CONSUMPTIE VAN H^+-IONEN EN HIERMEE SAMENHANGENDE PROCESSEN	56
	5.1 Algemene principes	56
6	KATIONEN-ANIONEN BALANSEN VAN STROOMGEBIEDEN	79
7	GERAADPLEEGDE LITERATUUR	88
8	OPMERKINGEN OVER VERBREIDING EN EKOLOGIE VAN BESTUDEERDE SOORTEN	99
9	VERBREIDINGSKAARTEN EN GRAFIEKEN	111

SAMENVATTING

Aangezien bekend is dat vele organismen door luchtverontreiniging en zure neerslag in hun verbreiding worden beperkt, is nagegaan of ook de achteruitgang van sommige soorten vaatplanten in Nederland correlaties vertoont met luchtverontreiniging. Aanleiding tot het onderzoek vormde o.a. het feit dat de Cantharel juist op die plaasten sterk is achteruitgegaan waar ook de rijkdom aan epifitische korstmossen gering is (Jansen en De Wit 1978). In dit geval zou gedacht kunnen worden aan invloeden van luchtverontreiniging via de bodem, aangezien de Cantharel het overgrote deel van zijn levenscyclus als mycelium onder de grond doorbrengt. Deze indirecte effecten van luchtverontreiniging zouden gezocht kunnen worden in de verzuring van weinig gebufferde bodems en hiermee samenhangende processen, zoals het ontstaan van een verhoogde Al^{3+}-concentratie.

Effecten van biotoopverlies reeds in aanmerking nemend, zijn er bij 34 soorten die op het pleistoceen en arme, weinig gebufferde, holocene zandgronden sterk zijn achteruitgegaan 10 soorten waarbij een sterke correlatie bestaat tussen achteruitgang in uurhokverbreiding en luchtverontreiniging, indien als maatstaf voor luvo SO_2-percentielen en rijkdom aan epifitische korstmossen wordt genomen. Dit betreft Antennaria dioica, Arnica montana, Diphasium tristachyum, Drosera rotundifolia, Filago minima, Lycopodium clavatum, Nardus stricta, Polypodium vulgare, Viola canina en het fructificerend voorkomen van de mossoort Dricanum scoparium. Bij een tiental andere soorten bestaat eveneens een duidelijke correlatie tussen achteruitgang in uurhokverbreiding en luvo, maar een oorzakelijk verband is hier minder waarschijnlijk, omdat andere factoren hier tevens een belangrijke rol spelen. Bij het uitgevoerde correlatieve onderzoek kunnen geen oorzakelijke verbanden worden bewezen. De resultaten bevestigen echter wel het beeld van een sterkere achteruitgang van soorten in het zuidelijke en zuidoostelijke deel van het pleistoceen dan in Noord-Nederland, waar vele luchtverontreinigingscomponenten in veel lagere concentraties voorkomen. Bij nader onderzoek kan de achteruitgang van de Nederlandse flora met bij het Rijksherbarium beschikbare gegevens meer gedetailleerd worden geanalyseerd en kunnen tevens met de ontwikkelde programmatuur gemakkelijk meer soorten worden onderzocht.

Het verrichte literatuuronderzoek naar de effecten van zure neerslag heeft zich beperkt tot een kort overzicht van depositiemetingen en een aanduiding van bij bodemverzuring relevante processen.

Hierbij komt duidelijk naar voren dat kennis van de natte depositie redelijk goed gedocumenteerd is, maar dat van droge depositieprocessen nog veel te weinig bekend is. Er moet vooral meer onderzoek worden verricht naar droge depositie van NH_3 en NH_4^+, aangezien deze luvo-componenten na nitrificatie aanleiding geven tot bodemverzuring en er indicaties bestaan dat juist in Nederland de depositie van deze verbindingen in zeer sterke mate bijdraagt aan de totale input van H^+-ionen. Onder natuurlijke omstandigheden wordt de input van H^+-ionen in Nederland geschat op 2-5 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$ als bodemademhaling nog een belangrijke bijdrage levert tot de input van H^+-ionen, en op 0.5-1 keq. als dit niet meer het geval is. Hier tegenover staat een input via throughfall en stemflow gemeten in bossen in Hackfort en Kampina (Van Breemen e.a. 1982) van 7 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$ actueel en potentieel (NH_4^+) zuur. De soortenrijkdom van graslandvegetaties blijkt desastreus af te kunnen nemen als langdurig wordt bemest met een hoeveelheid $(NH_4)_2SO_4$ ($\pm$ 50 kg $N.ha^{-1}.a^{-1}$) als hier gemeten in de throughfall en stemflow. Speciaal in de nabijheid van bioindustrieconcentraties zal de input van H^+-ionen vergeleken met natuurlijke omstandigheden met een faktor 10 kunnen zijn toegenomen. Depositiemetingen met bijv. langzaam groeiende meerjarige gewassen op een voedingsoplossing zouden meer duidelijkheid kunnen verschaffen over de totale depositie van vele verbindingen, waaronder NH_4^+, onder condities die vergelijkbaar zijn met natuurlijke receptoroppervlakken. Metingen aan throughfall en stemflow geven ook redelijke indikaties van de totale depositie, maar processen als reïnsertie en crown leaching dragen hier op een onbekende manier bij aan de input.
In hoofdstuk 5.1 worden algemene principes besproken die van belang zijn bij bestudering van de effecten van zure neerslag op de verzuring van ecosystemen. Bij toepassing van deze principes kan de protonen-neutralisatiecapaciteit van een ecosysteem aan de in- en output worden gemeten.

1 INLEIDING

In dichtbevolkte en sterk geïndustrialiseerde gebieden is luchtverontreiniging een algemeen voorkomend verschijnsel, dat vooral samenhangt met verbrandingsprocessen. Het meeste onderzoek aan luchtverontreiniging heeft zich geconcentreerd op SO_2 en daarnaast op fluoriden, stikstofoxyden, ozon, PAN, koolwaterstoffen en zware metalen. Onderzochte orgnismen zijn vooral korstmossen, (naald-)bomen en land- en tuinbouwgewassen. Invloed van SO_2 is o.a. ook aangetoond bij mossen, bijen, mijten, kevers, springstaarten en mikrobiologische processen zoals strooiselafbraak, stikstofbinding en nitrificatie. Fysiologische processen waarbij invloed van SO_2 is aangetoond zijn o.a. fotosynthese, verdamping en pollenbuiselongatie. Een als gevolg van zure neerslag verlaagde pH en hiermee samenhangende hydrochemische eigenschappen worden als oorzaak genoemd voor vissterfte en verschuivingen in de soortensamenstelling van diatomeeëngemeenschappen. Over de invloed van luchtverontreiniging op hogere planten, voor zover dit geen geteelde of geëxploiteerde soorten betreft is nog maar zeer weinig bekend. Enkele wilde plantesoorten worden gebruikt als indicatororganisme voor luvo, zoals Urtica dioica voor PAN en Plantago major voor SO_2.

In hoeverre luchtverontreiniging een probleem vormt hangt af van de mate waarin (bio-)chemische en fysische processen erdoor veranderd worden en wat ons oordeel is over dergelijke veranderingen. Hierbij wordt meestal stilzwijgend voorbijgegaan aan het feit dat we vele processen die beïnvloed zouden kunnen worden, nog niet of maar zeer gebrekkig kennen. Bij het onder veldomstandigheden bestuderen van de invloed van luvo op een ecosysteem kennen we meestal niet eens alle soorten die deel uitmaken van een levensgemeenschap, niet de veelheid van luchtverontreinigingscomponenten en niet alle overige factoren en interacties die van invloed zouden kunnen zijn op het functioneren van een ecosysteem. Veelal wordt dan ook overgegaan op onderzoek aan één soort onder geconditioneerde laboratoriumomstandigheden. De literatuur blijkt bol te staan van de beschrijving van experimenten met hoge concentraties gedurende korte tijd, bijv. over de invloed van SO_2 met concentraties in de orde van grootte van 1 ppm en zelfs worden experimenten gepubliceerd waarbij de invloed van zure neerslag getracht wordt te beschrijven bij het gebruik van een zwavelzuuroplossing van pH 0,5. Een grote moeilijkheid bij het interpreteren van bij dergelijke experimenten verkregen resultaten is

het vertalen ervan naar veldomstandigheden. Wel kan men bij zulke experimenten redelijk goed de oorzaken aangeven van optredende geconstateerde effecten, bijv. de oorzaak omschreven als de expositie aan luvo van een bepaalde concentratie gedurende een zekere tijd. De veronderstelling dat korte tijd maal hoge concentratie een effectieve dosis oplevert die gelijk blijft als de tijdsduur verlengd wordt en de concentratie evenredig verlaagd, kan zeker geen realistisch uitgangspunt zijn als dit gebeurt met een factor 100 of hoger. Wat te denken van experimenten met zure regen van pH 3 om het effect aan te geven op bodemverzuring van regen met pH5, als bekend is dat carbonatiereacties bij pH3 worden uitgeschakeld en bij pH 5 nog kunnen optreden? Realistischer experimenten kunnen uitgevoerd worden onder veldomstandigheden als de toegevoegde dosis de werkelijk optredende dosis met niet meer dan een factor 10 overtreft. Begassingsexperimenten met SO_2 onder veldomstandigheden op een graslandecosysteem,zoals uitgevoerd bij het EPA onderzoek in Montana (Preston e.a. 1981), waarbij de effecten van SO_2-concentraties van $\pm$ 20, 60, 120 en 200 ug/m^3 gedurende enkele jaren worden vergeleken,benaderen werkelijk te verwachten verontreinigingsniveaus goed. Dergelijke experimenten zijn ook beschreven door Bonté (1977). Ook nabij puntbronnen kunnen realistische vergelijkende studies worden verricht, alhoewel hier zeer hoge piekconcentraties kunnen optreden en studieobjecten ver van elkaar verwijderd en moeilijk vergelijkbaar kunnen zijn. Dergelijke studies zijn o.a. op uitgebreide schaal uitgevoerd in de buurt van ertssmelterijen nabij Sudbury, Ontario (Hutchinson & Whitby 1977). Onderzoek naar de invloed van luchtverontreiniging afkomstig van een groot aantal bronnen wijd verspreid over een groot gebied, zodat een diffuus luvopatroon ontstaat, is veel moeilijker, omdat dan geen nulsituatie aanwezig is waarmee vergeleken kan worden. Gedetailleerd onderzoek aan verschillende componenten van een ecosysteem, waarbij fluxen worden gemeten die optreden bij verschillende processen, kunnen dan toch nog een inzicht geven in de invloed van luchtverontreiniging. Onderzoekingen in het Hubbard Brook Experimental Forest (Likens e.a. 1977), het Niepolomice Forest in Zuid Polen (Grodzinski & Weiner 1981) en in de Sölling (Ulrich e.a. 1979) zijn goede voorbeelden van luchtverontreinigingsonderzoek onder veldomstandigheden, waarbij geen experimentele verontreinigingsbronnen worden gebruikt. Het hier beschreven onderzoek naar de invloed van luchtverontreiniging op wilde planten gaat uit van het resultaat van onder veldomstandigheden optredende processen, zonder deze processen goed te karakteriseren. Als criterium voor luchtverontreiniging is vooral de SO_2-concentratie genomen, terwijl andere luchtverontreinigingscomponenten niet in ogenschouw zijn genomen.

Tevens hebben we te maken met nauwelijks bekende factoren andere dan luvo, die van invloed kunnen zijn op de processen waarvan alleen het eindresultaat is gemeten, nl. het wel of niet meer aanwezig zijn van soorten. Het bovenstaande samenvattend kan een reeks opgesteld worden van verschillende typen onderzoek, waarbij verklarende variabelen steeds minder goed bekend zijn.

1. onderzoek onder geconditioneerde laboratoriumomstandigheden; resultaten vaak moeilijk overdraagbaar naar veldsituaties;
2. veldexperimenten waarbij experimenteel wordt ingegrepen;
3. onderzoek nabij puntbronnen;
4. veldonderzoek zonder experimentele verontreinigingsbronnen, waarbij gedetailleerd onderzoek naar optredende processen wordt verricht;
5. correlatief veldonderzoek, waarbij optredende processen niet zijn onderzocht en alleen het resultaat van die processen bekend is.

Tevens kan onderscheid worden gemaakt in studies waarbij slechts naar één of enkele soorten is gekeken, tegenover onderzoekingen waarbij een groot aantal componenten van een ecosysteem is betrokken. Omdat men invloeden van processen die gedurende tientallen jaren operatief zijn het liefst in korte tijd wil bepalen, kan ook onderscheid worden gemaakt tussen haastige en meer realistische onderzoekers. Deze tegenstelling zal vooral duidelijk zijn als getracht moet worden de resultaten van vele laboratoriumonderzoekingen (vooral die waarbij geprobeerd werd (bio-)chemische processen met een factor 100 of meer te versnellen) te vertalen naar beïnvloeding van processen onder veldomstandigheden.

Vooropgesteld moet worden dat bij het hier uitgevoerde correlatieve onderzoek naar de invloed van luvo op de verbreiding van hogere planten in Nederland vele factoren die van invloed kunnen zijn niet bekend zijn. Een bewijs van een oorzakelijk verband tussen luvo en achteruitgang van de Nederlandse flora zal dan ook niet gegeven kunnen worden. Wel zijn bij het onderzoek een tiental soorten naar voren gekomen waarvan de achteruitgang duidelijk met luchtverontreiniging is gecorreleerd.

2 VERBANDEN TUSSEN SO_2-CONCENTRATIES EN DE ACHTERUITGANG VAN DE NEDERLANDSE FLORA

Het is algemeen bekend dat verhoogde SO_2-concentraties een negatief effect kunnen hebben op de verbreiding van plantesoorten. Vooral voor korstmossen is aangetoond dat deze in hun verbreiding kunnen worden beperkt door SO_2, waarbij merkbare effecten bij gevoelige soorten beginnen op te treden bij concentraties in de orde van grootte van enkele tientallen $ug.m^{-3}$ bij hogere percentielwaarden (90, 95 en 98 percentielwaarden).
De meeste informatie is afkomstig uit vergelijking van het synchrone voorkomen van soorten in meer of minder verontreinigde gebieden. Een dergelijk onderzoek is in Nederland verricht door De Wit (1976), in Engeland o.a. door Gilbert (1968). Vergelijking van historische en contemporaine gegevens over het voorkomen van korstmossen is in Nederland uitgevoerd door Van Dobben (1975). Bij de vele oorzaken voor de achteruitgang van de verbreiding van hogere planten in Nederland is niet bekend of luchtverontreiniging hierbij een rol speelt, hoewel oorzakelijke verbanden vermoed zouden kunnen worden. Directe invloeden van SO_2 op de bovengrondse delen van planten, eutrofiëring van de bodem als gevolg van depositie van stikstof- en fosfaatverbindingen, van kalkstof, van zware metalen en effecten van zure neerslag op vegetatie en bodem zouden alle het voorkomen van soorten kunnen beïnvloeden.
Omdat de achteruitgang van de Nederlandse flora redelijk goed gedocumenteerd is, waarbij veel gegevens aanwezig zijn over het voorkomen van soorten vóór 1950, toen de luchtverontreinging nog niet zulke proporties had aangenomen als in latere jaren, zou het mogelijk moeten zijn de invloed van luchtverontreiniging op de achteruitgang van de verbreiding van soorten te onderzoeken. Gegevens over de SO_2-verontreiniging zijn voor geheel Nederland pas de laatste jaren beschikbaar gekomen (Nationaal Meetnet voor de Luchtverontreiniging)en een biologische indicatie voor luchtverontreiniging is beschikbaar in de vorm van de rijkdom aan epifytische korstmossen in inventarisatie-eenheden van 5 x 5 km, zgn.uurhokken (gegevens WHEN onderzoek door het RIN). Ook de verbreiding van hogere planten in hetzelfde uurhokkensysteem is voor de periode tot 1950 en voor 1950-1980 beschikbaar (gegevens van het Rijksherbarium).

Bij de cantharel (Cantharellus cibarius) werd een duidelijke correlatie aangetoond tussen de achteruitgang van deze soort en de korstmossenrijkdom van de uurhokken. Alle plaatsen waar de cantharel nog voorkomt, zijn gekenmerkt door een relatief hoge rijkdom aan epifytische korstmossen (Janssen & De Wit 1978). Aangezien de cantharel slechts gedurende een korte periode bovengronds aanwezig is, zou gedacht kunnen worden aan invloed van luchtverontreiniging op het mycelium van deze soort, nl. via effecten op bodemeigenschappen. Dergelijke effecten zouden bij hogere planten ook een belangrijke rol kunnen spelen, vooral bij soorten die voorkomen op bodems die weinig gebufferd zijn tegen effecten van luchtverontreiniging. Daarnaast kunnen 'directe' effecten op de bovengrondse delen van hogere planten een belangrijke rol spelen.

2.1 Onderzochte soorten

De soorten waarvan verwacht zou kunnen worden dat ze door luchtverontreiniging zijn achteruitgegaan zijn geselecteerd m.b.v. de volgende criteria.

a. De soort mag niet zo algemeen zijn dat hij ondanks een achteruitgang na 1950 toch nog in vrijwel ieder uurhok voorkomt. Door de schaal waarop de achteruitgang van soorten is beschreven, nl. uurhokken van 5 x 5 km, kan niet nagegaan worden of er na 1950 minder populaties of individuen van een soort voorkomen dan voor 1950. Dit is ongetwijfeld vaak het geval, maar een soort is en blijft in een uurhok aanwezig, totdat er geen enkel exemplaar meer van wordt waargenomen. Oorspronkelijk zouden b.v. 20 populaties van elk 100 individuen aanwezig geweest kunnen zijn, terwijl na 1950 b.v. alleen in 1953 nog maar 1 exemplaar is waargenomen. De achteruitgang zal dan ook, als grote inventarisatie-eenheden worden gebruikt, meestal sterk onderschat worden. Voor Pinguicula vulgaris is dit door Westhof e.a. (1970) beschreven. Eigenlijk is de schaal waarop het onderzoek werd uitgevoerd dan ook veel te groot en zou nu, voor de soorten waarbij een duidelijke correlatie tussen de achteruitgang en de waarde van het SO_2-95-percentiel is gevonden, moeten worden afgedaald naar een schaal waarbij de verbreiding van afzonderlijke populaties of individuen bestudeerd kan worden. In elk geval zou voor deze soorten de verbreiding in inventarisatie-eenheden van 1 km^2 gebruikt kunnen worden, voor zover deze gegevens beschikbaar zijn bij het Rijksherbarium.

b. De soorten moeten sinds 1950 in minder uurhokken voorkomen dan voor 1950, omdat het niet waarschijnlijk is dat er een zodanige herverdeling over uurhokken is opgetreden dat ook voor soorten die niet achteruitgegaan zijn een verschuiving zal zijn opgetreden tussen gebieden met veel en weinig luchtverontreiniging. De soorten mogen trouwens ook niet zo zeldzaam zijn dat geen betrouwbare statistische uitspraken meer mogelijk zijn. Uitgestorven soorten en soorten met een zeer lage uurhokfrequentie zijn daarom niet zo geschikt.

c. De soorten moeten het liefst voorkomen in een biotoop waarin ze niet zeer extreem (ook) door andere oorzaken dan luchtverontreiniging zijn achteruitgegaan, zoals wel het geval is met soorten van vennen en blauwgraslanden. Om deze reden zijn b.v. soorten die gebonden zijn aan bodems met een ondiepe grondwaterstand niet zo geschikt, omdat allerwegen grondwaterstandsverlagingen het voorkomen van deze soorten beïnvloeden. Biotoopverlies zou een zo gering mogelijke rol moeten spelen bij de achteruitgang van de te bestuderen soorten.

d. Naast effecten van luchtverontreiniging via beïnvloeding van processen in de bovengrondse delen van planten zijn ook effecten te verwachten die verlopen via beïnvloeding van processen in, en eigenschappen van de bodem, zoals pH, omwisseling van H^+-ionen tegen kationen, ionenactiviteit van Al^{3+} en beïnvloeding van NH_4^+, NO_3^- en $H_2PO_4^-$-gehalten in de bodem. Er wordt daarom gezocht naar soorten die hun biotoop hebben op bodems waar bovenstaande bodemeigenschappen relatief sterk beïnvloed zouden kunnen worden. Hierbij wordt gedacht aan weinig gebufferde, humusarme zandgronden.

e. Er moeten voldoende betrouwbare verbreidingsgegevens van de soorten van voor en na 1950 aanwezig zijn. Taxonomische problemen en beschikbaarheid van verbreidingskaartjes voor de periode na 1950 bij het Rijksherbarium vormden hier beperkende factoren. Voor zover het zeldzame soorten betreft zijn de gegevens over de verbreiding van voor en na 1950 gepubliceerd in deel I van de Atlas van de Nederlandse flora (Mennema e.a. 1980). De gegevens over minder zeldzame soorten zijn voor het grootste gedeelte nog niet gepubliceerd, maar wel beschikbaar. De meeste gegevens van vóór 1950 berusten voor een groot gedeelte op intensieve inventarisaties gedurende de periode 1920-1930. De verbreidingsgegevens van sinds 1950 berusten op inventarisaties die zijn uitgevoerd tussen 1950 en 1980. Voor veel algemene soorten zijn de beschikbare gegevens nog niet tot verbreidingskaartjes

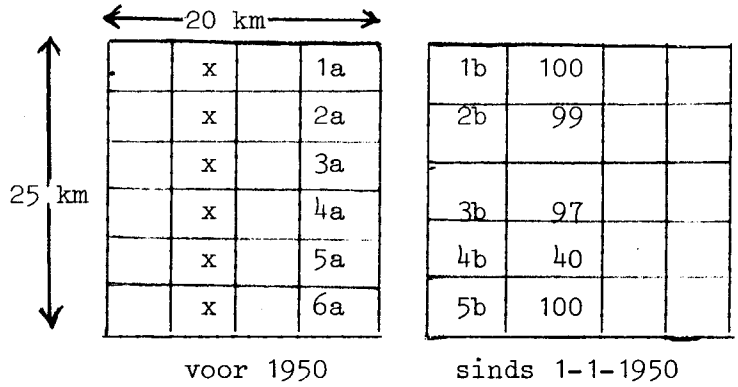
verwerkt. Het Rijksherbarium heeft zijn medewerking verleend door gegevens over de verbreiding van soorten die bij dit onderzoek werden betrokken zoveel mogelijk al te verwerken tot verbreidingskaartjes. Voor de meeste soorten zijn de gegevens bijgewerkt tot 1978, 1979 of al tot 1980.
Op grond van bovenstaande criteria zijn de soorten genoemd in tabel 1 geselecteerd, waarbij de Standaardlijst van de Nederlandse Flora (Arnolds en Van der Meyden, 1976) goede diensten bewees. Er zijn vooral soorten geselecteerd die karakteristiek zijn voor de plantengemeenschappen Violion caninae, Vaccinio genistalia, Corynephoretalia en Thero-airion, d.w.z. soorten van in het algemeen droge tot vochtige voedselarme standplaatsen. Daarnaast zijn soorten geselecteerd behorende tot het Nanocyperion, ondiepwortelende soorten karakteristiek voor vochtige tot natte voedselarme pioniervegetaties en een aantal soorten die vooral voorkomen in hoogvenen. Deze soorten zijn door grondwaterstandsverlaging en andere aanslagen op hun biotoop sterk achteruitgegaan. Er kan verwacht worden dat luchtverontreiniging hierbij ook een rol zou kunnen spelen, via verzuring van het substraat en eutrofiëring als gevolg van extra input van stikstof en fosfaat. Daarom zijn ook deze soorten geselecteerd, hoewel interpretatie van verkregen resultaten hier extra moeilijk zal zijn.

2.2 Vergelijking van het verbreidingspatroon voor en na 1950

Met behulp van hiervoor geschreven computerprogramma's zijn de volgende bewerkingen op het basismateriaal toegepast.

2.2.1 Vertaling van het voorkomen in het oude uurhokkensysteem naar het systeem van na 1950

Voor 1950 werd een uurhokkensysteem gebruikt dat iets afwijkt van het sinds 1 januari 1950 gebruikte systeem. Nederland is verdeeld in 62 kaartbladen van 25 km (N-Z) bij 40 km (O-W), gesplitst in een westelijke en oostelijke helft, b.v. kaartblad 32 west en 32 oost. Na 1950 is elk half kaartblad opgedeeld in 20 inventarisatie-eenheden van 5 x 5 km, zgn. uurhokken. Voor 1950 werd ieder half kaartblad verdeeld in 24 inventarisatie-eenheden van $4\frac{1}{6}$ bij 5 km (zie figuur).



Figuur 1:
Het oude en nieuwe uurhokkensysteem

Het blijkt dat rij 1a voor 100% toegewezen moet worden aan rij 1b, zo ook rij 6a voor 100% naar rij 5b. De kans dat een vindplaats uit rij 2a aan 1b toegewezen moet worden bedraagt 20%, de kans dat de vindplaats aan 2b toegewezen moet worden is 80%. Als een soort voor 1950 b.v. zowel voorkwam in rij 3a als 4a wordt dit op deze manier na vertaling naar het uurhokkensysteem van na 1950: 2b = 40%; 3b = 60 + 60 = 120%; 4b = 40%.
Uiteraard is een kans van 120% irreëel. De werkelijke kans dat een vindplaats van de soort in uurhok 3b is gelegen is afhankelijk van het aantal ruimtelijk gezien onafhankelijke vindplaatsen in de uurhokken 3a en 4a. Als in deze beide uurhokken elk 1 vindplaats voorkomt, bedraagt de kans dat één van beide vindplaatsen in 3b is gelegen 84%. Als er in deze beide uurhokken elk 2, ruimtelijk gezien, onafhankelijke vindplaatsen voorkomen, bedraagt deze kans 97,44%. Als er in 2a en 3a elk 2 vindplaatsen voorkomen bedraagt de kans dat de soort in 2b voorkomt 99,36%. Als de soort in het oude uurhokkensysteem in N-Z aaneensluitende uurhokken overal voorkomt, is de kans groter dat er dan meer dan 1 onafhankelijke vindplaats aanwezig is, dan wanneer het een uurhok betreft waar N-Z geen uurhokken aan grenzen waar de soort ook overal voorkomt. In het eerste geval is daarom aangenomen dat 2 onafhankelijke vindplaatsen per uurhok voorkomen, in het tweede geval is verondersteld dat dit maar 1 vindplaats betreft. Een voorbeeld van het voorkomen in het oude uurhokkensysteem met de vertaling naar het nieuwe uurhokkensysteem is te vinden in fig.1. Langs de kust en de grens met België en Duitsland komt het vaak voor dat een vindplaats uit b.v. uurhok 3a met 100% zekerheid toegewezen kan worden aan uurhok 2b, omdat het gedeelte van uurhok 3a dat correspondeert met uurhok 3b in het buitenland of in zee ligt. De gevolgde manier van toewijzing van het voorkomen van een soort in een uurhok vóór 1950 naar een uurhok na 1950 heeft tevens als voordeel dat de achteruitgang van een soort niet wordt overschat als gevolg van het feit dat er voor 1950 meer uurhokken waren dan na 1950.

2.2.2 Bewerkingen om schijncorrelaties zoveel mogelijk te voorkomen

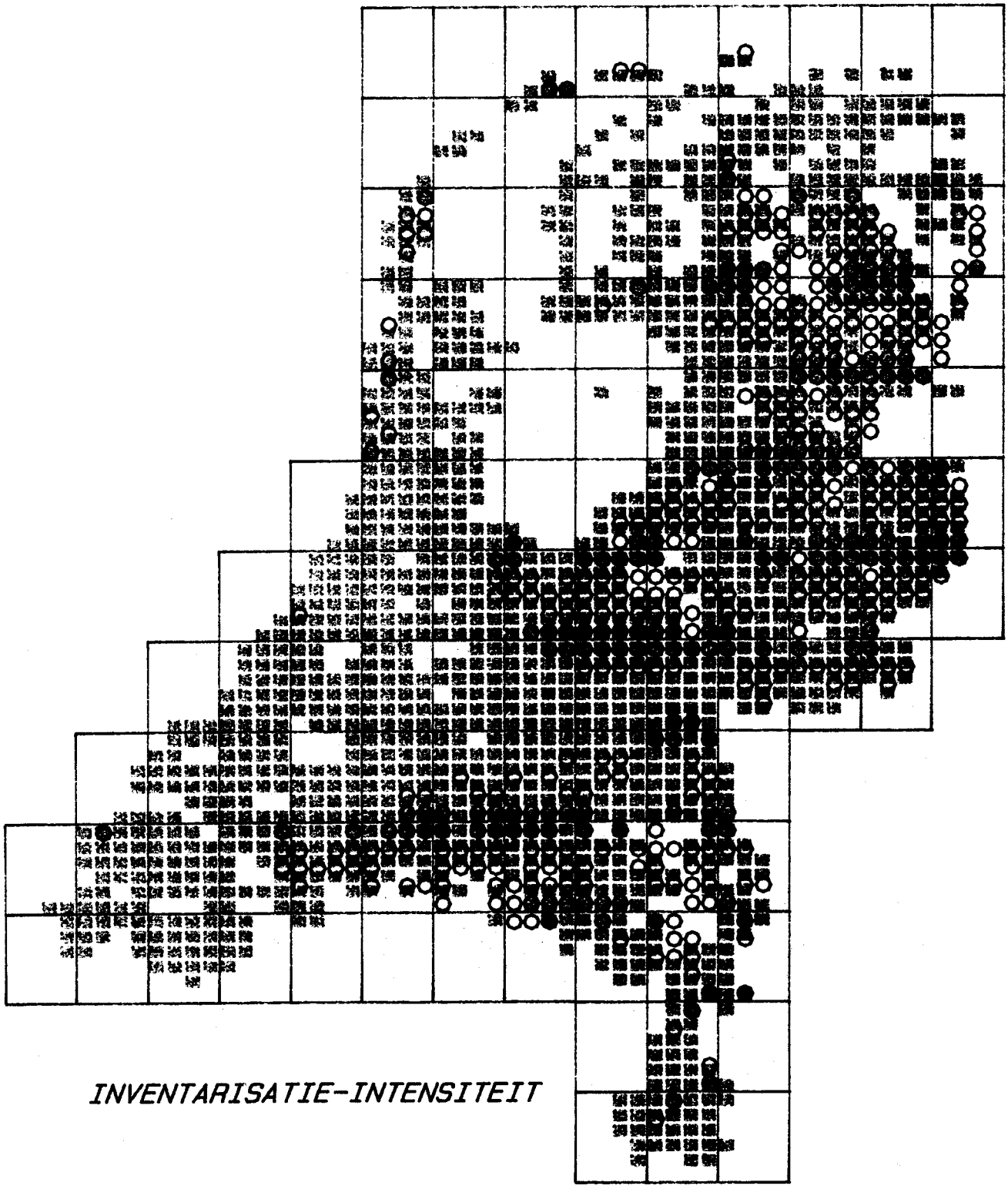
De inventarisatie-intensiteit van de uurhokken voor 1950

Niet alle uurhokken zijn voor 1950 even goed geïnventariseerd. Daarom bestaat er een kans dat een soort na 1950 wel in een uurhok voorkomt, maar voor 1950 niet, zonder dat dit hoeft te duiden op een nieuwe vestiging van

de soort sinds 1950. Als het desbetreffende uurhok voor 1950 minder goed geinventariseerd was, is de kans groot dat de soort er voor 1950 ook wel aanwezig was, maar niet is geregistreerd. Er is daarom m.b.v. de verbreiding van 38 zeer algemene soorten nagegaan of een uurhok voor 1950 meer of minder goed geinventariseerd is. De hierbij gebruikte soorten zijn te vinden in tabel 1. Als er minder dan 29 van deze soorten in een uurhok voorkwamen is aangenomen dat het uurhok voor 1950 onvoldoende geinventariseerd is. Als een soort na 1950 in zo'n geval wel, maar voor 1950 niet in overeenkomstige uurhokken is geregistreerd, werd aangenomen dat de soort er tevens voor 1950 voorkwam, ook al werd de soort er toen niet geregistreerd. Deze correctie is vooral uitgevoerd, omdat er in Noord-Nederland nogal wat onvoldoende geinventariseerde uurhokken voorkomen, dus juist in het gebied met de minste luchtverontreiniging. Door bovenstaande correctie uit te voeren kan voorkomen worden dat er schijncorrelaties ontstaan als gevolg van voor 1950 onvoldoende geinventariseerde uurhokken. De uurhokken die voor 1950 goed zijn geinventariseerd, zijn weergegeven in figuur 2.

De inventarisatie-intensiteit van de uurhokken na 1950

a. Ook na 1950 zijn niet alle uurhokken even goed onderzocht. Daarom bestaat er een kans dat een soort na 1950 niet in een uurhok is geregistreerd, terwijl de soort er vóór en na 1950 wel voorkwam.Met behulp van de verbreiding van 33 soorten die algemeen voorkomen in dat deel van Nederland waar het pleistoceen aan de oppervlakte ligt, of waar kalkarme holocene zandgronden voorkomen (zandverstuivingen en duinen in het Waddendistrict) is de inventarisatie-intensiteit van na 1950 bepaald. De hierbij gebruikte soorten zijn vermeld in tabel 2. Als van deze 33 soorten er minder dan 16 in een uurhok voorkwamen werd dit uurhok beschouwd als onvoldoende geinventariseerd. Als een soort in zo'n uurhok voor 1950 wel voorkwam, maar na 1950 niet, is de kans niet denkbeeldig dat het verdwijnen van de soort geweten moet worden aan onvoldoende inventarisatie. In zo'n geval is voor de verdere berekeningen aangenomen dat de soort er voor 1950 niet voorkwam. De achteruitgang wordt op deze manier waarschijnlijk onderschat, hetgeen opzettelijk is gebeurd, omdat de indruk bestaat dat vooral in Brabant (dus op plaatsen met een hoge luchtverontreiniging) na 1950 minder goed is geinventariseerd dan elders.Bij nader inzien was het wellicht beter geweest ook de inventarisatie-intensiteit van de uurhokken vóór 1950 te bepalen met de hier gebruikte 33 soorten. Dit is niet gebeurd, omdat verbreidingskaartjes van deze soorten voor de periode na 1950 in eerste instantie nog niet beschikbaar waren.



Figuur 2. Inventarisatie-intensiteit van de uurhokken voor 1950 (rechthoekjes) en na 1950 (cirkeltjes). De aangegeven uurhokken zijn goed onderzocht. Voor nadere verklaring zie tekst.

Tabel 1

De 36 algemene soorten die gebruikt zijn om de inventarisatie-intensiteit voor 1950 te bepalen. Uurhokken waar 28 of meer van deze soorten geregistreerd werden, zijn beschouwd als voldoende geïnventariseerd.

Achillea millefolium
Agrostis tenuis
Agrostis stolonifera
Alnus glutinosa
Anthoxanthum odoratum
Artemisia vulgaris
Capsella bursa-pastoris
Cerastium holosteoïdes
Chenopodium album
Cirsium arvense
Cirsium vulgare
Dactylis glomerata
Elytrigia repens
Festuca rubra
Glechoma hederacea
Holcus lanatus
Leontodon autumnalis
Plantago lanceolata
Plantago major
Poa annua
Poa pratensis
Poa trivialis
Polygonum aviculare
Potentilla anserina
Prunella vulgaris
Ranunculus acris
Ranunculus repens
Rumex acetosa
Rumex crispus
Senecio vulgaris
Stellaria media
Trifolium dubium
Trifolium pratense
Trifolium repens
Urtica dioica
Urtica urens

Tabel 2.

De 33 soorten die algemeen voorkomen op het pleistoceen, die zijn gebruikt om de inventarisatie-intensiteit na 1950 te bepalen. Uurhokken waar 16 of meer van deze soorten geregistreerd werden, zijn beschouwd als voldoende geïnventariseerd.

Aira caryophyllea
Aira praecox
Amelanchier lamarckii
Blechnum spicant
Calluna vulgaris
Campanula rotundifolia
Carex pilulifera
Corynephorus canescens
Deschampsia flexuosa
Drosera intermedia
Drosera rotundifolia
Erica tetralix
Eriophorum angustifolium
Galium hercynicum
Galium uliginosum
Genista pilosa
Gentiana pneumonanthe
Hieracium umbellatum (ssp. umbell.)
Holcus mollis
Hypericum maculatum
Jasione montana
Juncus squarrosus
Molinia caerulea
Nardus stricta
Ornithopus perpusillus
Polypodium vulgare
Potentilla erecta
Prunus serotina
Sieglingia decumbens
Teesdalia nudicaulis
Teucrium scorodonia
Vaccinium myrtillus
Vaccinium vitis-idaea

b. Als er minimaal 16 van de in tabel 2 genoemde 33 soorten in een uurhok voorkomen valt bovendien aan te nemen dat er nog in zekere mate biotoop aanwezig is voor soorten die in hun standplaatseisen overeenkomen met de genoemde 33; in elk geval valt aan te namen dat de kans veel geringer is om een soort met vergelijkbare standplaatseisen aan te treffen in een uurhok waar veel minder dan 16 van de 33 genoemde soorten aanwezig zijn. Als een groot gedeelte van deze soorten relatief ongevoelig zou zijn voor luchtverontreiniging en andere soorten sterker gevoelig zouden zijn, kan op deze manier het verdwijnen van een soort met een grotere waarschijnlijkheid aan luchtverontreiniging worden toegeschreven, omdat soorten met overeenkomstige standplaatseisen nog wel aanwezig zijn.
Er is inderdaad gebleken dat bij de 33 soorten die in tabel 2 genoemd zijn, geen duidelijk verband bestaat tussen een eventuele achteruitgang in uurhokverbreiding en de gebruikte criteria voor luchtverontreiniging, behalve bij Drosera rotundifolia, Nardus stricta en Polypodium vulgare.
De uurhokken die werden beschouwd na 1950 voldoende geinventariseerd te zijn, zijn weergegeven in figuur 2. De meeste andere uurhokken zijn na 1950 ook goed onderzocht, maar de in figuur 2 aangegeven uurhokken zijn juist die, waar na 1950 nog een grote kans op geschikt biotoop voor de bestudeerde soorten aanwezig geacht kan worden.

Biotoopvernietiging

Schijncorrelaties tussen de achteruitgang van een soort en luchtverontreiniging zouden ondanks de overwegingen die hierover eerder al zijn gemaakt toch nog kunnen optreden als er in gebieden met een hoge luchtverontreiniging veel meer biotoopvernietiging heeft plaatsgevonden als gevolg van ontginning, bemesting enz. dan in relatief schone gebieden. Deze complicatie is gedeeltelijk te ondervangen door uurhokken waar een minder grote aanslag is gepleegd op de vroegere plantengemeenschappen, zwaarder te wegen dan uurhokken waar door biotoopvernietiging geen geschikte standplaatsen meer aanwezig zijn. Hiertoe is de tabel 3 gepresenteerde klassenindeling gemaakt van de mate van voorkomen op topografische kaarten van omstreeks 1960 van heide, zandverstuivingen, duinen, hoogvenen en bossen.

Tabel 3. Criteria waaraan een uurhok minimaal hoeft te voldoen om tot een zekere biotoopklasse gerekend te worden. De oppervlakte van één uurhok bedraagt 2500 ha.

biotoop klasse	criterium 1 heide, zandverstuiving duinen (en hoogveen)	criterium 2 bos op het pleistoceen
0	holoceen	0- 5 ha
1	pleistoceen, maar geen heide enz.	5- 20 ha
2	+ tot 5 ha	20- 100 ha
3	5 tot 20 ha	100- 500 ha
4	20-50 ha	500 ha
5	50-200 ha	500 ha
5	50-200 ha	
6	200-500 ha	
7	500 ha	

De arbitraire wegingsfactor waarmee een uurhok is meegerekend, bedraagt de numerieke waarde van de biotoopklasse gedeeld door 4, d.w.z. een uurhok op het pleistoceen waar geen heide enz. en loofbos voorkomt is voor $\frac{1}{4}$ deel meegerekend, een uurhok met meer dan 500 ha heide voor 7/4 deel. Om een betere indruk van de biotoopvernietiging te verkrijgen zouden eigenlijk oude topografische kaarten van omstreeks 1900 vergeleken moeten worden met de situatie rond 1960. Omdat dit een te arbeidsintensieve bezigheid geweest zou zijn, werd besloten om alleen de situatie rond 1960 als criterium te doen gelden. Hierbij valt te bedenken dat bijna 100 jaar geleden overal op het pleistoceen nog uitgestrekte heidevelden, zandverstuivingen en hoogveen(tjes) aanwezig waren. De situatie van rond 1960 geeft daarom een vrij goede indruk van de achteruitgang van deze landschapstypen. De oppervlakte heide wordt door De Smidt (1975) als volgt aangegeven:

1833	600 000 ha
1907	450 000 ha
1940	100 000 ha
1970	61 000 ha

In anderhalve eeuw blijkt ongeveer 90% van het heideareaal te zijn verdwenen, en hiermee een groot deel van het biotoop van de soorten die bij dit onderzoek vooral zijn bestudeerd.

Het verbreidingspatroon van een soort

Veel soorten vertonen een verbreidingspatroon waarbij in bepaalde gebieden de soort in een groot aantal aaneengesloten uurhokken voorkomt, terwijl in andere gebieden de soort blijkt voor te komen in geïsoleerd liggende uurhokken. Dit is te illustreren met het verbreidingspatroon van Arnica montana. Deze soort bleek voor 1950 in het Drents en Gelders district in een groot aantal aaneengesloten uurhokken voor te komen. Ten zuiden van de grote rivieren was deze soort slechts in een gering aantal, verspreid liggende uurhokken aanwezig, waarschijnlijk als gevolg van klimatologische factoren. Het is aannemelijk dat in gebieden waar de soort in veel aaneensluitende uurhokken voorkomt, meer vindplaatsen per uurhok aanwezig zijn dan in gebieden met geïsoleerd liggende uurhokken. Als door een willekeurige oorzaak een zeker percentage van de vindplaatsen 'at random' zou verdwijnen, is de kans het grootst dat geen enkele vindplaats meer overblijft in geïsoleerd liggende uurhokken, omdat hier de minste vindplaatsen per uurhok aanwezig waren. Voor een soort als Empetrum nigrum is het ontbreken ten zuiden van de grote rivieren toe te schrijven aan klimatologische factoren; we bevinden ons hier aan de zuidgrens van het areaal van de soort. Bij Empetrum zien we juist aan deze areaalgrens een teruggang van het aantal uurhokken waar de soort werd waargenomen. Omdat het SO_2-95-percentiel, dat gebruikt werd als verklarende variabele voor de achteruitgang in uurhokverbreiding een patroon vertoont met lage waarden in het noorden van Nederland en hoge waarden in het zuidoosten, is het gevaarlijk om bij dergelijke soorten een achteruitgang in uurhokverbreiding te correleren met het SO_2-95-percentiel. Omdat voor meerdere soorten schijncorrelaties zouden kunnen ontstaan tussen de achteruitgang van een soort en het SO_2-95-percentiel, vooral als in Noord-Nederland de soort oorspronkelijk veel meer voorkomt dan in Zuid-Nederland, is het aantal uurhokken m.b.v. het verbreidingspatroon gecorrigeerd met een factor die verband houdt met het aantal te verwachten vindplaatsen per uurhok. Voor een dergelijke correctie zouden alle aan een uurhok grenzende uurhokken gebruikt kunnen worden. I.v.m. programmeertechnische redenen zijn echter alleen de drie oost-west aan elkaar grenzende uurhokken genomen. Als een soort in de middelste van deze drie uurhokken voorkomt, is van de andere twee nagegaan of de soort daar ook voorkomt. Dit aantal uurhokken is bij het middelste uurhok opgeteld en vervolgens is er gedeeld door het aantal uurhokken waar de soort kan voorkomen (soms vallen de aangrenzende uurhokken geheel in zee of in het buitenland). Op deze manier kunnen er wegingsfactoren ontstaan die zich verhouden als 1/3, 2/3, 3/3, 1/2 of 2/2. Deze wegingsfactoren zijn nogal arbitrair, maar de invloed ervan op correlatieberekeningen kan goed onderzocht worden.

2.2.3 Bewerkingen om het verband tussen luchtverontreiniging en achteruitgang in uurhokverbreiding van soorten te bepalen.

Maatstaven voor luchtverontreiniging

Hoewel bij invloed van luchtverontreiniging op planten aan zeer veel verschillende luvo-componenten gedacht kan worden, zijn bij dit onderzoek slechts vier criteria als zodanig onderzocht.

a de korstmossenrijkdomklassen van de uurhokken zoals aangegeven door De Wit (1976). Deze indeling berust op een gecombineerde indeling van het aantal korstmossen op verschillende boomsoorten, waarbij indeling in de hoogste klasse plaatsvond, als aan de norm voor het soortenaantal op één boomsoort werd voldaan. De indeling bestaat uit 6 klassen met b.v. voor Quercus 0-3 soorten korstmossen in klasse 1, 21 soorten in klasse 5 en 22 of meer soorten in klasse 6. Klasse 5 en 6 werden in het begin van de jaren '70 vrijwel uitsluitend aangetroffen in gebieden met een SO_2-75-percentiel lager dan $\pm$ 75 ug/m^3 en een 98-percentiel lager dan $\pm$ 150 ug/m^3.

b SO_2-95-percentiel.

Gegevens over SO_2-verontreiniging van de lucht zijn voor geheel Nederland nog maar sinds enkele jaren beschikbaar. Wel zijn gegevens van eerdere datum bekend uit gebieden met hoge emissies. Na de invoering van aardgas als belangrijke energiebron is de SO_2-verontreiniging aanmerkelijk afgenomen. In verband met meteorologische factoren was de SO_2-verontreiniging gedurende de winter 1978-1979 weer zeer hoog. Meetgegevens uit deze periode, zoals gepubliceerd door het Nationaal Meetnet Luchtverontreiniging (1979) zijn gebruikt voor een indeling in acht klassen, zoals aangegeven in tabel 4.

c SO_2-98-percentiel.

Gegevens uit dezelfde periode als gebruikt voor een klassenindeling van het SO_2-95-percentiel zijn ook gebruikt voor een klassenindeling van het SO_2-98-percentiel (tabel 4). De reden voor het gebruik van hogere percentielen is gelegen in het feit dat uit de literatuur bekend is dat effecten van SO_2 op organismen beter gecorreleerd zijn met hogere percentielen dan met mediane waarden. Ook bij het onderzoek van De Wit (1976) naar het effect van luchtverontreiniging op epifytische korstmossen werd aangetoond dat de correlatie tussen korstmossenrijkdom en hogere SO_2-percentielen beter was, dan wanneer lagere percentielen werden gebruikt.

Het gebruik van zeer hoge percentielen, zoals het 98-percentiel, kan riskant zijn in verband met apparatuur-technische storingen. Slechts bij een geringe frequentie van storingen kunnen hoge percentielwaarden al sterk beïnvloed worden.

Tabel 4.

Criteria gebruikt voor luchtverontreiniging.

luvo-klasse	korstmossen-rijkdom-klasse	SO_2-concentraties winter '78-'79 in ug/m^3 95-percentiel	98-percentiel
1	1	250-300	300-350
2	2	225-250	275-300
3	3	200-225	250-275
4	4	175-200	225-250
5	5	150-175	200-225
6	6	125-150	175-200
7		100-125	150-175
8		75-100	125-150

d een combinatie van de klassenindelingen van het SO_2-95-percentiel en de korstmossenrijkdom.
Hierbij werden van de twee eerder genoemde klassenindelingen de numerieke waarden opgeteld, gedeeld door 2 en afgekapt op de integerwaarde. Voor enkele uurhokken, waarvoor geen korstmossenrijkdom bekend was, werd het SO_2-95-percentiel gebruikt.

Vergelijking met het areaal van de soort.

Nederland is verdeeld in plantengeografische districten, waarvoor de basis is gelegd door Van Soest (1929). Er is een gegevensbestand gemaakt, waarin aangegeven is tot welk plantengeografisch district een uurhok behoort. Hierbij is de volgende indeling gebruikt.

0 = water en buitenland
1 = Waddendistrict
2 = Hafdistrict ten noorden van het Noordzeekanaal
3 = Drents district zonder veenkoloniën
4 = Duindistrict
5 = Fluviatiel district oost (buiten vroegere getijdenwerking)

6 = Hafdistrict ten zuiden van het Noordzeekanaal
7 = Gelders district plus Subcentreuroop district in Twente en de Achterhoek
8 = Fluviatiel district west (vroegere getijdenwerking aanwezig)
9 = Kempens district plus Subcentreuroop district ten zuiden van de grote rivieren
z = Loessdistrict plus Krijtdistrict

Een aantal uurhokken behoort tot meerdere plantengeografische districten. Deze zijn als volgt aangegeven.
A = Waddendistrict/Hafdistrict
B = Hafdistrict/pleistoceen ten noorden van de grote rivieren
D = Duindistrict/Hafdistrict
E = Hafdistrict/Fluviatiel district
G = Fluviatiel district/pleistoceen ten noorden van de grote rivieren
H = Hafdistrict (zuid)/pleistoceen
K = Fluviatiel district (west)/pleistoceen
T = Fluviatiel district/pleistoceen ten zuiden van de grote rivieren
M = Duindistrict/Fluviatiel district (west)

Met bovenstaande indeling is het areaal van een soort in Nederland goed aan te geven. Voor iedere onderzochte soort is nagegaan in welke uurhokken de soort zou kunnen voorkomen op grond van zijn areaal. Als binnen een plantengeografische eenheid, zoals hierboven aangegeven een soort vrij frequent voorkomt, zijn alle hiertoe behorende uurhokken beschouwd als te behoren tot het areaal van de soort. Als de soort op geïsoleerde plaatsen buiten zijn areaal ook voorkomt, zijn desbetreffende uurhokken ook meegerekend. Bovendien gelden trouwens steeds de voorwaarden zoals aangegeven in hoofdstuk 2.2.2.
Op deze manier zijn drie verbreidingspatronen met elkaar te vergelijken namelijk:
a de uurhokken behorende tot het areaal van de soort,
b de uurhokverbreiding voor 1950,
c de uurhokverbreiding na 1950.

Uitsluiten van urbane uurhokken

Er is nagegaan in hoeverre het uitsluiten van uurhokken die voor meer dan $\frac{1}{4}$ deel bestaan uit bebouwd gebied, van invloed is op de berekeningen. Dit werd gedaan omdat het voor de hand ligt dat het landelijke patroon van

luchtverontreiniging, zoals weergegeven door het Nationaal Meetnet Luchtverontreiniging, lokaal kan afwijken van het op de kaarten weergegeven patroon. Bovendien is te verwachten dat de invloeden op het biotoop van veel soorten juist in sterk urbane gebieden groot zullen zijn. Omdat uit cumulatieve frequentieverdelingen (zie hierna) bleek dat de relatieve achteruitgang in urbane en rurale gebieden niet veel van elkaar verschilden, zal hieraan verder geen aandacht worden besteed.

Vergelijken van cumulatieve frequentieverdelingen

Zowel voor de situatie van vóór als van na 1950, als ook voor de uurhokken behorende tot het areaal van een soort is een cumulatieve frequentieverdeling over 6 (of 8) luchtverontreinigingsklassen berekend. Vervolgens is nagegaan hoe groot het verschil tussen de frequentieverdelingen van voor en na 1950 maximaal is. Nadat voor een twintigtal soorten cumulatieve frequentieverdelingen waren berekend over klassenindelingen van luchtverontreiniging, gebaseerd op de vier eerder genoemde criteria, werd besloten geen gebruik te maken van het SO_2-98-percentiel, omdat de resultaten nauwelijks afweken van het SO_2-95-percentiel. Ook de indeling in korstmossenrijkdom als maatstaf voor luchtverontreiniging werd niet verder gebruikt, maar nog wel de indeling gebaseerd op zowel het SO_2-95-percentiel als de korstmossenrijkdom. De uitvoerigste presentatie van verkregen resultaten berust op berekeningen met het SO_2-95-percentiel als criterium voor luvo. Ook de resultaten waarbij wel of geen correcties werden toegepast voor urbane uurhokken, verbreidingspatroon en biotoop worden hier niet alle gepresenteerd. Wel werd er steeds rekening gehouden met de inventarisatie-intensiteit van de uurhokken, zowel met die van vóór als met die van na 1950. Resultaten van berekeningen waarbij urbane uurhokken werden uitgesloten, worden niet gepresenteerd. Het effect op de uitkomsten van het wel of niet gebruiken van correcties gebaseerd op het verbreidingspatroon en het biotoop wordt alleen toegelicht voor Antennaria dioica.

opgelegde voorwaarden	luchtverontreinigings-klasse 1	2	3	4	5	6	7	8
Aa	- 1.4	6.1	9.8	15.3	18.6	3.3	0.0	0.0
Ab	- 0.7	5.4	10.4	16.2	23.2	4.7	0.0	0.0
Ac	- 1.9	4.8	9.0	14.3	16.2	3.0	0.0	0.0
Ad	- 0.9	4.8	10.0	14.8	20.5	4.0	0.0	0.0
Ba	0.4	2.0	3.7	6.5	23.3	20.6	4.8	0.0
Bb	0.3	0.6	1.3	3.4	24.0	24.5	5.5	0.0
Bc	0.3	1.3	3.3	5.6	20.7	19.6	5.7	0.0
Bd	0.2	0.5	1.1	2.8	21.0	22.3	6.2	0.0

Tabel 5. Maximaal verschil is cumulatieve frequentieverschillen over 8 luchtverontreinigingsklassen voor Antennaria dioica bij vergelijking van de uurhokverbreiding vóór en na 1950.

A: SO_2-95-percentiel en korstmossenrijkdom als criteria voor luvo

B: alleen SO_2-95-percentiel als criterium voor luvo

a: geen correcties voor verbreidingspatroon en biotoopklasse

b: met correctie voor verbreidingspatroon

c: met correctie voor biotoopklassen

d: met correcties voor verbreidingspatroon en biotoopklassen.

Uit tabel 5 blijkt dat het grootste cumulatieve frequentieverschil over de acht klassen van luvo bij B soms één klasse verschoven is t.o.v. de indeling met A als criterium voor luvo. Dit blijkt voor veel soorten het geval te zijn en wordt veroorzaakt door verschillen in de verdeling van de frequentie van het totale aantal uurhokken (met inbegrip van de uurhokken waar de soort niet voorkomt) over de verschillende klassen. Bij het gegeven voorbeeld van Antennaria dioica zien we dat correcties voor het verbreidingspatroon van de soort een groter cumulatief frequentieverschil doen ontstaan. Als uurhokken met een hogere biotoopklasse zwaarder worden gewogen dan uurhokken waar na 1950 veel minder geschikt biotoop aanwezig geacht werd, blijkt een kleiner maximaal cumulatief frequentieverschil. Hoewel de toegepaste correcties vrij arbitrair zijn, kan toch goed worden nagegaan wat de invloeden ervan zijn. In dit geval kan geconcludeerd worden dat, als het aantal vindplaatsen per uurhok i.p.v. het louter al dan niet aanwezig zijn van de soort in een uurhok vergeleken zou zijn, het geconstateerde effect (de sterkste achteruitgang in de uurhokken met de meeste luvo) waarschijnlijk nog groter geweest zou zijn. De cor-

rectie m.b.v. de biotoopklassenindeling blijkt de cumulatieve frequentieverschillen te doen verminderen. Dit zou erop kunnen duiden dat als we het biotoopverlies van Antennaria dioica werkelijk zouden kennen (i.p.v. het geschatte biotoopverlies aan de hand van de biotoopklassenindeling) de achteruitgang van Antennaria als gevolg van luvo wel eens geringer zou kunnen zijn, nl. in dat geval waarbij er een positieve correlatie zou bestaan tussen achteruitgang van het biotoop van Antennaria (door andere oorzaken dan luvo) en luchtverontreiniging. De lineaire correlatiecoëfficiënt tussen de m.b.v. de biotoopklassenindeling geschatte achteruitgang van het biotoop van een soort en de klassenindeling van het SO_2-95-percentiel, voor alle uurhokken waar een soort ooit is geregistreerd, is gegeven in tabel 10 op blz.41 Deze correlatiecoëfficiënt blijkt voor vrijwel alle soorten positief, maar zeer klein te zijn. Bovendien moet bedacht worden dat er voor gezorgd is aan uurhokken in Zuid-Nederland vooral geen te hoge biotoopklasse toe te kennen in die gevallen waar hierbij getwijfeld kon worden; een onterechte correlatie tussen luvo en achteruitgang van een soort zou hiervan immers het gevolg kunnen zijn, omdat de hoogste luchtverontreiniging juist in Zuid-Nederland voorkomt.

De resultaten van het vergelijken van de cumulatieve frequentieverdelingen zijn voor alle soorten gepresenteerd in bijgaande grafieken. Steeds is de correctie m.b.v. de biotoopklassenindeling en de correctie voor het verbreidingspatroon toegepast. De vol getrokken lijnen gelden voor de uurhokken behorende tot het areaal van de soort, zoals weergegeven in tabel 6, plus eventueel geïsoleerde uurhokken buiten dit areaal waar de soort ook voorkomt. De gestippelde lijnen gelden voor de uurhokken waar de soort vóór 1950 is geregistreerd, de gestreepte lijnen hebben betrekking op uurhokken na 1950. Op de horizontale as zijn de waarden van het SO_2-95-percentiel zodanig uitgezet, dat de cumulatieve frequentieverdeling voor de uurhokken behorende tot het areaal van de soort een rechte lijn is. Het aangegeven cumulatieve frequentiepercentage geeft de overschrijding van een bepaalde waarde weer. Bij de cumulatieve frequentieverdeling over de biotoopklassenindeling zijn alleen de situatie vóór en na 1950 vergeleken. De 7 biotoopklassen zijn steeds zodanig over de horizontale as verdeeld, dat de cumulatieve frequentieverdeling voor de uurhokken waar de soort vóór 1950 voorkwam een rechte lijn is.
Om na te gaan of de cumulatieve frequentieverdelingen over het SO_2-95-percentiel uit eenzelfde kansverdeling afkomstig zijn, kunnen verschillende procedures gevolgd worden. In dit geval is als volgt te werk gegaan: Er is berekend bij welke waarde W van het SO_2-95-percentiel het grootste verschil optreedt tussen de cumulatieve frequentieverdelingen van de uurhokverbreiding voor en na 1950. Vervolgens kan de kans geschat worden dat de soort vóór 1950 voorkomt

in uurhokken met een SO_2-95-percentiel $<$ W. De beste schatting hiervoor is het aantal uurhokken tot en met W gedeeld door het totaal aantal uurhokken voor 1950. Deze kans wordt $\hat{p}$ genoemd. Vooropgesteld dat we te maken hebben met een binominale verdeling met de geschatte $\hat{p}$ kan vervolgens de kans P berekend worden dat we te maken zouden hebben met een andere p, waarbij de binominale verdeling is benaderd m.b.v. de standaard normale verdeling:

$$P(X \geq (N.p - n)/ \sqrt{N.p(1-p)}$$

N = totaal aantal uurhokken

n = aantal uurhokken met percentielwaarde W

Voor een goede benadering van de binominale verdeling door de verdeling van X moet gelden dat N.p en N(1-p) beide groter zijn dan 5. Ook voor de situatie van na 1950 en voor die van het areaal wordt op dezelfde manier te werk gegaan. De resultaten van de berekeningen zijn grafisch weergegeven in bijgaande grafieken. Uit de grafieken kan worden afgelezen met welke onbetrouwbaarheid en een hierbij behorend onderscheidingsvermogen de verdeling van de uurhokken uit het areaal en die van vóór 1950 verschillen van de verdeling na 1950 (waarbij $\hat{p}$% van het aantal uurhokken met een kans van 50% een $SO_2$95-percentiel heeft $<$ W). Voorbeeld: De uitspraak dat bij Diphasium tristachyum na 1950 een hoger percentage van de uurhokken valt in een $SO_2$95-percentiel $<$ 150 ug/m^3 dan voor 1950, heeft met een onderscheidingsvermogen van 99% een onbetrouwbaarheid van ongeveer 20%, en met een onderscheidingsvermogen van 95% een onbetrouwbaarheid van ongeveer 2%. Bij Antennaria dioica kan de uitspraak dat na 1950 een hoger percentage van de uurhokken een SO_2-95-percentiel heeft $<$ 125 ug/m^3 dan voor 1950, worden gedaan met een onderscheidingsvermogen van vrijwel 0%.

Achteruitgang in uurhokverbreiding door luchtverontreiniging of door biotoopverlies?

Het verdwijnen of verschijnen van soorten kan samenhangen met zeer veel factoren. Alleen al door successie kunnen in een plantengemeenschap soorten verdwijnen of ten tonele verschijnen. Het is niet te verwachten dat een eventuele achteruitgang van soorten nauwkeurig verklaard kan worden met enkele factoren. Er kunnen vele processen beïnvloed worden, die ook onderling weer invloed op elkaar kunnen uitoefenen, waarbij dan uiteindelijk omstandigheden kunnen ontstaan waarbij een soort kan verdwijnen. Er zijn bij deze studie twee complexen van factoren gebruikt om de achteruitgang van soorten te verklaren nl. luchtverontreiniging en biotoopvernietiging. Als we het SO_2-95- percentiel gebruiken als

maatstaf voor luchtverontreiniging, moet bedacht worden dat een groot aantal andere factoren hiermee gecorreleerd kunnen zijn. Voorzover dit factoren zijn die ook gerekend kunnen worden tot het complex van factoren die direkt of indirekt verband houden met luvo, wordt de interpretatie van resultaten minder ernstig ondergraven dan wanneer een ander complex van factoren verantwoordelijk zou zijn voor achteruitgang van soorten. Als deze andere factoren, zonder oorzakelijk samen te hangen met luvo, hier wel mee gecorreleerd zijn, wordt interpretatie vrijwel onmogelijk.
Bij de aan- of afwezigheid van een soort kunnen zich de volgende vier mogelijkheden voordoen:

		na 1950	
		+	-
voor	+	++	+-
1950	-	-+	--

Er is nu gekeken in hoeveel procent van de uurhokken waar de soort ooit is waargenomen de soort na 1950 nog is waargenomen. Dit percentage zal vanaf nu het terugvindpercentage genoemd worden, alhoewel deze term letterlijk niet juist is, in verband met uurhokken waar de soort na 1950 voor het eerst is waargenomen. Dit laatste betekent op zijn beurt weer niet zonder meer dat de soort dan voor 1950 inderdaad niet aanwezig geweest is (zie 2.2.2.)
Bovendien wordt het voorkomen in uurhokken alleen na 1950 voor een gedeelte verklaard uit het vertalen van het oude uurhokkensysteem naar het nieuwe.
Voor sommige soorten is wel geconstateerd dat ze in veel gevallen pas na 1950 in uurhokken zijn geregistreerd, ook als deze uurhokken geacht werden voor 1950 goed te zijn geïnventariseerd (dit is o.a. het geval bij Corydalis claviculata). Het is goed zich te realiseren dat dus niet is uitgegaan van de verhouding tussen het aantal uurhokken na en voor 1950, maar van de verhouding (na 1950/ooit waargenomen) x 100%. Als een soort uit alle uurhokken voor 1950 is verdwenen en na 1950 in evenveel nieuwe uurhokken is verschenen, bedraagt deze verhouding 50%, de verhouding tussen na en voor 1950 bedraagt dan uiteraard 100%, zodat geen sprake is van een netto achteruitgang.
Omdat het verdwijnen en zich weer vestigen op andere plaatsen duidt op een onstabiele situatie, die mogelijkerwijs mede door luvo teweeggebracht zou kunnen zijn, is gekozen voor de verhouding (na 1950/ooit waargenomen). Bovendien variëert deze verhouding altijd tussen 0 en 100%, terwijl de verhouding

(na 1950/voor 1950) elke willekeurige waarde kan aannemen. ALLEEN ALS HET TERUGVINDPERCENTAGE NIET BEÏNVLOED WORDT DOOR NIEUWE VESTIGINGEN NA 1950, KAN HET ZONDER MEER GEÏNTERPRETEERD WORDEN ALS ACHTERUITGANG IN UURHOKKEN-VERBREIDING. Slechts bij enkele soorten ontstaan er hierdoor moeilijkheden, zoals bij Corydalis clavivulata, omdat bij deze soort sprake is van vestiging na 1950 in uurhokken waar de soort voor 1950 waarschijnlijk ontbrak. Als eerste aanzet tot het aanwijzen van luvo als oorzaak voor het verdwijnen van soorten is getracht de invloed van biotoopvernietiging en luvo van elkaar te scheiden. We hebben hierbij te maken met 2 factoren (biotoopverdeling met 7 niveaus en luvo-indeling met 8 niveaus) en voor elk van de 7x8=56 cellen is nagegaan wat het terugvindpercentage van een soort is. De resultaten zijn voor alle soorten weergegeven in bijgaande staafgrafieken. Voor een overzichtelijke weergave zijn de biotoopklassen verdeeld in'slecht' biotoop (klasse 1, 2, 3, en 4) en 'goed' biotoop (klasse 5, 6 en 7). De linker staafgrafiek van ieder paar slaat op 'goed' biotoop, de rechter op 'slecht' biotoop. De dubbel gearceerde gedeelten van de staafgrafieken slaan op het percentage uurhokken waar de soort pas na 1950 werd geregistreerd. Ook zijn niet alle 8 luvo-klassen weergegeven, maar de resultaten zijn samengevat in 2 of 3 klassen van luvo, al naar gelang het terugvindpercentage op meer of minder uurhokken berust; een percentage berustend op slechts enkele uurhokken zou immers toch maar een weinig nauwkeurige schatting zijn.

Uit de gepresenteerde grafieken blijkt voor bijna alle soorten een negatief effect van biotoopverlies op het terugvindpercentage, vooral bij soorten die veel voorkomen of karakteristiek zijn voor Nanocyperion vegetaties. Via een zeer eenvoudige schatting van het biotoopverlies van een soort, nl. via een blik op de topografische kaart, blijkt dus al een groot deel van de variatie in de achteruitgang in uurhokverbreiding van soorten beschreven te kunnen worden. Als het biotoopverlies op een nauwkeuriger manier weergegeven zou kunnen worden zou de achteruitgang in uurhokverbreiding ongetwijfeld beter geanalyseerd kunnen worden. Bij vele soorten blijkt ook een negetatief verband tussen terugvindpercentage en luvo, ook als alleen uurhokken met 'goed' biotoop worden vergeleken, waarbij verwacht zou mogen worden dat de achteruitgang in relatief geringe mate door biotoopverlies bepaald wordt.

De grafieken spreken verder eigenlijk voor zichzelf, zodat hier met deze summiere beschrijving wordt volstaan. Bij welke soorten de achteruitgang vooral door luvo en bij welke door biotoopverlies wordt verklaard, wordt in een volgend hoofdstuk nog nader toegelicht.

Is de indeling in biotoopklassen onafhankelijk van de indeling in luchtverontreiniging?

Om de effecten van biotoopvernietiging en luvo op de achteruitgang van soorten te kunnen scheiden is eerst nagegaan wat de lineaire correlatiecoëfficiënt is tussen de indeling in biotoopklassen en luchtverontreinigingsklassen. Deze correlatie blijkt voor de meeste soorten zeer gering te zijn; de correlatiecoëfficiënten (weergegeven in tabel 10) zijn bijna steeds kleiner dan 0.20, d.w.z. de variantie in biotoopklassen wordt voor minder dan 0.2 x 0.2 x 100% = 4% verklaard uit de luchtverontreinigingsklassen. Ook blijkt de regressiecoëfficiënt meestal kleiner te zijn dan 0.20, zodat bij een verschil van 5 luchtverontreinigingsklassen minder dan een verschil van 1 biotoopklasse wordt voorspeld (met een zeer geringe verklaarde variantie). Bovendien is er voor gezorgd (zie pag. 15) de biotoopklassen in Brabant en Limburg vooral niet te gunstig aan te geven. Er kan dan ook geconcludeerd worden dat de biotoopklassenindeling van de uurhokken vrijwel onafhankelijk is van de indeling in luvo-klassen.

3 DOSIS-EFFECTRELATIES

Voor ieder van de 7 x 8 = 56 cellen van de biotoopklassen- x luchtverontreinigingsklassen is het terugvindpercentage beschreven met een lineaire regressievergelijking. De terugvindpercentages werden gewogen met het aantal uurhokken waaruit het percentage is afgeleid. Als verklarende variabelen werden de biotoopklassen en luvo-klassen ieder afzonderlijk gebruikt. De gevonden correlatiecoëfficiënten zijn vermeld in tabel 6. Alleen voor soorten waarbij redelijk hoge correlatiecoëfficiënten werden gevonden is het volgende regressieanalysemoden toegepast: Het terugvindpercentage wordt afhankelijk verondersteld van 2 faktoren, nl. van de biotoopklassenindeling en de luvoklassenindeling:

$$REC\% = f\ (S).\ g\ (B)$$

Tevens is ervan uitgegaan dat de invloed van deze twee factoren multiplicatief is. Als in biotoopklasse 1 door biotoopvernietiging een soort nog slechts zou voorkomen in 60% van de uurhokken en door luchtverontreiniging zou in 30% van deze uurhokken de soort zijn verdwenen, dan wordt een terugvindpercentage voorspeld van 0.7 x 0.6 x 100% = 42%. Omdat een lineair regressieanalysemodel niet realistisch is (er zouden immers negatieve terugvindpercentages en percentages groter dan 100% voorspeld kunnen worden), is een logistisch regressieanalysemodel toegepast, zoals bij de beschrijving van dosis-effect relaties veelal gebruikelijk is.

(1) $f\ (S) = MAXS/1+e^{HS(S50-XS)}$

(2) $g\ (B) = MAXB/1+e^{HB(B50-XB)}$

(3) $REC\% = f(S)\ .\ g(B) = MAXS\ .\ MAXB/(1+e^{HS(S50-XS)}).\ (1+e^{HB(B50-XB)}).$

Vergelijking (1) beschrijft het effect van luchtverontreiniging, in dit geval het SO_2-95-percentiel, vgl. (2) beschrijft het effect van biotoopverlies en vgl. (3) het gecombineerde effect op het terugvindpercentage. Omdat er rekening mee moet worden gehouden dat het terugvindpercentage niet alleen door luvo en biotoopverlies wordt beïnvloed, zijn de parameters MAXS en MAXB ingevoerd. Deze kunnen maximaal 100 zijn, nl. in dat geval waarbij de achteruitgang uitsluitend verklaard zou kunnen worden door luvo of biotoopverlies. Als door andere oorzaken het terugvindpercentage tot de helft gereduceerd zou zijn, is de beste schatting voor MAXS of MAXB 50. Vervolgens kan dan voor de resterende 50% van de uurhokken de invloed van biotoopverlies of luvo op het terugvindpercentage beschreven worden. Als de noemer in vgl. (1) 2 bedraagt, het-

geen het geval is als (S50 - XS) nul is, wordt er voorspeld dat er 50% van het maximaal te verwachten terugvindpercentage aanwezig is. Hierbij is XS de klasse van het onderhavige SO_2-95-percentiel, en S50 die klasse waarbij het terugvindpercentage 50% gereduceerd is. HS is de helling van de curve op dit 50% punt. Voor functie (2) gelden overeenkomstige overwegingen, maar dan voor de biotoopklassenindeling i.p.v. de indeling in luvo-klassen. In vgl. (3) kunnen de twee termen van het product MAXS . MAXB niet afzonderlijk bepaald worden. Als regressievergelijking voor het terugvindpercentage krijgen we dan uiteindelijk:

$$REC\% = MAX/(1+e^{HS(S50-XS)}) \cdot (1+e^{HB(B50-XB)})$$

Bij deze regressievergelijking moeten 5 parameters geschat worden nl. MAX, HS, S50, HB en B50. Als beste schatting voor de parameters zijn die waarden aangenomen, waarbij de som van kwadraten van het verschil tussen voorspelde en werkelijke terugvindpercentages minimaal is (residual sum of squares, RSS). De terugvindpercentages zijn weer gewogen met het aantal uurhokken waarop dit percentage berust. Voor de fractie (R^2) van de totale variantie (total sum of squares, TSS) die door de regressievergelijking wordt verklaard geldt $R^2 = 1 - RSS/TSS$. De correlatiecoëfficiënt bedraagt $\sqrt{R^2} = R$. Voor een toets op de significantie van de regressie kan F^5_{N-1-5} vergeleken worden met $((TSS-RSS)/5)/MSE$, waarbij $MSE = RSS/(N-1-p)$.

N = aantal waarnemingen

p = aantal geschatte parameters

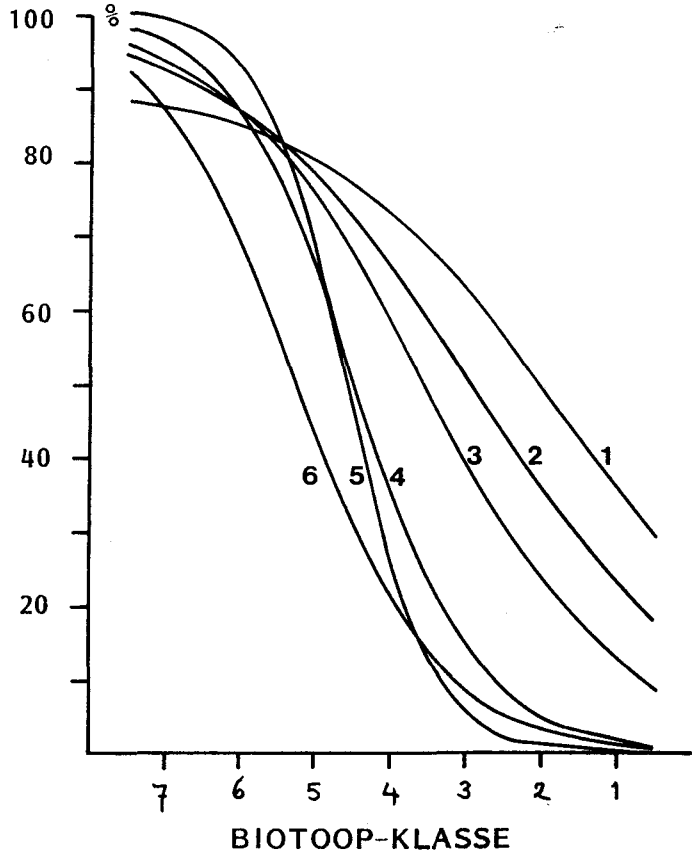
Voor een toets op de significantie van het SO_2 effect kan F^2_{N-1-2} vergeleken worden met $\frac{RSS_B-RSS_{BS}}{2}/MSE_{BS}$ met index B voor biotoop , S voor SO_2 en BS voor het gecombineerde effect van biotoop en SO_2. Er is een computerprogramma geschreven dat iteratief de best geschatte waarden voor de 5 parameters berekent, als begonnen wordt met redelijk geschatte waarden. Ook de correlatiecoëfficiënt en de toetswaarde voor de signifikantie van de regressievergelijkingen worden berekend. Voor de soorten waarbij in tabel 7 waarden voor de parameters zijn gegeven is de signifikantie zodanig dat het biotoop- en/of SO_2-effect met een kans van minder dan 0.5% op toeval berust. Eigenlijk zouden ook betrouwbaarheidsintervallen voor de parameters opgegeven moeten worden, maar deze omvangrijke statistische bewerking is niet uitgevoerd.

De dosis-effectrelaties, zoals die d.m.v regressieanalyse zijn bepaald, zijn weergegeven in de figuren 3 en 4 voor zover het effecten van biotoopverlies betreft en in de figuren 5 t/m 9 voor de effecten van het SO_2 95-percentiel.

Tabel 7. Correlatiecoëfficiënten en parameters voor de regressievergelijking voor 27 soorten, waarbij veel variatie door het gebruikte regressieanalysemodel wordt verklaard.
Opmerking: Voor zover parameter MAX duidelijk van 100 verschilt is het waarschijnlijk dat andere faktoren dan die welke zijn opgenomen in het regressieanalysemodel de achteruitgang mede verklaren. Bij Filago minima valt hierbij te denken aan effectievere onkruidbestrijding in bouwland.

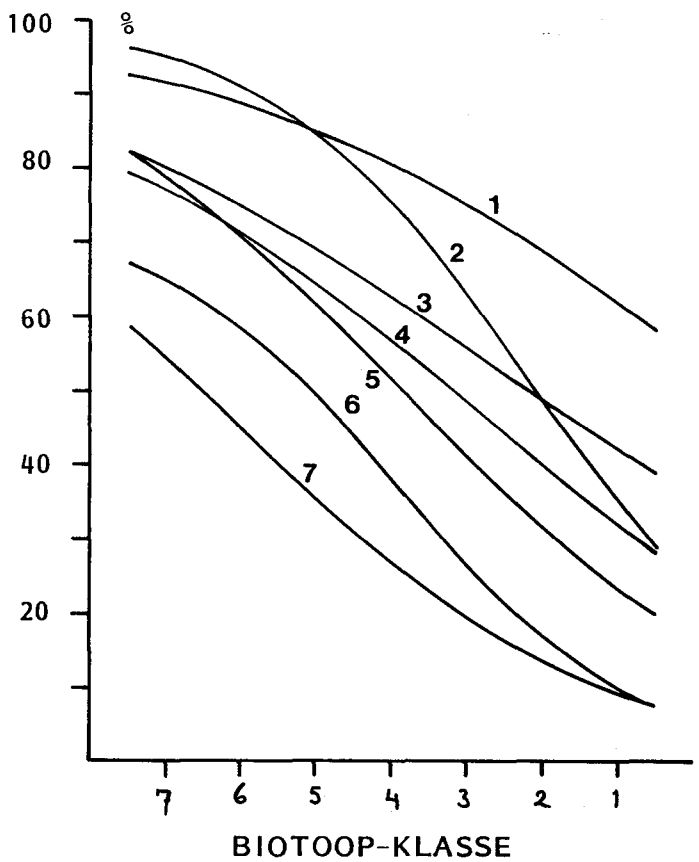
Soort	correl. coëff.	S50	HS	B50	HB	MAX
Antennaria dioica	.675	6.3	.77	4.4	.97	100
Arnica montana	.831	5.5	1.15			100
Botrychium lunaria	.776			4.5	1.14	100
Carex pilulifera	.674	-3.6	.47			98
Centunculus minimus	.578			5.3	1.07	100
Cuscuta epithymum	.668			5.9	.44	87
Drosera intermedia	.559			1.7	.62	90
Drosera rotundifolia	.765	2.1	.34	1.8	.78	100
Empetrum nigrum	.755	4.7	1.14	2.5	1.13	100
Filago minima	.719	5.1	.35	3.7	.74	76
Genista anglica	.758	-3.1	.25	2.1	.57	100
Genista tinctoria	.623	5.6	.58			100
Goodyera repens	.860			4.6	1.80	100
Hypericum humifusum	-.581	6.9	-.56	10.9	-.26	100
Lycopodium clavatum	.723	6.2	.83	4.2	2.7	100
Lycopodium complanatum	.622	5.9	.72			100
Nardus stricta	.728	2.4	.42	1.2	.59	100
Orchis maculata ssp. elodes	.535	4.7	.33			100
Oxycoccus palustris	.585	0.7	.32			100
Pinguicula vulgaris	.677	6.9	1.71			100
Polypodium vulgare	.727	2.0	.40			100
Pyrola minor	.825	3.5	.73	3.0	.61	100
Rhinanthus minor	.718	5.0	.56	3.9	.41	100
Rhynchospora fusca	.758			3.6	.76	100
Sieglingia decumbens	.782	1.5	.53	-0.6	.30	100
Ulex europaeus	.673	3.3	.84	2.8	.36	93
Viola canina	.556	2.9	.33	2.2	.28	100

1 = Drosera intermedia
2 = Pyrola minor
3 = Rhynchospora fusca
4 = Botrychium lunaria
5 = Goodyera repens
6 = Centunculus minimus



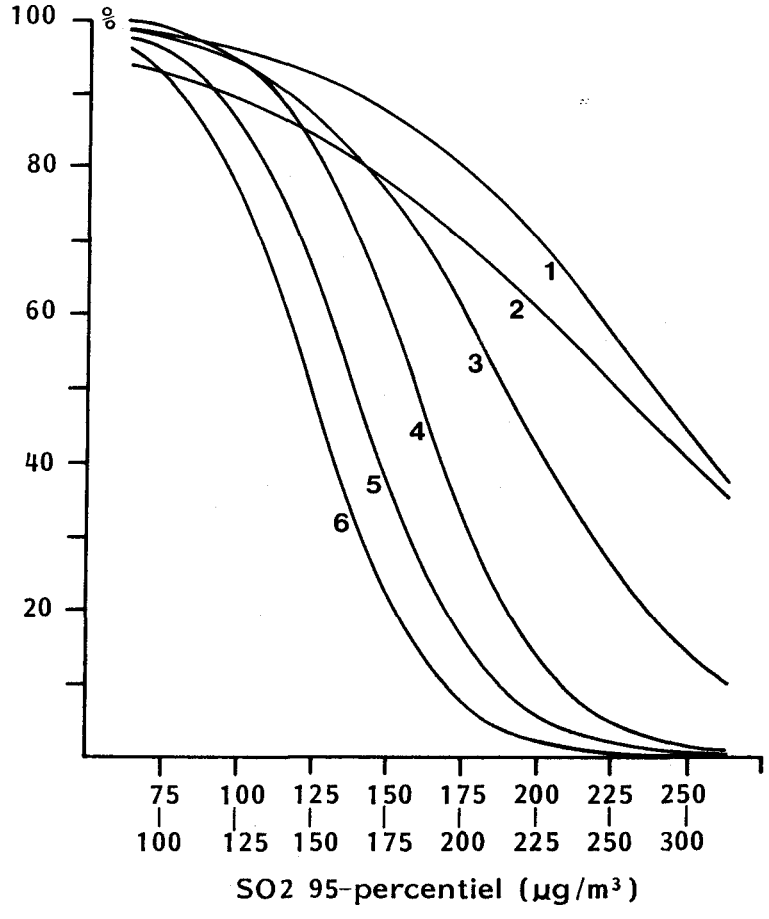
Figuur 3. Het verband tussen het terugvindpercentage en de biotoopklassenindeling voor 6 soorten.

1 = Sieglingia decumbens
2 = Genista anglica
3 = Viola canina
4 = Ulex europaeus
5 = Rhinanthus minor
6 = Filago minima
7 = Cuscuta epithymum

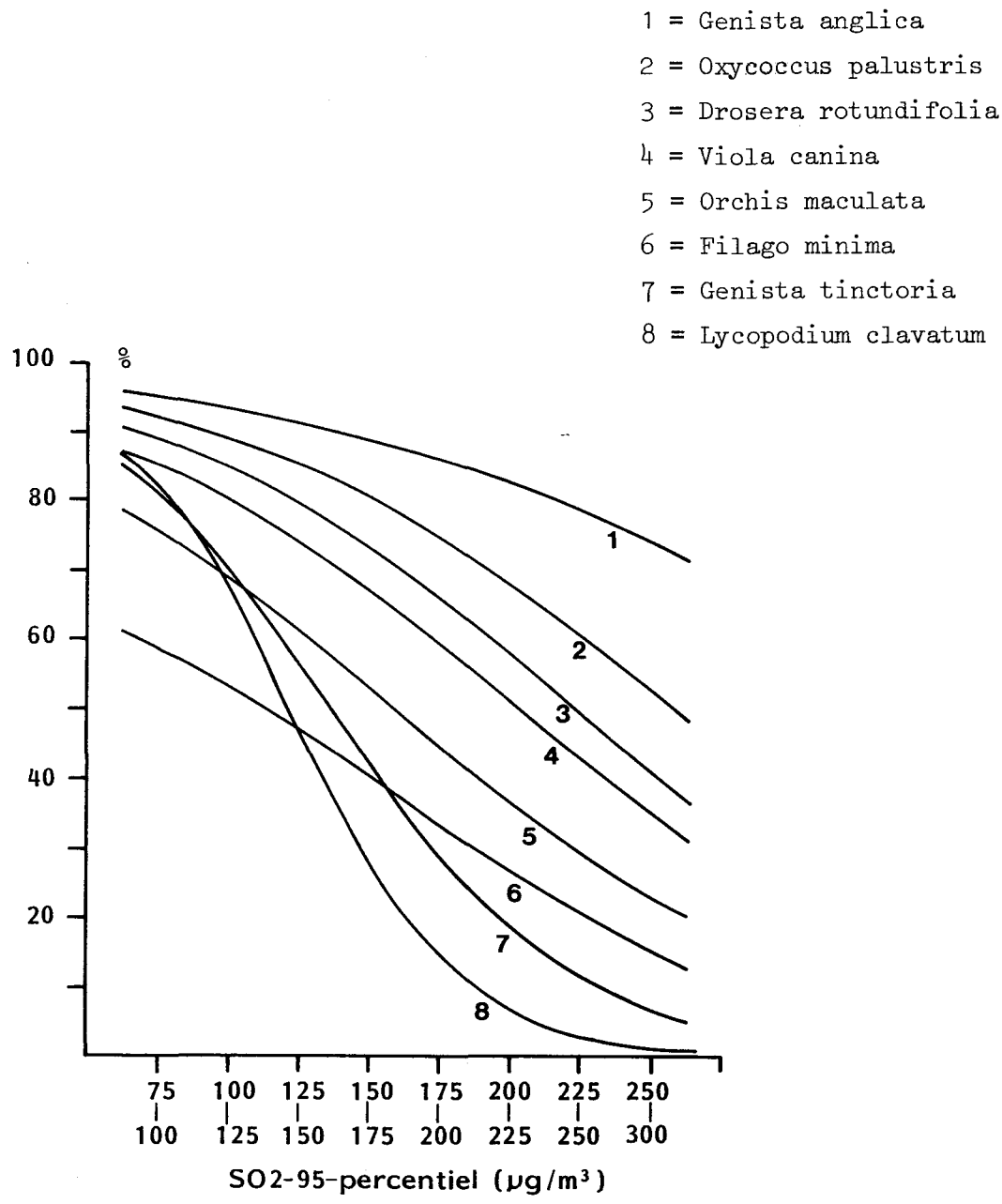


Figuur 4. Het verband tussen het terugvindpercentage en de biotoopklassenindeling voor 7 soorten.

1 = Sieglingia decumbens
2 = Polypodium vulgare
3 = Pyrola minor
4 = Empetrum nigrum
5 = Arnica montana
6 = Dicranum scoparium cfr.



Figuur 5. Het verband tussen het terugvindpercentage en het SO_2-95-percentiel voor 6 soorten.



Figuur 6. Het verband tussen het terugvindpercentage en het SO_2-95-percentiel voor 8 soorten.

1 = Carex pilulifera
2 = Nardus stricta
3 = Ulex europaeus
4 = Rhinanthus minor
5 = Cantharellus cibarius
6 = Diphasium tristachyum
7 = Antennaria dioica

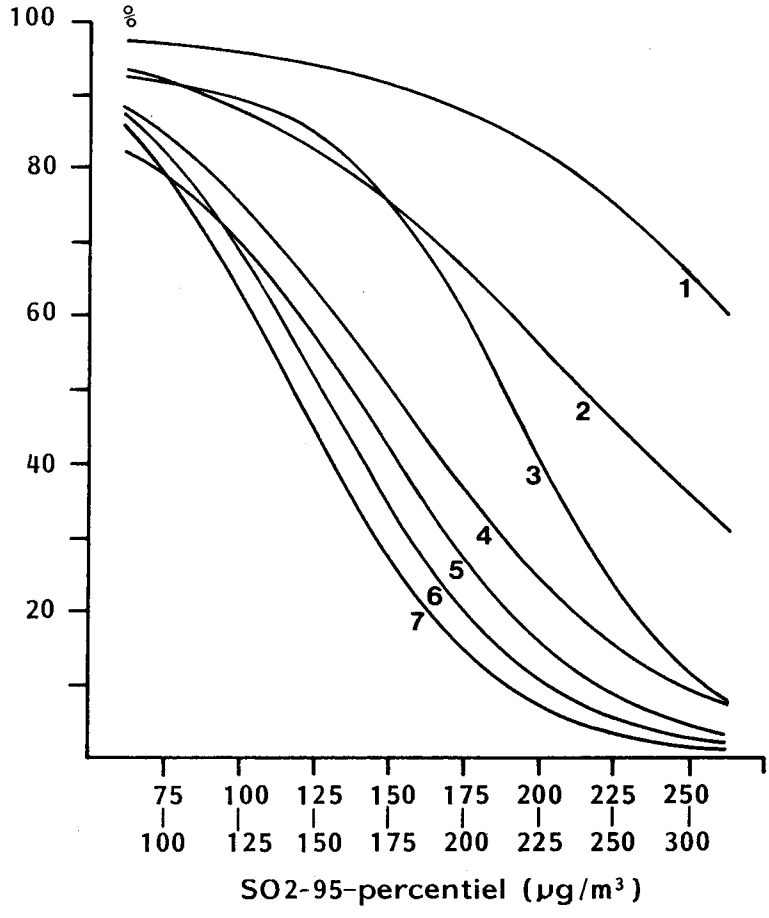
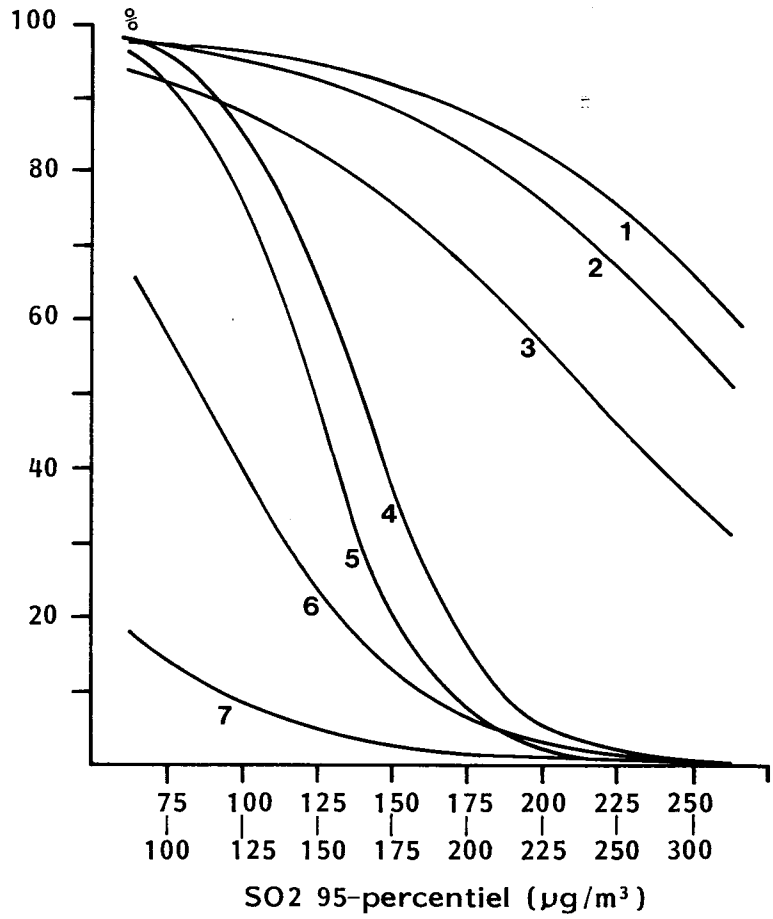
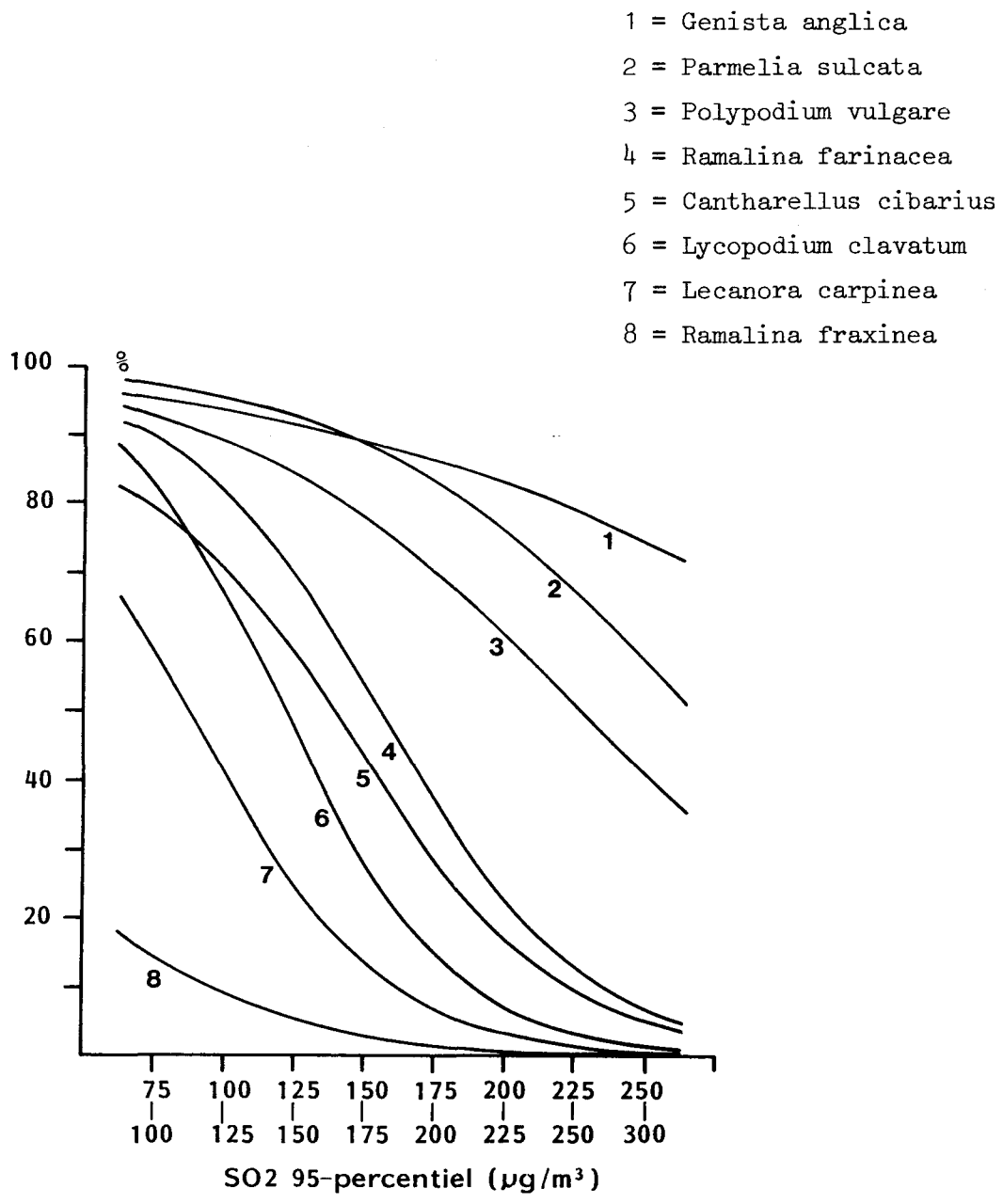


Fig.7. Het verband tussen het terugvindpercentage en het SO_2-95-percentiel voor 7 soorten.

1 = Carex pilulifera
2 = Parmelia sulcata
3 = Nardus stricta
4 = Arnica montana
5 = Dicranum scoparium cfr.
6 = Lecanora carpinea
7 = Ramalina fraxinea



Figuur 8. Het verband tussen het terugvindpercentage en het SO_2-95-percentiel voor 7 soorten, waaronder ter vergelijking 3 korstmossen.



Figuur 9. Het verband tussen het terugvindpercentage en het SO_2-95-percentiel voor 8 soorten, waaronder ter vergelijking 4 korstmossen.

Ter vergelijking zijn op dezelfde manier dosis-effectrelaties voor een viertal korstmossen berekend, nl. voor Parmelia sulcata, Ramalina farinacea, Lecanora carpinea en Ramalina fraxinea. Deze vier soorten zijn respectievelijk ingedeeld in de door De Wit (1976) gedefinieerde gevoeligheidsklassen B, D, F en H, waarbij klasse H de soorten omvat die het meest gevoelig zijn voor SO_2. Er werd aangenomen dat deze korstmossen oorspronkelijk in ieder uurhok voorkwamen. Om de vergelijking met hogere planten niet scheef te trekken zijn alleen die uurhokken in de vergelijking betrokken die voor de hogere planten voldoende geïnventariseerd waren. De verkregen dosis-effectcurves voor de vier korstmossen blijken zodanig ten opzichte van elkaar gesitueerd te zijn, als verwacht zou mogen worden op grond van de indeling in gevoeligheidsklassen. Ramalina fraxinea blijkt de allergevoeligste soort te zijn, met inbegrip van alle andere bestudeerde soorten. Sommige soorten hogere planten blijken evenwel een dosis-effect relatie te vertonen, die nauw aansluit bij die van de iets minder gevoelige korstmossen Lecanora carpinea en Ramalina farinacea. De resultaten van de dosis-effect curves samenvattend kan geconcludeerd worden dat er een tiental soorten zijn, waarbij een groot gedeelte van de variantie van het terugvindpercentage verklaard wordt door de klassenindeling van het SO_2-95-percentiel.

Soort	S50	HS	R	FRV*
Antennaria dioica	6.3	.77	.675	22.3
Lycopodium clavatum	6.2	.83	.723	21.4
Dicranum scoparium cfr.	6.1	1.24	.838	33.6
Arnica montana	5.5	1.15	.831	20.9
Diphasium tristachyum	5.9	.72	.622	24.0
Filago minima	5.1	.35	.717	11.2
Viola canina	2.9	.33	.556	9.1
Drosera rotundifolia	2.1	.34	.765	11.8
Nardus stricta	2.4	.42	.728	14.0
Polypodium vulgare	2.0	.40	.727	7.8

Tabel 8. Parameters van de dosis-effect relatie voor de invloed van het SO_2-95 percentiel op het terugvindpercentage van 10 soorten.

* FRV = grootste verschil in cumulatieve frequentie over klassen van SO_2-95 percentiel bij vergelijking van verbreiding voor en na 1950.

Daarnaast zijn er een aantal soorten die minder gevoelig blijken te zijn, of waar eerder getwijfeld zou kunnen worden of de correlatie tussen terugvindpercentage en SO_2-95-percentiel wel berust op een oorzakelijk verband.

Soort	S50	HS	R	Opmerking
Pinguicula vulgaris	6.9	1.71	.677	beheer
Genista tinctoria	5.6	.58	.623	***
Rhinanthus minor	5.0	.56	.718	ontwatering, bemesting
Empetrum nigrum	4.7	1.14	.755	noordelijk areaal
Orchis maculata ssp. elodes	4.7	.33	.535	***, vrij lage R
Pyrola minor	3.5	.73	.825	***
Ulex europaeus	3.3	.84	.673	atlantisch areaal
Sieglingia decumbens	1.5	.53	.782	onvolledige inventarisatie in Zuid-Nederland?
Carex pilulifera	-3.6	.47	.674	
Oxycoccus palustris	0.7	.32	.586	vrij lage R, veel nieuwe UH in Drente

*** correlatiecoëfficiënt tussen klassenindeling voor biotoop en SO_2-95-percentiel voor deze soorten $\geq$ 0.40, zodat beide verklarende factoren minder onafhankelijk zijn dan bij andere soorten.

Tabel 9. Parameters van de dosis-effectrelatie voor de invloed van het SO_2-95-percentiel op het terugvindpercentage. Bij de soorten genoemd in deze tabel is een oorzakelijk verband minder waarschijnlijk dan bij de soorten genoemd in tabel 8. Steeds moet bedacht worden dat de klassenindeling van het SO_2-95-percentiel slechts als indicator dient voor een heel complex van mogelijke luchtverontreinigingscomponenten.

Soort	aantal uurhokken			areaal	grootste verschil in cumulatieve frequentie			lineaire correlatiecoefficient terugvindpercentage met:		
	voor 1950	voor 1950 (*)	na 1950		met SO_2 & korst-mossen	met SO_2 95-perc.	effect biotoop	biotoop	SO_2 95-perc.	biotoop met SO_2 95 perc.
Aira caryophyllea	482	355	306	13479Z	5.0	4.8		.188	.042	.160
Aira praecox	603	500	465	13479Z	5.7	6.2		.524	.265	.168
Andromeda polifolia	154	142	154	379	11.5	11.5		.323	.524	.052
Antennaria dioica	292	227	72	13479Z	20.5	22.3	-2.6	.555	.443	.164
Arnica montana	182	158	109	379Z	15.0	20.9	-3.2	.295	.793	.114
Blechnum spicant	492	350	254	1379Z	7.6	6.0	+0.8	.007	.343	.209
Botrychium lunaria	80	57	63	13479Z	10.6	7.5	-0.2	.767	.284	.091
Calluna vulgaris	833	707	739	1379Z	0.5	0.5		-	-	-
Campanula rotundifolia	695	542	489	3479Z	1.5	3.6	-0.3	-.014	.248	.235
Carex pilulifera	452	393	480	1379Z	4.2	3.5		.326	.646	.176
Centunculus minimus	126	94	27	1379	25.8	32.2		.563	.310	.396
Cicendia filiformis	158	123	12	1379	29.4	34.2		.356	.250	.198
Convallaria majalis	116	195	330	3479Z	6.1	5.8		-.110	.134	.204
Corydalis claviculata	360	367	481	3479	-4.5	-6.6	-2.0	-.023	.478	.005
Corynephorus canescens	661	527	487	13479Z	0.7	3.5		.414	-.135	.291
Cuscuta epithymum	456	335	146	13479Z	7.7	-1.6	+0.7	.668	.012	.153
Deschampsia flexuosa	587	586	681	379Z	1.8	1.6		.041	-.207	.226
Dianthus deltoïdes	77	63	60	3479ZG	-7.2	-9.3		.331	-.004	-.097
Drosera intermedia	485	419	360	1379	-1.2	-4.1		.515	.067	.152
Drosera rotundifolia	587	440	338	1379	10.7	11.8		.588	.663	.156
Empetrum nigrum	203	178	165	137	8.2	7.0		.372	.658	.021
Erica tetralix	776	623	620	13479Z	3.0	1.8		.336	.292	.169
Eriophorum angustifolium	674	521	490	13479	6.0	7.5	+1.6	.438	.479	.119
Euphrasia stricta ssp.stricta	241	188	228	13479Z	12.4	11.5	+1.7	.389	.257	.096
Filago minima	472	328	123	13479	9.9	11.2	-1.9	.511	.522	.184
Galium hercynicum	469	416	423	13479Z	3.9	4.2		.126	.548	.133
Genista anglica	653	480	373	1379Z	6.7	7.3		.692	.429	.201
Genista pilosa	461	355	216	379Z	9.4	7.9		.615	.215	.228
Genista tinctoria	107	85	54	1379Z	14.4	21.4		.332	.587	.434
Gentiana pneumonanthe	503	419	364	1379	3.0	3.3		.292	-.005	.190
Gnaphalium luteo-album	116	80	103	1479Z	9.1	13.2		.521	.021	.158
Goodyera repens	26	23	24	13479	17.3	16.6	-10.4	.827	.671	.543
Hieracium auricula	177	114	27	379Z	5.2	20.6		.009	-.035	-.117
Hieracium umbellatum	689	614	627	13479Z	1.2	0.8	0.0	-.368	.024	.221
Huperzia selago	24	19	11	1379Z	22.7	39.9	-0.1	.330	.734	.224
Hypericum humifusum	421	347	317	3479Z	-13.3	-14.8		-.278	-.513	.023
Hypericum maculatum	530	408	439	3479Z	4.8	6.4	+1.8	-.513	.112	.055
Hypericum pulchrum	122	91	65	379Z	13.1	18.0		.177	.314	.277
Illecebrum verticillatum	414	324	120	379	-9.2	-11.4	-1.5	.373	-.143	.373
Jasione montana	776	592	535	13479Z	-2.4	-4.2	-0.6	-.079	-.289	.291
Juncus pygmaeus	34	22	13	1379	24.0	26.2		.353	.549	.286
Linum catharticum	368	204	130	13479Z	10.8	15.6	+5.8	.605	.175	.250
Lycopodium annotinum	8	12	15	1379	-8.3	-23.2		.890	.478	.580
Lycopodium clavatum	213	177	71	1379Z	23.9	-21.4	-0.6	.480	.396	.180
Lycopodium complanatum = Diphasium tristachyum	66	51	22	379	17.9	24.0	-5.4	.380	.535	.190
Lycopodium inundatum	350	278	107	1379	13.8	12.8	+1.0	.381	.310	.181
Maianthemum bifolium	305	310	351	3479Z	6.4	8.2	+1.8	-.317	.493	.112
Melampyrum pratense	480	390	354	379Z	2.6	5.8	+0.1	.089	.243	.212
Nardus stricta	631	460	347	1379Z	14.0	14.0		.417	.669	.158
Narthecium ossifragum	256	178	64	379	13.5	16.9		.311	.222	.093
Orchis maculata ssp.elodes	83	65	51	1379Z	26.3	32.2		.397	.467	.450
Ornithopus perpusillus	632	527	549	13479	-1.8	-2.0	+0.8	-.086	-.264	.207
Oxycoccus palustris	157	145	163	379	16.3	14.0	+0.2	.288	.584	.097
Pinguicula vulgaris	151	117	29	379	19.5	23.1	+0.6	.258	.511	.173
Polygala serpyllifolia	225	160	61	379Z	-16.8	-13.4	+1.8	.264	-.202	.294
Polygala vulgaris	398	292	185	13479Z	4.2	-6.1	-1.9	.477	.128	.194
Polypodium vulgare	834	578	430	13479Z	7.4	7.8	+1.4	.286	.725	.194
Potentilla argentea	287	115	111	479Z	3.4	2.8		.022	-.160	.199
Potentilla erecta	851	726	760	13479Z	1.4	0.7		.227	.291	.158
Pyrola minor	138	100	76	1379Z	20.8	23.3		.648	.716	.397
Radiola linoides	375	269	36	13479	24.6	35.3		.273	.225	.158
Rhinanthus minor	475	233	118	13479Z	27.3	23.8		.365	.635	.205
Rhynchospora alba	340	312	245	379	9.6	8.6	-0.2	.584	.216	.109
Rhynchospora fusca	312	269	178	379	-5.8	-6.1		.701	-.226	.114
Sagina nodosa	355	215	137	12346789	10.8	21.2		.554	.235	.217
Scleranthus perennis	211	141	75	13479Z	12.7	4.6		.170	.120	.224
Sedum sexangulare	157	81	69	GT	-3.8	18.6		-.474	.278	.215
Sieglingia decumbens	648	488	418	13479Z	9.4	8.6		.450	.703	.178
Teesdalia nudicaulis	634	455	367	13479Z	-1.8	-2.1		.289	.068	.212
Teucrium scorodonia	412	314	299	479Z	4.0	6.9		-.277	-.112	.195
Trientalis europaeus	35	35	42	137	-7.1	-6.7		.274	.228	.255
Ulex europeaus	136	101	55	13479Z	15.9	15.1		.369	.609	.251
Vaccinium myrtillus	496	417	419	379Z	2.9	4.5		.106	.358	
Vaccinium vitis-idaea	279	234	212	1379	4.2	2.8		.068	.404	.141
Viola canina	606	415	256	13478Z	10.3	9.1		.388	.463	.167

Tabel 10 . Overzicht van de bestudeerde soorten met aantal uurhokken voor en na 1950, areaal van de soort en maximale cumulatieve frequentieverschillen van de verdeling van het aantal uurhokken voor en na 1950 over luvo-klassen.
(*) = aantal uurhokken voor 1950 met correctie voor inventarisatieintensiteit voor en na 1950

II EFFECTEN VAN ZURE NEERSLAG OP DE H^+-IONENBALANS

Effecten van luchtverontreiniging op flora en fauna kunnen zeker voor zover dit effecten van zure neerslag betreft niet los worden gezien van de natuurlijke belasting met H^+-ionen in een ecosysteem. In het tweede deel van dit verslag zal daarom geprobeerd worden aan de hand van enig literatuuronderzoek de mate van H^+-belasting van ecosystemen als gevolg van luchtverontreiniging te kwantificeren en te scheiden van andere oorzaken. In hoofdstuk 4 worden daartoe de droge en natte depositie vanuit de atmosfeer besproken. In hoofdstuk 5 komen de processen aan de orde die, ook zonder dat er sprake is van zure neerslag, zorgen voor produktie of consumptie van H^+-ionen. In hoofdstuk 6 tenslotte worden enige meetresultaten vermeld, waarbij een schatting wordt gemaakt van de H^+-ionen belasting van ecosystemen, gescheiden naar de invloed van zure neerslag en overige processen betrokken bij fluxen van H^+-ionen.

4 INPUT VANUIT DE ATMOSFEER

De depositie vanuit de atmosfeer wordt meestal gescheiden in droge en natte depositie. De depositieprocessen lijken alleen voor fysici en meteorologen van belang, immers het maakt niet veel uit hoe stoffen in een ecosysteem terechtkomen. Als droge en natte deposities gemeten moeten worden treden er echter moeilijkheden op die het toch uitermate noodzakelijk maken om uit concentraties van stoffen boven de vegetaties, samen met eigenschappen van het depositieoppervlak, de depositie te kunnen berekenen.

4.1 Natte depositie

Bij de natte depositie kan onderscheid worden gemaakt in:

1 rainout: condensatiekernen kunnen bestaan uit luchtverontreinigingscomponenten. Na de condensatie kunnen gassen oplossen in regendruppels.

2 washout: onder het condensatieniveau kunnen verontreinigingscomponenten ingevangen worden in de vallende neerslag. Als gevolg van washout kunnen de ionenconcentraties bij het begin van een bui hoger zijn dan na langdurige regen (Asman & Slanina 1980, Richter & Granat 1978).

Het meten van de natte depositie en hierin aanwezige stoffen is relatief eenvoudig, voor zover het de bulkprecipitatie betreft, d.w.z. de hoeveelheid depositie zoals die gemeten wordt in een chemische neerslagmeter. De bulkprecipitation bestaat dus voor een gedeelte uit natte depositie en voor een ander deel uit droge depositie op de neerslagmeter. Een moeilijkheid is het verontreinigd raken van natte depositie door droge depositie. Daarom wordt steeds meer overgegaan op wet-only-samplers. In Nederland bestaat een meetnet voor de bulkprecipitation, bestaande uit regelmatig over het land verdeelde stations. Er worden metingen verricht aan de bulkprecipitation van H^+, Na^+, K^+, Ca^{++}, Mg^{++}, NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, PO_4^{3-}, F^- en Zn.

Er bestaan verschillende reeksen historische gegevens waaruit blijkt dat de pH van de neerslag in de laatste decennia is gedaald. In Nederland is de pH van de neerslag tot halverwege de jaren zestig gedaald. In De Bilt was de bulk precipitation van H^+ in 1967 1.7 $keq.ha^{-1}$, om in de beginjaren '70 te dalen tot ongeveer 0.5 $keq.ha^{-1}.jaar^{-1}$ (Vermeulen 1980).

Als bij historische gegevens wel de concentraties van kationen en anionen zijn gemeten, maar niet de pH, kan deze op de volgende manier berekend worden uit de kationen-anionen-balans (Stensland 1980):
netto-ionen wordt gedefinieerd als:
netto-ionen = $(SO_4^{2-}) + (NO_3^-) + (Cl^-) - (Ca^{2+}) - (NH_4^+) - (Na^+) - (K^+)$.
Voor de kationen-anionen-balans krijgen we dan:
$(H^+) - (HCO_3^-)$ = netto ionen (1)
Als vervolgens wordt verondersteld dat de pH van de neerslag in evenwicht is met de partiële CO_2-druk in de atmosfeer resulteert:
$(HCO_3^-) = K_h K_1 P_{co2}/(H^+)$ (2)
Na substitutie van vgl. (2) in vgl.(1) krijgen we bij gebruik van ueq/l als concentratie-eenheid:
$pH = 6 - {}^{10}\log \left\{ \left\{ \text{netto ionen} + \left[(\text{netto ionen})^2 + 4\, K_h K_1 P_{co2}) \right]^{0.5} \right\} /2 \right\}$
Granat (1972) ging uit van de veronderstelling dat Na^+ en Cl^- volledig afkomstig zijn uit zeewater en geen bijdragen leveren aan de uitdrukking voor de netto-ionen. SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+} en K^+ werden vervolgens met Na^+ als referentie gecorrigeerd voor de bijdrage van seaspray, zodat we krijgen:
netto-ionen = exc SO_4^{2-} + NO_3^- - exc Ca^{2+} - exc Mg^{2+} - exc K^+ - NH_4^+ ,
waarbij het prefix exc betrekking heeft op voor seaspray (met Na^+ als referentie) gecorrigeerde concentraties. Cogbill en Likens (1974) namen ook Na^+ in de vergelijking op en er werd gecorrigeerd m.b.v. Cl^- als referentie, dus: netto-ionen = exc SO_4^{2-} + NO_3^- - exc Ca^{2+} - exc Mg^{2+} - exc K^+ - exc Na^+ - NH_4^+. Bij al deze vergelijkingen is het aandeel van organische anionen in de kationen-anionen-balans niet meegerekend, terwijl OH^- en CO_3^{2-} verwaarloosd kunnen worden. Bij een pH lager dan 5 kan ook nog de bicarbonaat-concentratie verwaarloosd worden. De hoeveelheden exc Mg^{2+}, exc K^+ en exc Na^+ zijn meestal klein. Er zal daarom een sterke correlatie zijn te verwachten tussen (H^+) en exc SO_4^{2-} + NO_3^- - NH_4^+, tenzij belangrijke hoeveelheden exc Ca^{2+} aanwezig zijn, b.v. in de buurt van cementfabrieken. De NH_4^+ input kan als potentieel zuur worden beschouwd, omdat N transformaties op zullen treden en N uiteindelijk het systeem meestal zal verlaten in een meer geoxideerde vorm dan NH_4^+. Hierbij worden H^+-ionen geproduceerd. Asman e.a. (1982) hebben de neerslag te Den Helder vergeleken tijdens maritieme vs. continentale aanvoertrajecten. Het blijkt dat de H^+-concentratie niet veel verschilt, maar wel de NH_4^+-concentratie.

Tabel 11.

Concentratie van H^+ en NH_4^+ in de neerslag te Den Helder tijdens continentale en maritieme aanvoertrajecten (Asman e.a. 1982).

	continentaal	maritiem
H^+	73	60
NH_4^+	128	34
H^+ na nitrificatie van NH_4^+	329	128 ueq/liter

Ook als de samenstelling van de neerslag van een kuststation en een station in het binnenland wordt vergeleken (gegevens KNMI/RIV, 1981 over de periode 1978-1980), komt de gedeeltelijke neutralisatie van de neerslag door NH_3 tot uiting.

Tabel 12.

Ionenconcentraties in regenwater van een kuststation en een meer continentaal station.

	concentratie in ueq/liter	
	Deelen	de Kooy
H^+	57	67
NH_4^+	117	63
Cl^-	78	325
SO_4^{2-}	74	69
$exc_{Cl}SO_4^{2-}$	66	36
neerslag mm	802	776
H^+ na nitrificatie van NH_4^+	291	193

De input van H^+ (na nitrificatie van NH_4^+ tot NO_3^-) bedraagt voor Deelen dan 2.3 $keq.ha^{-1}.\ jaar^{-1}$ en voor De Kooy 1.5 $keq.ha^{-1}.\ jaar^{-1}$. Dit is alleen de input via de bulk precipitation. Daarnaast draagt de droge depositie aanzienlijk bij tot de totale depositie. Hiertoe als voorbeeld gegevens van het RIN voor bulk precipitation, throughfall en stemflow gedurende 1981 onder dennenbos op de Kampina (flux in $keq.ha^{-1}.a^{-1}$).

Tabel 13.

Flux van H^+ en NH_4^+ bij dennenbos op de Kampina in 1981.

	bulk precipitation	throughfall	stemflow
H^+	0.43	0.32	0.03
NH_4^+	0.68	3.28	0.16
H^+ na nitrificatie van NH_4^+	1.79	6.88	0.35

De actuele plus potentiële input van H^+ in de throughfall en stemflow bedraagt dus 7.23 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$, in de bulk precipitation is dit 1.79 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$ Ruwweg kan gesteld worden dat in dit geval de actuele plus potentiële zuurinput voor 1/3 deel afkomstig is uit de bulk precipitation en voor 2/3 deel uit de droge depositie, hoewel het verschil tussen bulk precipitation en throughfall & stemflow natuurlijk niet zonder meer toegeschreven mag worden aan droge depositie.

4.2 Droge depositie

Hieronder wordt verstaan de depositie van stoffen zonder dat er sprake is van neerslag in de vorm van regen, hagel of sneeuw. Als de neerslagdeeltjes zeer klein zijn, zoals het geval is bij dauw en mist, kunnen de depositiesnelheden van de neerslag en verontreinigingscomponenten veel dichter bij elkaar komen te liggen. De hoeveelheid neerslag is in dit geval klein. Er is dan eigenlijk ook geen scherp onderscheid te maken tussen droge en natte depositie, maar in de praktijk werkt het onderscheid goed, omdat de meeste neerslag bestaat uit t.o.v. verontreinigingscomponenten grote deeltjes met een hoge depositiesnelheid. Veelal wordt de depositie van aërosolen dan ook tot de droge depositie gerekend, omdat de depositiesnelheid in dit geval in dezelfde orde van grootte ligt als die van de verontreinigingscomponenten.
Het meten van de droge depositie is verre van eenvoudig. Juist daarom is theoretische en empirische kennis van droge depositie zo belangrijk. Een groot deel van de droge depositie is zowel afhankelijk van eigenschappen van het receptoroppervlak (droog, nat, openingstoestand huidmondjes) als van de depositiestof (oplosbaarheid in water, deeltjesgrootte) als ook van de aerodynamische eigenschappen van het receptoroppervlak. De depositie op een vegetatieoppervlak zal

dan ook niet gelijk zijn aan de bulkprecipitation (= droge en natte depositie in een chemische regenmeter). Overzichten over droge depositieprocessen zijn gegeven door Davies & Nicholson (1982), Marggrander & Flothmann (1982) en MacMahon & Denison (1979). In het overzichtsartikel van Hosker e.a. (1982) wordt vooral de rol die de vegetatie speelt bij depositie processen benadrukt. In de stmosfeer komen allerlei stoffen voor, waarvan de deeltjesgrootte uiteenloopt van molekulen tot die van vulkanische bommen. De depositiesnelheid is zeer sterk afhankelijk van de deeltjesgrootte, waarbij voor verschillende grootte-klassen verschillende fysische en chemische processen van belang zijn; voor de grotere deeltjes alleen zwaartekracht en hun kinetische energie, voor kleinere deeltjes ook andere processen, zoals Brownse beweging en phoretische effecten. Als tegelijkertijd met de depositie de concentratie boven het receptoroppervlak wordt gemeten, kan de depositiesnelheid worden berekend, immers vgl. Darcy geldt: flux = $\frac{\text{concentratie x afstand}}{\text{tijd}}$,

ofwel flux = concentratie x Vg, waarbij de depositiesnelheid Vg wordt gedefinieerd als afstand/ tijd ($cm.sec^{-1}$). De depositiesnelheid van gasvormig SO_2 ligt in de orde van grootte van 0.5 $cm.sec^{-1}$, maar is van vele factoren afhankelijk. Aerosolen van 0.1 tot 1 um blijken een depositiesnelheid te hebben van slechts 10^{-2} tot 10^{-1} $cm.sec^{-1}$ (Chamberlain 1975a) Hygroscopische deeltjes, zoals ammoniumsulfaat kunnen ook bij een relatieve luchtvochtigheid beneden 100% aangroeien, en een diameter bereiken van 10 um, een deeltjesgrootte karakteristiek voor mist, en dan kan de depositiesnelheid boven kort gras oplopen tot meer dan 2 $cm.sec^{-1}$ (Chamberlain 1975b). Huser e.a. (1978) geven een overzicht van depositiesnelheden voor SO_2. Boven gras van 10 cm hoogte lopen de depositiesnelheden uiteen van 0.1-0.8 $cm.sec^{-1}$, boven landbouwgewassen van ongeveer 1 m hoog van 0.2-1.5 $cm.sec^{-1}$ en boven bossen ($\pm$ 10 m hoog) van 0.2-2.0 $cm.sec^{-1}$.

Speciaal als de bladeren nat zijn, en het water een pH heeft hoger dan 4, loopt de depositiesnelheid op tot boven de 1.0 $cm.sec^{-1}$. Een SO_2-concentratie van 10 ug/m^3 met een depositiesnelheid van 0.7 $cm.sec^{-1}$ komt overeen met een depositie van 0.7 $keq.ha^{-1}$. In 1974 bedroeg de SO_2 emissie, omgerekend naar H^+-ionen aequivalenten $\pm$ 4 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$, in Duitsland $\pm$ 5, en in Scandinavië minder dan 0.5 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$. In 1968 was de SO_2-emissie in Nederland ongeveer 10 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$. Een overzicht van micrometeorologische methoden om de

droge depositie te bepalen is gegeven door Unsworth (1980). Hierbij kan onderscheid worden gemaakt in:

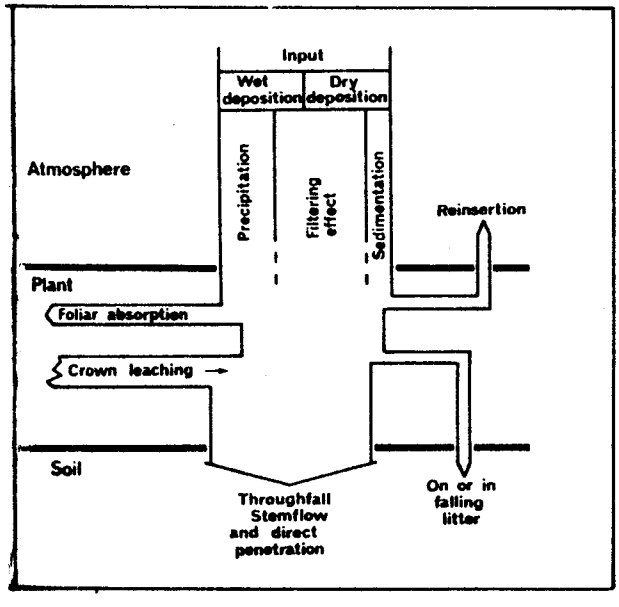
a. aërodynamische methoden; meting van windsnelheid, temperatuur en concentratie gradiënten boven het receptoroppervlak.
b. energie balans; meting van concentratiegradiënten, temperatuur, luchtvochtigheid en straling. Alleen bruikbaar bij voldoende straling. Door Denmead e.a. (1974) gebruikt om de NH_3-flux uit weiland te meten.
e. eddy correlatiemethoden; meting van concentraties en verticale snelheid van turbulente luchtbeweging.

Ook dan de droge depositie gemeten worden met tracers (Garland & Branson 1977) en via experimenten met expositiekamers. Een nadeel van genoemde methoden is dat ze veelal slechts resultaten geven over een korte tijd of een kleine oppervlakte, veel instrumentatie vergen en duur zijn. Vooral voor fundamenteel onderzoek en het verbeteren van inzichten in de theoretische achtergronden van de processen die optreden bij droge deposities zijn deze methoden van belang.

Nadat depositie op de vegetatie heeft plaatsgevonden, treedt herverdeling op. Omdat de directe depositie op de bodem gering is als deze begroeid is, kan de depositie dan ook gemeten worden door fluxen te bepalen tussen verschillende componenten van een ecosysteem. Er zijn dan wel verscheidene optel- en aftreksommetjes nodig om de depositie te bepalen en hierin schuilen bij deze methoden de moeilijkheden. Een schematische overzicht van de routes die de depositie kan volgen, wordt gegeven in figuur 10.

Figuur 10.

Routes gevolgd door droge en natte depositie (naar Miller & Miller 1980).



Mogelijkheden voor het meten van droge depositie, waarvan er tot nu toe twee genoemd zijn, vormen:

1 micrometeorologische methoden;
2 meten van fluxen op verschillende horizontale en verticale posities in een ecosysteem, b.v. natte depositie boven de vegetatie, throughfall en stemflow, input-output-balans van de strooisellaag en op verschillende dieptes in de minerale bodem;
3 metingen aan een kunstmatig receptoroppervlak en de hier gemeten depositie vergelijken met de depositie op een natuurlijk oppervlak bij verschillende concentraties in de lucht (zie b.v. Nihlgärd, 1970);
4 opstellen van input-output-balansen bij lysimeters;
5 input-output-balansen op de schaal van meer of minder grote stroomgebieden
6 combinaties van de eerder genoemde methoden.

Bij methode 2 bestaat het gevaar dat de gemeten fluxen op verschillende punten in het ecosysteem ten onrechte als input beschouwd worden, terwijl ze daarentegen als recycling binnen het ecosysteem opgevat moeten worden, zoals de throughfall die voor een gedeelte kan bestaan uit crown leaching, of de input vlak boven de vegetatie die voor een gedeelte afkomstig kan zijn van heremissies. Throughfall verminderd met crown leaching en bulk precipitation is niet gelijk aan de droge depositie; een gedeelte kan irreversibel geadsorbeerd of opgenomen worden en pas in de bodem terechtkomen met het strooisel of zelfs pas bij het afsterven van wortels als er veel translocatie optreedt. Voor bossen is de troughfall en stemflow nog vrij eenvoudig te meten, maar interpretatie naar echte input in het systeem is een andere zaak. Hoe echter throughfall en stemflow te meten onder een heidevegetatie (zie b.v.pogingen daartoe door Matzner 1980) of onder een grazige vegetatie?

4.3 Problemen bij het scheiden van depositie (=input) en crown leaching (= recycling binnen het systeem)

Aan het probleem de fluxen via crown leaching en foliar absorption (zie figuur 10) te scheiden van de input wordt in de literatuur veel aandacht besteed, maar erg bevredigende oplossingen zijn nog niet gevonden. Wel komt uit de literatuur naar voren dat vooral K (en ook Mn) onderhevig is aan crown leaching. Dat crown leaching en foliar absorption afhankelijk kunnen zijn van de mogelijkheden tot opname uit de bodem, wordt aangetoond door interessante gegevens van Miller e.a. (1976). Hierbij werd Pinus nigra var. maritima

bemest met 0(N0), 150 (N1) en 450 (N3) kg $N.ha^{-1}.\ a^{-1}$. De bulk precipitation-, throughfall- en stemflow- concentraties (meq/l) als gewogen gemiddelden over een periode van twee jaar zijn aangegeven in tabel 14.

Tabel 14. Bulk precipitation, throughfall en stemflow bij verschillende N-bemesting. Gegevens naar Miller e.a. (1976).

		H^+	NH_4^+
bulk precipitation		.014	.017
throughfall	N0	.034	.014
	N1	.012	.021
	N3	.012	.026
stemflow	N0	.089	.011
	N1	.095	.012
	N3	.099	.020

Het proces dat hieraan gedeeltelijk ten grondslag ligt kan zijn opname van NH_4^+ -ionen door het blad via uitwisseling tegen H^+-ionen bij onvoldoende N, en juist relatief meer crown leaching van NH_4^+ tegen opname van H^+ bij overmatige stikstofbemesting.

Ulrich e.a. (1979) schatten de droge depositie door het verschil in throughfall & stemflow met de bulk precipitation in het winterhalfjaar te bepalen, omdat dan volgens hen de crown leaching verwaarloosbaar klein is, en vervolgens voor het zomerhalfjaar aan te nemen dat de droge depositie aan dezelfde mechanismen is onderworpen. Dat dit niet voor de hand ligt is duidelijk, omdat het receptoroppervlak in de zomer geheel andere eigenschappen heeft dan na de bladval in de herfst. Door ionen te nemen die vrijwel niet deelnemen aan het metabolisme van planten, zoals Cl, kan toch een indruk worden verkregen van het aandeel van de droge depositie aan de totale depositie. Zelfs als vervolgens ook nog de concentraties van alle andere componenten in de lucht bekend zijn, kan de droge depositie van de andere elementen niet worden bepaald, omdat de depositiesnelheid verschillend zal zijn. Als de elementen in hetzelfde aërosol aanwezig zijn is deze benadering wellicht wel goed bruikbaar. Vaak is een element echter in meer dan één vorm aanwezig, bv. zwavel in gasvormig SO_2 en in $(NH_4)_2SO_4$ aërosol.

Uit de samenstelling van de verontreinigde lucht en de droge depositie van Cl kan dan ook niet de droge depositie van andere elementen berekend worden, omdat hierbij een verschillende depositiesnelheid kan optreden. Helemaal onverantwoord is het, de depositie van Mg te berekenen uit de depositie van Na en de verhouding tussen Na en Mg in zeewater, zoals wel is gedaan bij een aantal studies van kleine stroomgebieden in Noorwegen.

Om een indruk te krijgen van de belangrijkheid van droge t.o.v. natte depositie kan men in eerste instantie eens kijken naar de verhouding tussen de depositie in bulk precipitation in vergelijking tot die in throughfall en stemflow. Enige gegevens, ontleend aan Miller & Miller (1980) worden gegeven in tabel 15.

Tabel 15. Verhouding tussen depositie via throughfall & stemflow en bulk precipitation onder Picea sitchensis op vier lokaties in Schotland.

	Kilmichael	Leanachan	Strathyre	Fetteresso
Na	1.2	1.5	1.4	1.8
K	7.6	10.2	6.8	15.9
Ca	2.5	2.4	3.4	3.0
Mg	1.8	2.1	2.2	1.8
S	1.5	1.8	1.7	2.0
P	2.4	11.6	6.3	9.9
Total N	1.3	1.2	1.6	2.1

Vooral de hoge verhoudingen voor K vallen op en daarnaast op sommige lokaties ook de hoge verhoudinggn voor P. Voor K wordt algemeen gedacht aan een belangrijke bijdrage van crown leaching. Bij P bestaat een groot gevaar dat de aanwezige fauna monsters verontreinigt. Uitwerpselen van vogels vallen direct op, omdat dan onwaarschijnlijk hoge P concentraties gemeten worden, maar wat is de invloed van bv. insekten?
Een andere manier om een induk te krijgen of crown leaching een belangrijke bijdrage zou kunnen leveren aan de throughfall & stemflow is het bepalen van de zgn. leachability index, de verhouding tussen throughfall & stemflow en de hoeveelheid van een element in de standing crop van de bladeren (zie tabel 16).

Tabel 16. Leachability indices in een loofbos en een naaldbos.
(1) Eaton e.a. (1973) voor loofbos, Hubbard Brook Exp. Forest
(2) Olson e.a. (1981) voor sparrenopstand, New Hampshire

	(1)	(2)
Ca^{++}	0.30	0.12
Mg^{++}	0.50	0.19
K^{+}	0.90	0.12
Na^{+}	5.61	1.32
N	0.13	0.004
P	0.11	0.04

Opvallend is dat N en P een zeer lage leachability index vertonen. Dit zou op een relatief geringe depositie vanuit de atmosfeer kunnen duiden (P), maar het is ook zeer waarschijnlijk dat deze elementen effectief door de vegetatie geabsorbeerd worden en blijven (N). De term leachability index is trouwens erg misleidend, want het hangt in hoge mate van de depositie (droog en nat) af welk getal hieruit te voorschijn komt. De leachabilituy index is dan eigenlijk ook alleen maar bruikbaar als de depositie zeer gering is. Beter wordt het als de throughfall & stemflow flux eerst verminderd wordt met de flux via de bulk precipitation en dan te delen door de standing crop van de bladeren. Alleen de droge depositie is dan nog medebepalend voor de uitkomsten, terwijl eigenlijk alleen de crown leaching dit zou moeten zijn. Ulrich (1981) noemt het verschil tussen throughfall & stemflow en bulkprecipitation 'Kronendachdifferenz' en deelt deze grootheid door de standing crop van de bladeren om een indruk te krijgen of crown leaching belangrijk zou kunnen zijn. Onder een beukenbestand vindt Ulrich voor de verhouding tussen 'Kronendachdifferenz' en standing crop (bladeren) vooral voor Na en S een hoge waarde. Bij deze elementen ligt het dan voor de hand dat er veel droge depositie en/of crown leaching optreedt. De gevolgde methode is niet geschikt om droge depositie van crown leaching te scheiden. Als de hoeveelheid aan elementen in de standing crop niet bekend is geeft de verhouding tussen 'Kronendachdifferenz' en litterfall een aardige indruk van de relatieve belangrijkheid van droge depositie en/of crown leaching.

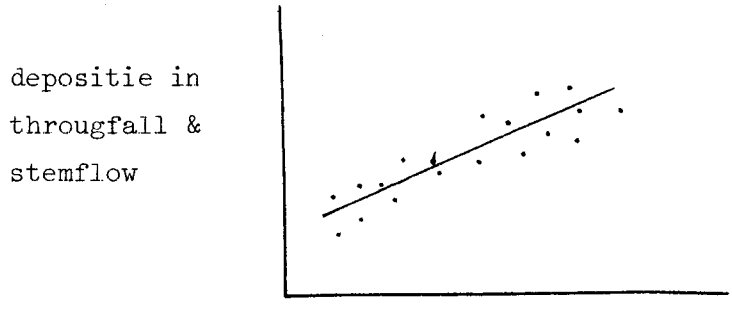
Voor de Hubbard Brook gegevens (Likens e.a. 1977) krijgen we op deze manier de in tabel 17 gepresenteerde gegevens.

Tabel 17. Kronendachdifferenz (3) in verhouding tot litterfall

	Ca	Mg	Na	K	N	S	P	Cl $kg.ha^{-1}.a^{-1}$
(1) throughfall & stemflow	6.7	2.0	0.3	30.1	9.3	21.0	0.7	4.4
(2) bulk precipitation	2.2	0.6	1.6	0.9	6.5	12.7	0.04	6.2
(3) = (1) - (2)	4.5	1.4	-1.3?	29.2	2.8	8.3	0.66	-1.8?
(4) = litterfall	40.7	5.9	0.1	18.3	54.2	5.8	4.0	*
(5) = (3)/(4)	0.11	0.24	?	1.60	0.05	1.42	0.16	?

In dit geval zien we voor K en S een hoge verhouding verschijnen. Voor K lijkt wederom crown leaching van belang te kunnen zijn, voor S vooral droge depositie. Hierbij moet wel bedacht worden dat er translokatie kan plaatsvinden, voordat litterfall optreedt, zodat maar een gedeelte van de elementen die in de bladeren aanwezig geweest kunnen zijn met de litterfall naar beneden komt.
In de literatuur vindt men vele pogingen om het 'Kronendachdifferenz' te scheiden in een deel dat toegeschreven kan worden aan droge depositie (echte input in het systeem) en een ander deel toe te schrijven aan crown leaching (recycling binnen het systeem); zie o.a. Nicholson e.a. (1980). Voor K en Mn wordt over het algemeen een belangrijke bijdrage van crown leaching aan de throughfall & stemflow verondersteld, in mindere mate geldt dit ook voor Ca en Mg. Voor Na bestaan uiteenlopende meningen over de vraag of een aanzienlijk deel van de opgenomen hoeveelheid door de bladeren wordt afgescheiden. De absolute hoeveelheden in de throughfall zijn voor Na vergeleken met bv. K nooit erg groot. Likens e.a. (1977) vinden trouwens voor Na dat de hoeveelheid throughfall & stemflow kleiner is dan de bulk precipitation en ook voor Cl wordt dit gevonden. Dit is wel erg vreemd, omdat dit zou inhouden dat Na en Cl door de bovengrondse biomassa worden geabsorbeerd uit de neerslag.
Voor N is opname door de bladeren aangetoond. De input in de bulk precipitation bestaat voornamelijk uit anorganische stikstof (ruwweg 90%), maar in de throughfall & stemflow kan een belangrijk deel (10-40%) in organische vorm aanwezig

zijn. Voor een groot gedeelte zal dit waarschijnlijk N zijn die eerder uit de bodem werd opgenomen, maar een gedeelte kan ook afkomstig zijn uit door de bladeren opgenomen NO_3^- en NH_4^+, of door de fyllosfeer opgenomen NO_3^- en NH_4^+ (of N_2 voorzover stikstofbindende micro-organismen in de fyllosfeerflora aanwezig zijn). Voor het meten van zure neerslag is vooral de absorptie/desorptie van H^+, NH_4^+ en NO_3^- door de bovengrondse biomassa van belang.
Bij het scheiden van bulk precipitation enerzijds en het gezamenlijk effect van bladopname, crown leaching en droge depositie anderzijds hebben sommige auteurs (zie o.a. Lakhani & Miller 1980) de veronderstelling toegepast dat in onderstaande figuur de droge depositie is af te leiden uit het intercept van de regressielijn met de Y-as, als tenminste opname en afgifte van ionen door de bovengrondse biomassa te verwaarlozen zijn. Dat dit niet juist behoeft te zijn is uiteengezet door Van Dobben (1982).



R = hoeveelheid neerslag

Voor ieder van de processen bulk precipitation, crown leaching en droge depositie kan nl. een verband gepostuleerd worden van de vorm $D_p = c + bR$ met D_p = depositie a.g.v. proces (nat, droog, crown leaching).
c = constante
b = hellingshoek regressielijn
R = hoeveelheid neerslag
Als op de X-as niet de hoeveelheid neerslag, maar de hoeveelheid depositie van een element via bulk precipitation wordt uitgezet, blijft nog het probleem om het aandeel in de throughfall & stemflow van de droge depositie te scheiden van opname en afgifte door de bovengrondse biomassa.
Als jaarlijkse voorraadveranderingen van een element in de biomassa bekend zijn en tevens de export met het drainwater wordt gemeten in lysimeters zou, afgezien van gasvormige verliezen, de voorraadverandering in de bodem een sleutel kunnen zijn om de totale depositie te bepalen. Dan blijkt echter dat

de voorraadverandering zeer klein is t.o.v. de voorraad zelf, zodat de verandering niet nauwkeurig is te bepalen, tenzij met meetperioden van tientallen jaren wordt gerekend. Een oplossing hiervoor zou kunnen zijn de vegetatie te laten groeien op een substraat dat vrijwel geen elementen bevat waarnaar studie wordt verricht. Dit substraat zou zuiver kwartszand of een kunststof kunnen zijn, waarin een voedingsoplossing aanwezig is, waarvan men de samenstelling kan bepalen.

5 PRODUKTIE EN CONSUMPTIE VAN H^+-IONEN EN HIERMEE SAMENHANGENDE PROCESSEN

5.1 Algemene principes

In ieder ecosysteem vindt uitwisseling plaats van energie en materie met de omgeving. Bij een H^+-ionenbalans moet niet alleen rekening worden gehouden met input en output van H^+-ionen, maar binnen het beschouwde systeem kan ook produktie plaatsvinden van H^+-ionen, die afkomstig zijn van chemische verbindingen (zuren) die zich al in het systeem bevinden. Evenzo is er interne consumptie in de vorm van reacties waarbij H^+-ionen worden vastgelegd door basen. Als het systeem in dynamisch evenwicht is, zal de pH niet veranderen; deze is vastgelegd door evenwichten met proton-acceptors (basen) en proton-donors (zuren). De hoeveelheid proton-acceptors en- donors in het systeem, samen met de mate waarin deze basen en zuren de neiging hebben om protonen af te staan c.q. te binden, beïnvloedt de proton-aktiviteit. De evenwichtsconstante van de reactie $HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$ is een maat voor de sterkte van het zuur HA:

$$K_{HA} = \frac{(H_3O^+)\ (A^-)}{(HA)}$$

$$pH = pK_{HA} = \log \frac{(A^-)}{(HA)}$$

Door Van Breemen & Mulder (1983) wordt de protonen-neutralisatiecapaciteit van een systeem gedefinieerd. De PNC is hierbij de hoeveelheid protonen, in combinatie met de conjugate base van een sterk zuur, die nodig is om een systeem in evenwicht te brengen met een referentie pH. Voor deze referentie pH is pH=3 gekozen.Bij het bestuderen van de effecten op de PNC van veranderingen in redoxpotentiaal is het niet zinvol de PNC ook te definieren t.o.v. een standaard oxidatie-reductietoestand. Voor het bestuderen van de effecten van zure neerslag op de PNC van bodems is dit juist wel zinvol, omdat zure neerslag de redoxpotentiaal nauwelijks zal beïnvloeden. Alle verbindingen kunnen dan worden beschouwd t.o.v. een standaard oxidatie-reductievorm. De PNC van een systeem wordt hier in dit geval gedefinieerd t.o.v. de volgende oxidatie-reductietoestanden: N^{5+}; P^{5+}; S^{6+}; C^{4+}; Fe^{3+}; Mn^{4+}. Omdat de PNC van de meeste bodems zo geweldig groot is t.o.v. jaarlijkse veranderingen in PNC is het in een tijdsbestek van enkele jaren meestal niet mogelijk voorraadveranderingen in PNC nauwkeurig te meten. Veranderingen

in PNC kunnen echter wel gemeten worden door van PNC-beïnvloedende processen de input en output te meten. Hierbij moet nagegaan worden welke verbindingen bij in- en output de PNC beïnvloeden en de grenzen van het systeem moeten duidelijk vastgelegd worden.
Beschouwde systemen kunnen b.v. zijn de bovengrondse vegetatie, de A_0-horizon van een bodem, biomassa + bodem tot de permanent met grondwater verzadigde zone, of een geheel stroomgebied met de daarin aanwezige biogeocoenosen. Bij het bestuderen van de beïnvloeding van de PNC van een systeem door zure neerslag zal de begrenzing van het systeem van grote invloed zijn. Als de grenzen van het systeem op een verstandige manier zijn vastgelegd is het verder van belang input en output van het systeem te meten. Dit kan grote moeilijkheden opleveren, vooral wat betreft de input en output van en naar de atmosfeer. Als resultaat van dergelijke inspanningen kunnen de veranderingen van PNC onder meer of minder natuurlijke omstandigheden en onder omstandigheden met zure neerslag met elkaar worden vergeleken. Vervolgens kan dan als logische voortzetting van het onderzoek aandacht worden besteed aan consequenties van veranderingen van PNC van een systeem.
De verbindingen die bij input of output veranderingen teweegbrengen in de PNC van een systeem zijn gegeven in tabel 18.

(1) input van protonen
(2) input van gassen die met water sterke zuren vormen ($pK<3$)
(3) input van verbindingen die bij overgang naar hun standaard-oxidatie-reductietoestand meer H^+-ionen dan elektronen produceren.
(4) output van conjugate basen van zwakke zuren ($pK>3$)
(5) output van metaal kationen geassocieerd met organische stof

Tabel 18. De belangrijkste processen die de protonenneutralisatiecapaciteit van een systeem verlagen. Verhoging van PNC treedt op door output (input) i.p.v. input (output) van genoemde verbindingen.

Als toelichting bij tabel 18 het volgende. Basen die bij hoge pH voorkomen, zullen naarmate de pH daalt steeds meer overgaan in zuren, door protonen op te nemen. Dit zal plaats vinden in volgorde van hoge naar lage pK-waarden van de zuren die gevormd worden. De PNC van een (open) systeem

Tabel 19. Voorbeelden van processen met hun invloed op de protonen neutralisatie capaciteit van een systeem.

A^- = Conjugate base van zwak zuur (pK > 3)

AA^- = Conjugate base van sterk zuur (pK < 3)

De PNC is gedefinieerd t.o.v. een standaardredoxpotentieel en t.o.v. pH = 3.

input	beschouwde systeem	output	verandering van PNC	
CO_2 +	$H_2O \rightarrow CH_2O$	+ O_2	0	1
O_2 +	$CH_2O \rightarrow H^+$ $MA \rightarrow A^-$	+ HCO_3^- + M^+	-1	2
SO_3 +	$H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$		-2	3
	$SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow$	$2O_2 + H_2S$	+2	4
$9O_2$ +	$4FeS + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)3 + 4SO_4^{2-} + 8H^+$		0	5
$2O_2$ +	$NH_4^+ \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$ $A^- \rightarrow A^-$		0	6
$\frac{1}{2}N_2$ +	$\frac{1}{2}H_2O + R.OH \rightarrow R.NH_2$	+ $\frac{3}{4}O_2$	-1	7
NH_4^+ + AA^-	$R.OH \rightarrow R.NH_2 + H^+$ $\rightarrow AA^-$	+ H_2O	-2	8
NH_3 +	$H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$		-1	9
	$M^+ + R^O_{O}H \rightarrow H^+$ $A^- \rightarrow A^-$	+ $R^O_{O}M$	-1	10
$H^+ + AA^-$ +	$MA \rightarrow$	$M^{2+} + HA^- + AA^-$	-2	11
	$\frac{n}{2}M^{2}_{n}O + nH^+ \rightarrow \frac{n}{2}H_2O$ $nAA^- \rightarrow$	+ M^{n+} nAA^-	-n	12
	$NH_4^+ + R^O_{O}H \rightarrow H^+ + H_2O$	+ $R.NH_2$	+1	13

wordt verlaagd als conjugate basen van zwakke zuren (pK>3) er uit verdwijnen en verhoogd als zulke verbindingen worden toegevoegd. In een gesloten systeem heeft het meer of minder gedissocieerd zijn van zwakke zuren (pK>3) uiteraard geen invloed op de PNC. De input van een zwak zuur zoals H_2CO_3, komt overeen met de input van een proton plus de conjugate basen van een zwak zuur, waarbij het gezamelijke effect op de PNC nul is. Humus, strooisel en biomassa kunnen worden beschouwd als zwak zuur (de CHO component) plus gereduceerde N- en S- verbindingen, plus de met organische stof geassocieerde metaalkationen, waarvoor geldt dat output de PNC verlaagt. Slechts enkele organische zuren, zoals oxaalzuur, hebben een pK_{HA} kleiner dan 3.
Lindsay & Sadiq (1980) hebben er nog eens nadrukkelijk op gewezen dat de pH en de redoxpotentiaal van een systeem met water onderling afhankelijk zijn:

$$H_2O + e^- \rightleftarrows \tfrac{1}{2} H_2 + OH^-$$
$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$
$$\overline{H^+ + e^- \rightleftarrows \tfrac{1}{2} H_2 \qquad pe + pH = -\tfrac{1}{2} \log H_2}$$

$$H^+ + e^- + \tfrac{1}{4}O_2 \rightleftarrows \tfrac{1}{2}H_2O \qquad pe + pH = \text{constante} + \tfrac{1}{4}\log O_2$$

Als een verbinding die zich niet in de standaard-oxidatiereductietoestand bevindt het systeem binnenkomt (of dit verlaat), heeft dit consequenties die worden toegelicht met onderstaande voorbeelden:

input	beschouwde systeem	output	
$4Fe^{2+}$	$\rightarrow 4Fe^{3+} + 4e^-$		1a
O_2 +	$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2\ H_2O$		1b
$4Fe^{2+} + O_2$ +	$4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2\ H_2O$		1SOm
NH_4^+ +	$3H_2O \rightarrow 10H^+ + NO_3^- + 8e^-$		2a
$2O_2$ +	$8H^+ + 8e^- \rightarrow 4H_2O$		2b
$NH_4^+ + 2O_2$	$\rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$		2SOm
CO_2 +	$H_2O \rightarrow CH_2O$ +	O_2	3a
	$CH_2O + H_2O \rightarrow 4e^- + 4H^+$ +	CO_2	3b
	$4Fe^{3+} + 4e^- \rightarrow 4Fe^{2+}$		3c
	$4Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{2+} + 4H^+$ +	O_2	3SOm

Bij reaktie 1a wordt Fe^{2+} geoxydeerd, bij reaktie 2a betreft dit NH_4^+.
In beide gevallen worden er elektronen geproduceerd, maar alle verbindingen in het beschouwde systeem worden verondersteld in hun standaard-oxidatie-reductie-toestand te verkeren. Omdat geen verandering in redox-potentiaal wordt verondersteld, moeten de gevormde elektronen geconsumeerd worden door reaktie 1 b resp. 2 b. Bij reaktie 1_{som} vindt er consumptie plaats, bij reaktie 2_{som} juist produktie van H^+-ionen. Het verschil in de hoeveelheid protonen en elektronen die bij de oxidatie-reacties 1a en 2 a betrokken zijn is bepalend voor de consequenties voor de PNC van het systeem. Als tussenstation fungeert organische stof vaak als elektrondonor of - acceptor; als elektronendonor bij oxidatie tot CO_2, als elektronenacceptor bij reductie tot CH_4. Als illustratie hiervoor dient de reactiecyclus 3a-3c. Aan reaktie 3som is te zien dat ook hier water als de uiteindelijke elektronen- en protonendonor optreedt. In tabel 19 is met een aantal voorbeelden geïllustreerd hoe in- en output de PNC van een systeem kunnen beïnvloeden. Vooral gassen en water-oplosbare verbindingen hebben een hoge mobiliteit en zullen daardoor vaak bij de in- en output betrokken zijn, maar ook bij vaste stoffen kan dit het geval zijn, zoals bij oogst van biomassa. Als de PNC niet t.o.v. een standaard-oxidatie-reductietoestand wordt gedefinieerd, kan aan de input en output van een systeem niet beoordeeld worden hoe de PNC verandert; zie hiervoor reaktie 5 en 6 in tabel 19. Als de PNC in deze gevallen alleen t.o.v. een standaard pH gedefinieerd zou zijn daalt de PNC. Nu de PNC ook t.o.v. een standaard oxidatie-reductie-toestand is gedefinieerd verandert de PNC bij reacties 5 en 6 niet. De pH kan zelfs toenemen, terwijl de PNC daalt; zie hiervoor reactie 9.
Bovenstaande beschouwing vormt de theoretische achtergrond, waartegen effecten van zure neerslag kunnen worden beschouwd. Omdat deze algemene principes pas in het laatste stadium van het onderzoek duidelijk werden geformuleerd is er niet overal in hoofdstuk 5 en 6 in voldoende mate rekening mee gehouden.

5.2 Ionenopname

Bij de opname van kationen en anionen moet uiteraard elektroneutraliteit gehandhaafd blijven. Toch blijkt dat de opname van kationen (zonder H^+) en anionen (zonder HCO_3^-) meestal niet met elkaar in evenwicht is. Vooral de vorm waarin stikstof wordt opgenomen, nl. in de vorm van NO_3^- of NH_4^+, beïnvloedt de kationen-anionen-balans van de vegetatie in sterke mate. In het algemeen kan gesteld worden dat vegetaties op bodems waarin de humus voorkomt in de vorm van mull meer NO_3^- opnemen. In vegetaties op bodems waarin de humus aanwezig is in de vorm van moder en vooral indien ruwe humus aanwezig is, met een veel hoger C/N quotiënt dan de mull humus, wordt vooral NH_4^+ opgenomen. Dit wordt mede veroorzaakt door een geringe nitrificatie bij lage pH. Ericaceeën blijken geen nitrogenase enzymen te bevatten, zodat deze planten genoodzaakt zijn stikstof als NH_4^+ op te nemen. Ulrich e.a. (1979) geven een voorbeeld van een kationen-anionen-balans voor ionenopname door een beukenbos in het Sölling gebied. Als aangenomen wordt dat alle stikstof wordt opgenomen in de vorm van nitraat, resulteert een kationen-anionen balanstotaal voor de vegetatie van -1.90 keq.$ha^{-1}.a^{-1}$; bij opname van alle N als NH_4^+ wordt dit $+6.96$ keq.$ha^{-1}.a^{-1}$ H^+.

Een negatief balanstotaal kan door de plant vereffend worden door HCO_3^--ionen, gevormd bij de ademhaling, om te wisselen met NO_3^--ionen uit de bodem. In de bodem kan het HCO_3^--ion met H^+ reageren tot H_2CO_3 en verder tot CO_2 en H_2O. Bij dit proces treedt dus consumptie van H^+-ionen op en de pH stijgt. Dit is gemakkelijk aan te tonen door planten in een ongebufferde watercultuur als stikstofbron NO_3^- aan te bieden. De plant kan ook veel NO_3^- opnemen en toch electroneutraliteit handhaven door tegelijkertijd K^+ op te nemen en dit via de bladeren in de vorm van $KHCO_3$ weer uit te scheiden. Inderdaad vindt men in bossen vaak een aanmerkelijke hoeveelheid crown leaching van K.

Een positief balanstotaal bij de kationen-anionen-balans, dat vooral kan ontstaan bij de opname van N in de vorm van NH_4^+ kan vereffend worden door afgifte van H^+ door de wortels en opname van NH_4^+. In de plant wordt HCO_3^- gevormd, of andere organische anionen, om het overschot kationen te neutraliseren

Als de hoeveelheid biomassa in een ecosysteem toeneemt moet bij bestudering van H^+-ionenbalansen uiteraard rekening worden gehouden met de hoeveelheid kationen en anionen opgenomen door de vegetatie. Ook bij oogst van biomassa spreekt dit vanzelf. Nilsson e.a. (1982) bespreken de effecten van het afvoeren

van oogstprodukten uit bossen en ook de accumulatie van humus in relatie tot verzuring. Hierbij blijkt dat verschillende beheerssystemen van het bos een grote invloed kunnen uitoefenen op de H^+-ionenbalans. Genoemde auteurs hebben zich waarschijnlijk niet gerealiseerd dat niet de opname van NH_4^+ of NO_3^- door de vegetatie, maar de vorm waarin stikstof een systeem binnenkomt en dit weer verlaat, bepalend is voor de invloed op de H^+-ionenbalans.
Het omgekeerde effect op H^+-ionenproduktie of -consumptie ontstaat als de opgenomen ionen bij mineralisatie van de geproduceerde organische stof weer vrijkomen. Hierbij moet echter bedacht worden dat de vegetatie elektroneutraliteit handhaaft met behulp van organische zuren die bij de fotosynthese door bovengrondse opname van CO_2 zijn geproduceerd, terwijl bij de mineralisatie CO_2 in de bodem wordt geproduceerd.

5.3 Bodemademhaling

Bij de wortelademhaling en de mineralisatie van organische stof wordt CO_2 geproduceerd:

$$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Als er organische verbindingen worden geoxydeerd waarvan de H^+-ionen gemakkelijk dissociëren, zoals carbonzuren (bv. oxaalzuur) of aromatische en fenolische verbindingen zoals die in humus voorkomen in de vorm van fulvozuren en huminezuren, wordt zuur in organische vorm omgezet in CO_2 en H_2O. Het CO_2 kan in het bodemwater oplossen tot CO_2aq en vervolgens kan H_2CO_3 gevormd worden, dat bij dissociatie H^+-ionen oplevert. De volgende reaktievergelijkingen zijn hier van toepassing:

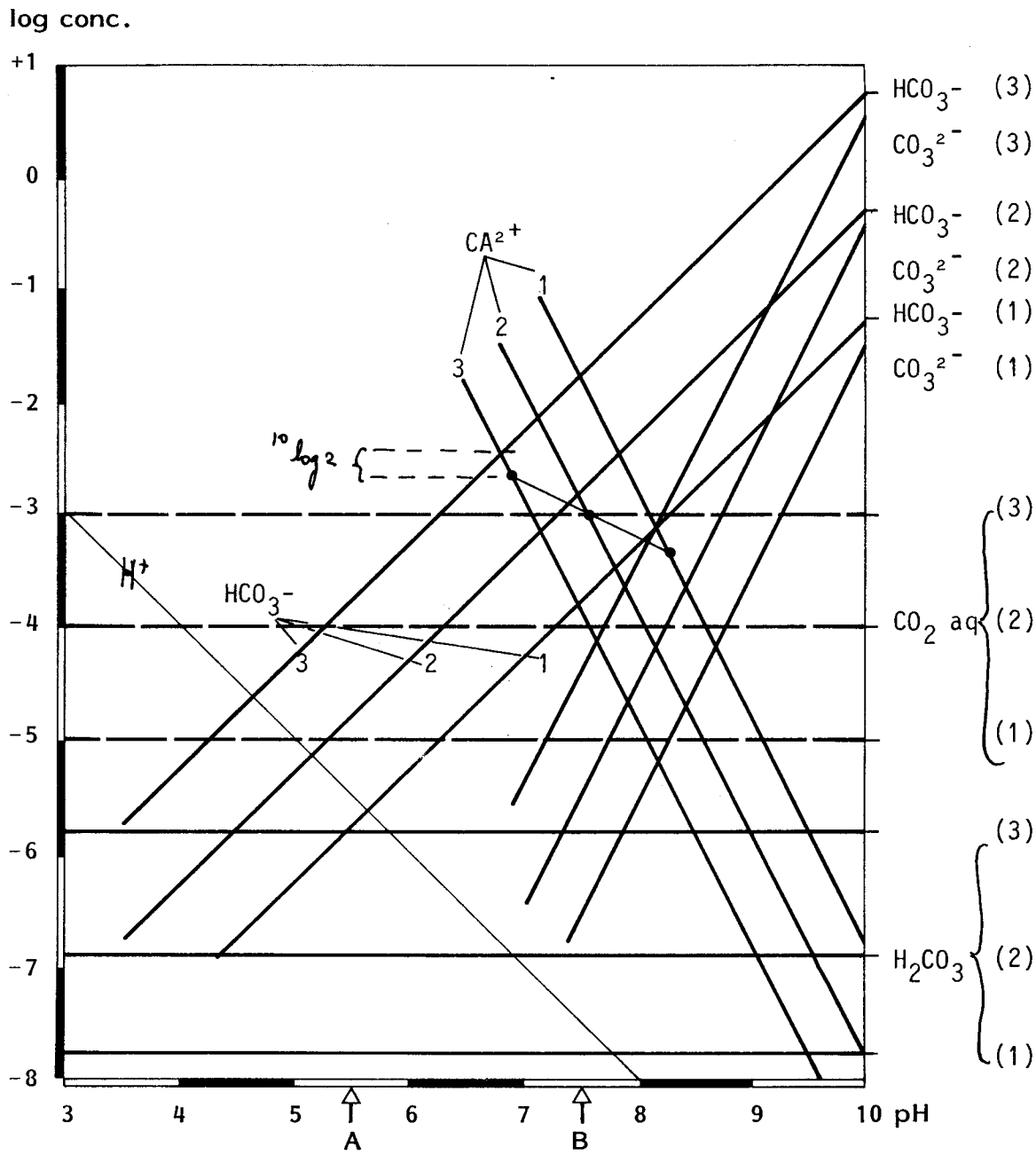
$$CO_{2(g)} + H_2O \rightleftarrows CO_2.aq \qquad pK_H = 1.43$$

$$CO_2.aq \rightleftarrows H_2CO_3 \qquad pK = 2.8$$

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad pK_1 = 6.3$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \qquad pK_2 = 10.3$$

De effecten van bodemademhaling hangen ten nauwste samen met de pH van de bodem en de mate van gasuitwisseling met de atmosfeer. In de atmosfeer is de CO_2 concentratie $3 * 10^{-4}$ bar. Hieruit volgt met bovenstaande reactie-evenwichten een pH van 5.6 voor neerslag (zuiver water bij 25°C) in evenwicht met de atmosferische CO_2-concentratie. Bij lagere temperaturen lost er meer CO_2 op, maar de dissociatie is dan minder sterk, zodat ongeveer dezelfde pH resulteert. In de bodem hangt de CO_2-concentratie af van de snelheid van bodemademhaling en de gradiënt



Figuur 11. Evenwichtsconcentraties bij oplossen van CO_2 in water

(1) $PCO_2 = 3 * 10^{-4}$ bar

(2) $PCO_2 = 3 * 10^{-3}$ bar

(3) $PCO_2 = 3 * 10^{-2}$ bar

Voor CO_2 in zuiver water geldt $[H^+] \approx [HCO_3^-]$

Bij oplossen van calciet geldt $[CA^{2+}] \approx \frac{1}{2}[HCO_3^-]$

A=pH van zuiver water bij $PCO_2 = 3*10^{-4}$ bar

B=pH bij evenwicht met calciet en $PCO_2 = 3*10^{-3}$ bar

in de partiële gasdruk van CO_2, zoals die tot stand komt o.i.v. de mogelijkheid voor gasdiffusie. Als een bodem grotendeels met water verzadigd is, zal de gasdiffusie zeer beperkt zijn en verder is deze afhankelijk van de bodemstructuur. De CO_2 concentratie in de bodem kan oplopen tot boven de 10% partiële gasdruk, maar is meestal veel lager (ongeveer tussen 0.1 en 5%). Voor zuiver water in evenwicht met een CO_2 spanning van $3 * 10^{-3}$ bar resulteert een pH van 5.1, bij $3 * 10^{-2}$ bar een pH van 4.6. Omdat de CO_2 spanning in de bodem meestal niet boven deze waarden stijgt, kan de pH van het bodemwater als gevolg van dissociatie van H_2CO_3 niet veel verder dalen dan pH = 5. Onder invloed van de dissociatie van H_2CO_3 zullen mineralen als calciet of anorthiet (Ca-veldspaat) oplossen:

$$CaCO_3 + H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows Ca^{2+} + 2\ HCO_3^- \qquad pK = 8.3$$

$$\underset{\text{anorthiet}}{Ca\ Al_2Si_2O_8} + 2H^+ + 2HCO_3^- - +H_2O \rightleftarrows \underset{\text{kaoliniet}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad pK = -14.4$$

Met één keq H^+-ionen en één keq HCO_3^--ionen ontstaan uit 1 kmol $CaCO_3$ twee keq Ca^{2+} en twee keq HCO_3^-, omdat calciumbicarbonaat congruent oplosbaar is. Bij de verwering van veldspaten zijn daarentegen voor het oplossen van twee keq Ca^{2+} ook twee keq H^+ nodig. Met het drainwater kunnen bij deze verweringsreacties Ca^{2+} en HCO_3^- uitspoelen. In afhankelijkheid van de CO_2-spanning kunnen de evenwichtsconcentraties van H^+, HCO_3^- en Ca^{2+} uitgerekend worden. Zolang de verwering van calciet of anorthiet de zuurproduktie door bodemademhaling ruimschoots kan bijhouden, bestaat er evenwicht en zal de pH van de bodem niet verder dalen. Als de CO_2-produktie groter is dan overeenkomt met het oplossen tot de evenwichtsconcentraties zal de extra geproduceerde CO_2 ontwijken. In fig. 11 zijn de concentraties van CO_2.aq, H_2CO_3 en HCO_3^- bij verschillende CO_2-drukken uitgezet in afhankelijkheid van de pH. Omdat de bijdrage van de andere ionen verwaarloosbaar is, geldt bij evenwicht de elektroneutraliteitsconditie $(H^+) \approx (HCO_3^-)$, d.w.z. het snijpunt van (H^+) met (HCO_3^-) geeft de evenwichts-pH. Als we in dit systeem calciet gaan oplossen, geldt als elektroneutraliteitsconditie $(Ca^{2+}) \approx \frac{1}{2}\ (HCO_3^-)$. De evenwichts Ca^{2+}-concentratie is in de grafiek af te lezen rechts van het snijpunt van (HCO_3^-) en (Ca^{2+}), waar de logaritmen van beide concentraties 10 log 2 van elkaar verschillen.
Bij een CO_2-druk van $3 * 10^{-3}$ bar blijkt de evenwichtsconcentratie van Ca^{2+} $\pm\ 1 * 10^{-3}$ mol.l^{1-} te zijn. Voor de uitspoeling van 1 mol Ca^{2+} is 1 mol CO_2 nodig. Nemen we voor Nederlandse omstandigheden een percolatie aan van 200 mm. a^{-1}, dan bedraagt de uitspoeling 2 kmol $Ca^{2+}.ha^{-1}.a^{-1}$, waarvoor 2 kmol CO_2 nodig is (2 keq H^+ en 2 keq HCO_3), overeenkomend met een verademing van 60 kg CH_2O. De werkelijke bodemademhaling is vele malen groter; de meeste bij de bodemademhaling geproduceerde CO_2 zal dan ook ontwijken en slechts een klein gedeelte

wordt geconsumeerd bij het oplossen van calciet. De percolatie door de zône van de bodemademhaling is echter niet regelmatig over het jaar verdeeld. Als we aannemen dat 200 mm percolatie optreedt in 10 episoden van 20 mm/dag moet op elk van deze dagen een hoeveelheid CH_2O verademd worden die op jaarbasis $\pm$ 2200 kg zou bedragen. Een dergelijke hoeveelheid komt al in de orde van grootte van de werkelijke bodemademhaling te liggen.
De schatting voor de input van H^+-ionen a.g.v. bodemademhaling ligt aldus in de orde van grootte van 2 keq $H^+.ha^{-1}.a^{-1}$, waarbij 80 kg $Ca^{2+}.ha^{1-}.a^{-1}$ kan uitspoelen door het oplossen van $CaCO_3$, of door omwisseling van Ca^{2+} tegen H^+-ionen van het adsorptiecomplex 40 kg $Ca^{2+}.ha^{-1}.a^{-1}$. Bedraagt de percolatie belangrijk meer dan 200 $mm.a^{-1}$, omdat er in één jaar veel neerslag valt, of omdat een vegetatie aanwezig is die aanleiding geeft tot weinig verdamping, dan zal de uitspoeling meer bedragen (zie echter hierna bij bespreking lysimeters te Bakkum).
Het is interessant bovenstaande beschouwing te vergelijken met de uitspoeling van calciumbicarbonaat uit de lysimeters bij Bakkum (Minderman & Leeflang 1968), met elk een oppervlakte van 25 x 25 m. In onderstaande tabel worden gegevens gepresenteerd uit de periode 1952 tot 1961.

Tabel 20. Waarnemingsresultaten en berekende CO_2 druk voor de lysimeters te Bakkum (Minderman & Leeflang, 1968)

lysimeter	vegetatie	percolatie $mm.a^{-1}$	Ca^{2+}-conc. gewogen gem. $mol.l^{-1}$	uitspoeling Ca^{2+} $kmol.ha^{-1}.a^{-1}$	benodigde CO_2 druk (bar)
I	kaal duinzand	640	12×10^{-4}	7.7	4×10^{-3}
II	natuurlijke duinvegetatie	379	22×10^{-4}	8.2	24×10^{-3}
III	eikenbos	364	21×10^{-4}	7.6	21×10^{-3}
IV	dennenbos	192	30×10^{-4}	5.7	63×10^{-3}

De eerder veronderstelde CO_2-druk van 3×10^{-3} bar met een bijbehorende Ca^{2+}-concentratie van 10×10^{-4} blijkt voor wat betreft lysimeter I goed overeen te komen met de berekende waarde van 4×10^{-3} bar. Hierbij treedt echter geen

percolatie op van 200, maar van 640 $mm.a^{-1}$. Onder het dennenbos is de percolatie wel ongeveer 200 $mm.a^{-1}$, maar hier is de CO_2-druk veel hoger dan de eerder aangenomen waarde van 3×10^{-3}, nl. 63×10^{-3} bar. Dit is niet zo verwonderlijk i.v.m. de veel hogere verdamping en bodemademhaling onder het dennenbos dan bij het kale duinzand. Het blijkt dat een hogere percolatie vrijwel gecompenseerd wordt door een lagere CO_2-spanning, met als resultaat dat de uitspoeling van calciumbicarbonaat bij de 4 lysimeters elkaar niet veel ontloopt, nl. ruwweg 7 kmol $Ca^{2+}.ha^{-1}.a^{-1}$. De input door bodemademhaling zou dan ook ongeveer 7 keq $H^+.ha^{-1}.a^{-1}$ moeten hebben bedragen. Er zijn echter nog meer bronnen voor input van H^+-ionen dan alleen via de bodemademhaling. Bij de lysimeters is in de periode 1957-1961, toen het bos al flink gegroeid was (hoogte eikenbos $\pm$ 3 m, dennenbos $\pm$ 6 m), ook goed het effect te zien van een toenemende aërosol depositie bij een hogere vegetatie. Hierbij is aangenomen dat er geen retentie van Cl^- en SO_4^{2-} in de lysimeters opgetreden is over de beschouwde 5-jarige periode.

Tabel 21. Gegevens voor de berekening van de input van $exc_{cl}SO_4$ voor de lysimeters te Bakkum.

lysimeter	afvoer ionen in keq.ha $.a^{-1}$			Cl/Na	Cl/SO_4	$exc_{cl}SO_4$ $keq.ha^{-1}.a^{-1}$
	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}			
I	3.01	3.18	2.35	1.06	1.35	2.03
II	5.03	5.74	3.19	1.14	1.80	2.62
III	4.89	5.66	3.18	1.16	1.75	2.61
IV	5.85	6.04	4.30	1.03	1.40	3.70
zeewater				1.16	10.0	

Als aangenomen wordt dat de input van H^+-ionen vanuit de atmosfeer overeenkomt met de hoeveelheid $exc_{cl}SO_4$ bedraagt de input van H^+-ionen:

Tabel 22. Waargenomen uitspoeling van Ca^{++} en berekende input via bodemademhaling en atmosferische input van H^+, onder voorwaarden als weergegeven in de tekst, voor de lysimeters te Bakkum.

lysimeter	uitspoeling Ca^{2+} $kmol.ha^{-1}.a^{-1}$	H^+-input atmosfeer	benodigde input H^+en HCO_3^- via bodemademhaling
I	7.7	2.0	5.7
II	8.2	2.6	5.6
III	7.6	2.6	5.0
IV	5.7	3.7	2.0

Vooral bij het dennenbos zou dus een groot gedeelte van de uitspoeling van Ca^{2+} door input van H^+ via depositie vanuit de atmosfeer zijn te verklaren. De berekende CO_2 druk in de bodem van het dennenbos zou hiermee tevens ongeveer gelijk worden aan die in de bodems met de natuurlijke duinvegetatie en het eikenbos.

Ook met de consequenties van de ionenopname voor de H^+-ionenbalans zou eigenlijk nog rekening moeten worden gehouden bij deze lysimeters, waar een in biomassa toenemende vegetatie aanwezig is.

Bij de uitspoeling van kationen o.i.v. input van H^+-ionen via de bodemademhaling kan men zich afvragen wat er verandert als we geen evenwicht veronderstellen met $CaCO_3$ als vaste fase, maar met andere mineralen, zoals veldspaten en kleimineralen. In fig 12, overgenomen uit Stumm & Morgan (1970) is de oplosbaarheid (als bicarbonaat) van een aantal mineralen in afhankelijkheid van de CO_2-spanning weergegeven. Het blijkt dat Ca-veldspaat meer oplost dan calciet. Dit mineraal zal bij verzuring van de bodem dan ook als een der eersten verdwijnen. Als de pH van de bodem gedaald is tot in de buurt van 5.0, zal de bodemademhaling vrijwel geen bijdrage meer leveren aan de input van H^+-ionen. De dissociatie van H_2CO_3 wordt dan zo gering, dat vrijwel alle geproduceerde CO_2 de bodem via gasdiffusie zal verlaten. Een kwantitatief zeer belangrijke bron voor input van H^+-ionen, die in de orde van grootte van 2-5 keq $H^+.ha^{-1}.a^{-1}$ ligt, valt dan weg.

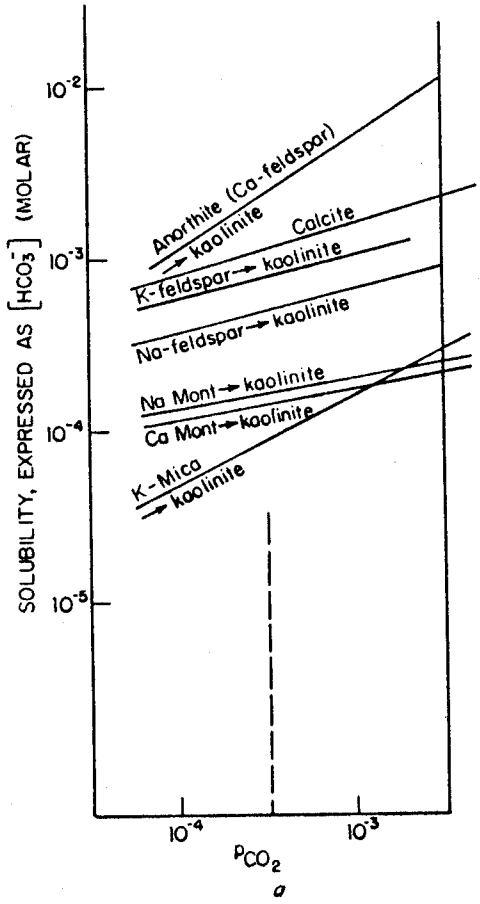


Fig. 12. Oplosbaarheid (als bicarbonaat) van een aantal mineralen in afhankelijkheid van de CO_2 spanning.

5.4 Nitrificatie

$$2O_2 + 8\,H^+ + 8e \rightarrow 4H_2O$$
$$NH_4 + 3H_2O \rightarrow NO_3^- + 10H^+ + 8e$$
$$\overline{NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+}$$

Bij de nitrificatie van 14 kg NH_4^+-N wordt 2 keq H^+ geproduceerd. De oxidatie wordt bewerkstelligd door Nitrosomonas, waarbij nitriet ontstaat, dat verder geoxydeerd kan worden tot nitraat door Nitrobacter en Nitrococcus. Nitrificatie wordt geremd door een lage redoxpotentiaal en lage pH. In de literatuur vindt men vaak aangegeven dat beneden pH 5 nog maar een zeer beperkte nitrificatie optreedt, maar in bodems met lagere pH kunnen toch hoge nitraatconcentraties optreden. Een verklaring voor ogenschijnlijk

tegenstrijdige bevindingen zou gelegen kunnen zijn in de mineralisatie van eiwitrijke organische stof, waarbij microhabitats met een hogere pH kunnen ontstaan, waar vervolgens nitrificatie kan plaatsvinden. In bodems met mull als type organische stof bevindt het overgrote deel van de anorganische stikstof zich in nitraatvorm, bij ruwe humus vindt men a.g.v. geremde nitrificatie overwegend NH_4^+. Kaalkap van bossen, ploegen van akkers, scheuren van grasland en afwisselend drogen en bevochtigen van grond hebben alle een verhoogde nitrificatie ten gevolge. Omdat onder Nederlandse omstandigheden een hoge depositie van NH_4^+ optreedt en stikstof de bodem voor een groot gedeelte als NO_3^- verlaat, is de nitrificatie van groot belang voor het bestuderen van de effecten van zure neerslag.
Een indruk van de enorme stikstofverliezen in de Nederlandse landbouw kan worden verkregen uit de door Frissel (1980) opgestelde balans.

Tabel 23. De stikstofbalans van de Nederlandse landbouw volgens Frissel (1980). Eenheden in 10^6kgN per jaar voor ruim 2 x 10^6ha cultuurgrond.

input:	regen	33	output:	vlees, melk	42
	N_2-fixatie	22		akkerbouwprodukten	96
	slib, compost etc.	10		uitspoeling	109
	veevoer	195		denitrificatie	186
	kunstmest	368		NH_3-vervluchtiging	112
	totaal	628		balanstekort	83
				totaal	628

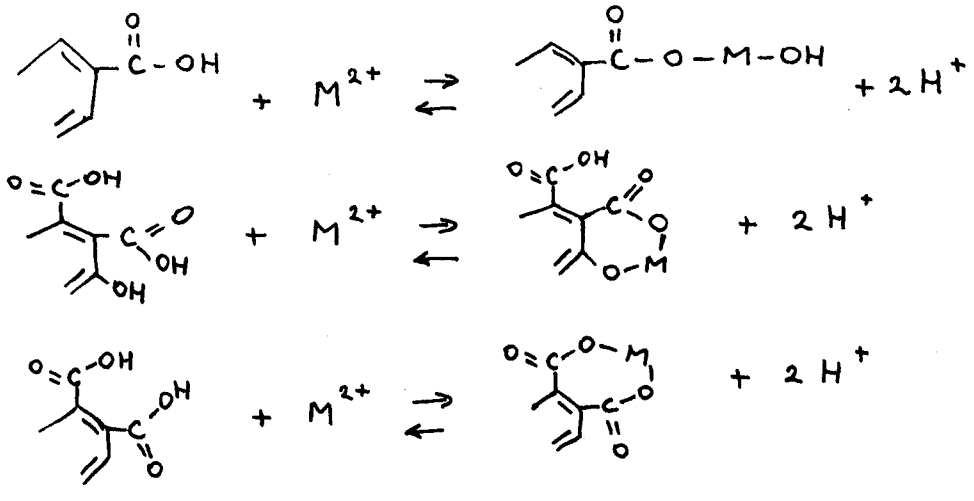
Omgerekend per ha cultuurgrond vindt er 56 kg NH_3-N vervluchtiging plaats. Bij het gebruik van drijfmest en gier kan een NH_3 vervluchtiging optreden van enkele honderden kg NH_3-N per ha en grote hoeveelheden NH_3 kunnen ontwijken uit stallen. Ook verdwijnen er grote hoeveelheden NH_3 uit de excrementen van weidend vee. Het wordt hoog tijd dat op vele plaatsen in Nederland de totale depositie van N wordt gemeten, vooral in natuurgebieden in de buurt van concentraties van bioindustrie. De totale depositie van NH_3-N en NH_4^+-N zal hier waarschijnlijk meer dan 100 kg $N.ha^{-1}.a^{-1}$ bedragen. Een totale depositie van 50 kg NH_4^+-N heeft niet alleen eutrofiëring tot gevolg, maar na nitrificatie ook een H^+-ionen input van 7 keq $H^+.ha^{-1}.a^{-1}$. Voor zover de

depositie plaatsvindt als NH_3, b.v. via bladopname, moet rekening worden gehouden met de helft van bovenstaande H^+input. Vooral bij kaalkap van bossen kan een sterk verhoogde mineralisatie en nitrificatie plaatsvinden. Als er evenwicht bestaat tussen produktie en mineralisatie van organische stof, worden de effecten van ionenopname op de H^+-ionenbalans van de bodem bij de mineralisatie weer tenietgedaan. Als de input in het ecosysteem echter heeft plaatsgevonden als N_2 (stikstoffixatie) of als NH_3 en de output na nitrificatie plaatsvindt als NO_3^-, is het effect op de H^+-ionenbalans voor iedere uitgespoelde equivalent N een productie van 1 equivalent H^+. Als de stikstof het systeem is binnengekomen als NH_4^+ en als NO_3^- wordt uitgespoeld, is dit de dubbele hoeveelheid.
De gehalten aan NO_3-N in het bodemwater kunnen bij kaalkap een factor 100 toenemen. Omdat de verdamping na kaalkap tijdelijk op een lager niveau ligt, is dit nog eens een oorzaak te meer voor uitspoeling van grote hoeveelheden nitraat. Bij het Hubbard Brook Experimental Forest werd in het stroomwater uit een gekapt bos gedurende 5 jaar gemiddeld 90 kg NO_3-N per ha afgevoerd, waarna het ecosysteem zich weer herstelde en de nitraatafvoer weer verwaarloosheid klein werd. Glavas & Koenies(1978) onderzochten de invloed van kaalkap op de stikstofmineralisatie in een 47-jarig sparrenbos, waar in de L-, F-, H- en Ah-horizon in totaal 3080 kg $N.ha^{-1}$ aanwezig was. Bij kaalslag was de netto stikstofmineralisatie zodanig dat in het gekapte bos gedurende de periode eind april-half oktober 130 kg anorganische N meer aanwezig was dan in het niet-gekapte bos.
Onder natuurlijke omstandigheden zullen de meeste ecosystemen voor hun stikstofvoorziening geheel zijn aangewezen op atmosferische input, bestaande uit een geringe input van NO_3- en NH_4^+en input van N_2 via stikstoffixatie. Geringe verliezen zullen vnl. optreden via uitspoeling van NO_3^-. Er zal zich een evenwicht ingesteld hebben tussen N-input en -output, zodat geen voorraadveranderingen optreden. Voor wat betreft de H^+-ionenproduktie a.g.v. N-omzettingen moet dan rekening worden gehouden met de hoeveelheid N die het systeem binnenkomt als N_2 en NH_4^+ en dit verlaat als NO_3^-. De gevolgen voor de H^+-ionenbalans van oxidatie-reductiereacties, waaronder N-omzettingen, zijn besproken in hoofdstuk 5.1

5.5 Produktie van organische zuren

De pH van de bodem wordt in belangrijke mate beïnvloed door de aanwezige organische verbindingen. Als de voorraad organische stof in een opbouwfase verkeert, kan de verwering versneld worden omdat dan steeds nieuwe H^+-ionen voor omwisseling met kationen beschikbaar komen. De fotosynthese is dan een bron van H^+-ionen input. Tenzij bij de verweringsreakties anionen ontstaan die aanleiding geven tot de vorming van oplosbare zouten (b.v. $2CaCO_3 + 2H^+ORG \longrightarrow Ca(HCO_3)_2 + Ca^{2+}ORG$, waarbij het oplosbare calciumbicarbonaat kan uitspoelen) zullen de verweringsprodukten in de bodem achterblijven (b.v. Ca veldspaat + $2H^+ORG \longrightarrow$ kaoliniet + $Ca^{2+}ORG$). Als zich een evenwicht heeft ingesteld tussen produktie en mineralisatie van organische stof, hoeft er wat betreft de organische stof, afgezien van de effecten van bodemademhaling, geen rekening te worden gehouden met input van H^+-ionen. Onder voedselarme, zure omstandigheden kan de humus in de bodem echter voor een belangrijk gedeelte bestaan uit fulvozuren, waarbij complexen met kationen gevormd kunnen worden die gedeeltelijk oplosbaar of in elk geval mobiel zijn. Stabiliteitsconstanten voor metaalfulvozuurcomplexen zijn o.a. gegeven door Schnitzer en Khan (1978). Vooral Fe^{3+} en Al^{3+} kunnen onoplosbare complexen vormen met fulvozuur.

Reacties van metaalionen met fulvozuren kunnen worden voorgesteld als:



Schnitzer en Kerndorff (1981) geven aan dat bij een verhouding fulvozuur/metaalionen groter dan 2 over het algemeen water-oplosbare complexen gevormd worden. Als meer metaalionen aanwezig zijn, ontstaan onoplosbare complexen. Dit kan een verklaring vormen voor de toename van de helderheid van Skandinavische meren a.g.v. een verhoogde input van Al (Almer e.a. 1978).

De kationenomwisselingscapaciteit van fulvozuren bestaat uit ongeveer 3 meq. fenolische OH-groepen en 6 meq. carboxylgroepen per gram fulvozuur, dat 40-50%C bevat. Door uit te gaan van 10 meq. geabsorbeerde kationen per gram fulvozuur en 50% C kan men door de uitspoeling van org-C te bepalen, een maximale schatting verkrijgen van de H^+-input via mobiele organische verbindingen. Vooral bij podzolen kan de translocatie van organische verbindingen aanzienlijk zijn. De literatuur is onvoldoende onderzocht wat betreft de produktie van mobiele complexen van organische stof met kationen. Ulrich e.a. (1979) hebben een uitspoeling van org-C gemeten van 200 kg $C.ha^{-1}.a^{-1}$. Met bovenstaande gegevens zou dit neerkomen op een maximale output van 2 keq kationen $ha^{-1}.a^{-1}$. Rippon e.a. (1980) vonden in een gebied nabij Londen met zure bruine gronden en podzolen een output van fulvozuren overeenkomend met 0.6 keq. $ha^{-1}.a^{-1}$. In de lysimeters te Bakkum (Minderman & Leeflang 1968) vond een uitspoeling plaats van ongeveer 6 kg $C.ha^{-1}.a^{-1}$; in bodems met een hoge pH is de humus over het algemeen niet mobiel. Bij het opstellen van H^+-ionenbalansen is de interne produktie of comsumptie van organische anionen bijna altijd een onbekende factor, die ook de berekeningen van interne produktie of consumptie van H^+-ionen in gelijke mate beïnvloedt.

5.6 Oxidatie-reductie reacties als bron en put voor H^+-ionen

Bij oxidatie-half-reacties worden electronen geproduceerd, die bij reductie half-reacties weer worden geconsumeerd. Veelal gaan oxidatie-reductie-reacties gepaard met de productie of consumptie van H^+-ionen. Enkele reacties zijn al aan de orde geweest, zoals nitrificatie. Een zeer kort overzicht van de processen die in meerdere of mindere mate in verschillende ecosystemen belangrijk kunnen zijn volgt hieronder.

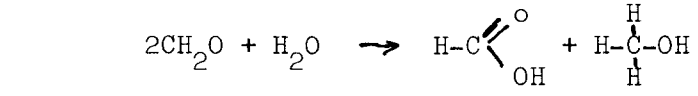
a aërobe ademhaling

$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$.

Voor zover het oxidatie van organische stof in de bodem betreft, wordt meestal gesproken van mineralisatie. Bij de oxidatie- en reductie-halfreacties zijn H^+-ionen betrokken, maar niet bij het netto-effect van deze oxidatie-reductie reactie. Er worden echter organische verbindingen met wel of niet dissocieerbare H^+-ionen omgezet in koolzuur. Voor zover de ademhaling plaatsvindt door de bovengrondse delen van de vegetatie zal de CO_2 vrijwel geheel verdwijnen in de atmosfeer. Bij de bodemademhaling

kan het gevormde CO_2 aanleiding geven tot meer of minder input van H-ionen (zie pag 56 e.v.). Bij het omgekeerde proces van de aërobe ademhaling, de fotosynthese, vindt produktie plaats van organische verbindingen, waardoor de plant bij de ionenopname elektroneutraliteit kan handhaven, door H^+ - ofwel HCO_3^--ionen uit te scheiden. De geproduceerde organische stof heeft een grote invloed op de pH van de bodem.

b <u>fermentatie</u>



Uit suikers kunnen bv. carbonzuren en alcoholen ontstaan. Omdat van de gevormde verbindingen de H^+-ionen gemakkelijker dissociëren dan van suikers, kan de pH dalen.

$2CH_2O \rightarrow CO_2 + CH_4$. Bij deze fermentatie ontstaan uit organische verbindingen CO_2 en methaan.

c <u>nitrificatie en ammonificatie</u>

$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$

De nitrificatie is reeds besproken op pag. 61 e.v.. Ook door heterotrofe organismen kan nitrificatie plaatsvinden. Deze zijn voor hun energiehuishouding niet afhankelijk van de nitrificatie en kunnen nog bij lagere pH-waarden aktief zijn dan de autotrofe nitrificeerders. Het omgekeerde proces van de nitrificatie is de nitraatreductie. (ammonificatie).

$NO_3^- + 2\ CH_2O + 2H^+ \rightarrow NH_4^+ + 2CO_2 + H_2O$.

Hierbij worden voor ieder equivalent NO_3^- twee equivalenten H^+ ionen geconsumeerd, maar het hangt van carbonaat-evenwichten af wat het effect op de netto H^+-ionenproduktie is.

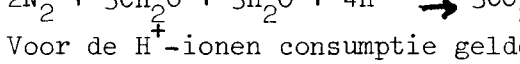
d <u>denitrificatie en N-fixatie</u>

$4NO_3^- + 5\ CH_2O + 4\ H^+ \rightarrow 2N_2 + 5\ CO_2 + 7H_2O$

$4NO_3^- + 4\ CH_2O + 4\ H^+ \rightarrow 2\ N_2O + 4CO_2 + 6H_2O$

Het effect op de netto H^+-ionenproduktie is weer afhankelijk van de verademde organische stof en het carbonaat-evenwicht in de bodem. Vooral bij lage pH ontstaat naast N_2 ook N_2O. Met inhibitors kan men de denitrificatie sturen, waarbij alleen N_2O en geen N_2 ontstaat. Op deze manier is de denitrificatie gemakkelijker te meten.

Ook de N-fixatie is een reductie van N, die tot stand komt via oxidatie van organische stof.



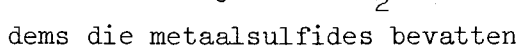
$$2N_2 + 3CH_2O + 3H_2O + 4H^+ \rightarrow 3CO_2 + 4NH_4^+$$

Voor de H^+-ionen consumptie gelden dezelfde opmerkingen als bij de denitrificatie.

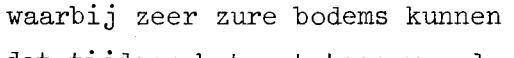
e <u>sulfaat-reductie en sulfide-oxidatie</u>

Onder anaërobe omstandigheden kan sulfaat onder gelijktijdige oxidatie van organische stof worden gereduceerd tot sulfide. Als geen metaalionen, bijv. Fe^{2+} beschikbaar zijn om onoplosbare verbindingen te vormen kan het gevormde sulfide ontwijken als H_2S. Dit is vaak het geval in hoogveengebieden. Als bodems die metaalsulfides bevatten geaereerd raken vindt sulfide-oxidatie plaats, waarbij zeer zure bodems kunnen ontstaan. Dit is dikwijls daarom het geval, omdat tijdens het ontstaan van de sulfides de protonen neutralisatie capaciteit van de bodem werd verlaagd door afvoer van kationen in de vorm van bicarbonaten.

f <u>reductie en oxidatie van ijzer- en mangaanverbindingen</u>



$$4Fe^{2+} + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4FeOOH + 8H^+$$

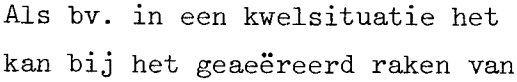


$$4Mn^{2+} + 2O_2 + 4H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 8H^+$$

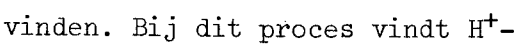
Als bv. in een kwelsituatie het opstijgende grondwater Fe^{2+} en/of Mn^{2+} bevat, kan bij het geaeëreerd raken van het water oxidatie van Fe^{2+} en Mn^{2+} plaatsvinden. Bij dit proces vindt H^+-ionenproductie plaats. Omdat kwelwater bijna altijd ook rijk is aan bicarbonaat zal een sterke H^+-ionen buffering optreden.

5.7 Hydrolyse van Al-ionen

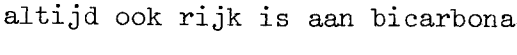
Bij hydrolyse-reacties vindt eveneens produktie of consumptie van H^+-ionen plaats. Dit wordt toegelicht met de hydrolyse van aluminium-ionen.



$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + H^+$$



$$Al(OH)^{2+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H^+$$



$$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3^o + H^+$$

Ook polymere Al-verbindingen kunnen een belangrijk aandeel hebben aan de totale hoeveelheid opgelost Al, speciaal als de totale Al-concentratie hoog is. Sulfaten, fosfaten, fluoriden, organische stof, primaire (veldspaten enz.) en secundaire silicaten (kleimineralen) en meer of minder goed gekristalliseerde Al-hydroxiden (bv. gibbsiet) spelen ook alle een belangrijke rol bij de concentratie van Al in de (bodem)oplossing. Al^{3+}-ionen kunnen alleen beneden een pH van 4 - 4.5 een groot aandeel hebben aan de totale Al-concentratie. Beneden deze waarde wordt de pH van de bodem zeer sterk gebufferd door hydrolyse van

Al-ionen. Driscoll (1980) ontwikkelde voor de berekening van verschillende Al-vormen in oplossing rekenmodellen en analytische technieken, die door Johnson e.a. (1981) gebruikt werden voor de bestudering van de effecten van zure regen in het Hubbard Brook Experimental Forest. Het verband tussen pAl^{3+} en pH bleek in dit geval bij een pH hoger dan 5 goed overeen te komen met een systeem waarbij dit verband wordt gereguleerd door gibbsiet. Beneden pH 5 speelt de complexvorming van Al met fulvozuren vaak een belangrijke rol bij relaties tussen pAl^{3+} en pH. Bestudering van Al-vormen is o.a. belangrijk omdat Al^{3+} voor vele organismen toxisch werkt, bij bepaalde planten al in concentraties hoger dan 0.1 mmol Al/l (Grime & Hodgson 1969, Hackett 1967).
Ook bij ionen balansen is het belangrijk de lading te kennen van Al-ionen.

5.8 Omwisseling van metaalkationen tegen H^+-ionen

Het adsorptiecomplex van de bodem, voornamelijk bestaande uit kleimineralen en organische stof, bezit een negatieve oppervlaktelading, waaraan kationen geadsorbeerd worden. Voor zover er bij de kleimineralen sprake is van isomorfe substitutie is de negatieve lading van een permanent karakter. Voor een gedeelte is de C.E.C. echter pH-afhankelijk. Bij lage pH neemt de C.E.C. af, omdat een gedeelte van de adsorptieplaatsen dan permanent door H-atomen wordt ingenomen. Dit is bv. het geval bij fenolische OH-groepen. Het omwisselingsevenwicht tussen H^+ en andere kationen kan o.a. beschreven worden met een Gapon-vergelijking.

$$\frac{H^+ads}{Ca^{2+}ads} = \frac{K(H^+opl)}{(Ca^{++}opl)^{\frac{1}{2}}}$$

De selectiviteitscoëfficiënt K is echter o.a. afhankelijk van de totale ionenactiviteit van H^+ en Ca^{2+} in de bodemoplossing. De C.E.C. ligt voor kaoliniet in de orde van grootte van 1.0×10^1, voor illiet bij 3.0×10^1 en voor montmorilloniet bij 10×10^1 meq/100 gram klei. De C.E.C. van humus is bij pH 3 ongeveer 1×10^1 en bij pH 7 20×10^1 per 100 g humus.
Sommige onderzoekers die de invloed van zure neerslag op de bodem bestudeerden gebruikten bij percolatie-experimenten zwavelzuur met verschillende pH. Nog afgezien van het feit dat percolaties met oplossingen met een pH lager dan 2 - 3 onrealistisch zijn, omdat dan geheel andere reakties op kunnen treden dan onder natuurlijke omstandigheden, is het gebruik van oplossingen met uitsluitend H^+ als kation ook erg onrealistisch. Het is altijd noodzakelijk niet alleen de pH van de percolatie-oplossing aan te geven, maar ook de concentratie van andere kationen. Op grond van een Gapon-vergelijking kan met een kalkpotentieel (=pH-

$\frac{1}{2}$pCa) aangegeven worden hoe groot de neiging van een percolatievloeistof is om Ca^{2+}-ionen tegen H^+-ionen om te wisselen.
Bij de omwisseling van kationen tegen H^+-ionen is geen sprake van produktie of consumptie van H^+-ionen. Bij verzuring van de bodem zullen H^+-ionen uit de bodemoplossing geadsorbeerd worden en zullen andere kationen in de bodemoplossing verschijnen. Omdat voorraadveranderingen in de bodemoplossing onder humide omstandigheden slechts gering kunnen zijn, zullen deze kationen uitspoelen, samen met de anionen waarmee de H^+-ionen geassocieerd waren, tenzij de 'nieuwe' bodemoplossing aanleiding geeft tot nieuwvorming van mineralen b.v.

$$Al(OH)^{2+} + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow 2H^+ + AlOHSO_4$$

ads. solution ads. solid

Als de H_2SO_4 input van buiten het systeem heeft plaatsgevonden zal men retentie van anionen vaststellen. Als de H^+- en SO_4^{2-}-ionen in het ecosysteem zelf zijn geproduceerd, bijv. a.g.v. sulfide oxidatie, zal men in dit geval geen kationen en anionen output vaststellen, terwijl toch verzuring van de bodem heeft plaatsgevonden. Deze zal via de methoden gebruikt bij het berekenen van ionenbalansen niet tot uitdrukking komen in de interne H^+-ionenproduktie. Gelukkig bevatten de meeste bodems geen belangrijke hoeveelheden sulfide en de anionen adsorptie van andere anionen (Cl^- en NO_3^-) in de bodem is niet groot. Wel kunnen bij omzettingen van organische stof H^+-ionen en niet mobiele organische anionen ontstaan, die op de berekening van interne produktie van H^+-ionen invloed kunnen uitoefenen.
Een bodem met 1% illiet-klei met een C.E.C. van 30 meq/100 g. klei en met 5% organische stof met een C.E.C. van 50 meq/100 gr. humus heeft per cm diepte een C.E.C. van 4.2 keq/ha. Bij de gepresenteerde ionenbalansen ligt de netto input van H^+-ionen (die voor het grootste gedeelte ontstaat door input vanuit de atmosfeer) in enkele gevallen in dezelfde orde van grootte.

5.9 Consumptie van H^+-ionen door verwering van primaire mineralen

Een groot deel van de Nederlandse zandgronden bevat in het moedermateriaal meer dan 85% kwarts en voor de rest primaire mineralen, voor het grootste gedeelte veldspaten, zoals orthoklaas en plagioklaas en daarnaast enige glimmers (muskoviet, biotiet) en augiet, hoornblende en amfibolen en pyroxenen. De voorraad aan Na, K, Ca en Mg is ruwweg 5 keq/kg mineralen. Per hectare en 1 m diepte komt dit bij een volumegewicht van 1.5 kg/dm^3 en 10% mineralen andere

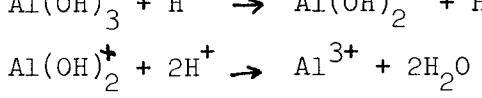
dan kwarts overeen met 7500 keq.ha^{-1}. Daarnaast is in dergelijke moedermateriaal ongeveer drie keer zoveel Al, Fe en Mn aanwezig, d.w.z. 22.500 keq.ha^{-1}, tesamen dus ruwweg 30.000 keq.ha^{-1}.
Voor vergelijkbare Duitse pleistocene zandgronden vond Bosse (1964) een verlies van ruim 2.000 keq Na, K, Ca en Mg per ha via verwering van veldspaten sinds het begin van de bodemvorming 10.000 jaar geleden sinds de afzetting van de bestudeerde dekzanden. Aluminium ging hierbij voornamelijk over in kleimineralen of amorfe hydroxiden. Zelfs als verhoudingsgewijs evenveel Al, Fe en Mn als Na, K, Ca en Mg zou zijn verdwenen bij de verwering van de veldspaten resulteert toch nog slechts een uitspoeling van 8.000 keq kationen, d.w.z. slechts 0.8 keq.ha^{-1}.a^{-1}. Dit bedrag kan gezien worden als een maximale schatting van de verweringssnelheid onder natuurlijke omstandigheden, als input van H^+-ionen via de bodemademhaling geen rol speelt. Als throughfall en stemflow direct na de afzetting van de dekzanden net zo zuur waren geweest als tegenwoordig in Hackfort en Kampina (7 keq.ha^{-1}.a^{-1} aktueel en potentieel (NH_4^+)zuur), zouden de Nederlandse dekzanden met 10% verweerbare mineralen voordat ze in cultuur werden genomen, nl. omstreeks 3500 jaar v. Chr., al enkel en alleen uit SiO_2 hebben bestaan, en verder nog uit wat kationen die de vegetatie in omloop wist te houden. Dit als illustratie van de gevolgen als door luchtverontreiniging de natuurlijke verweringssnelheid met ongeveer een factor 10 toeneemt.
De verwering van primaire mineralen kan schematisch voorgesteld worden in drie stappen. Als voorbeeld wordt orthoklaas genomen.

$$\underset{\text{orthoklaas}}{2KAlSi_3O_8} + 2H^+ + H_2O \rightarrow 2K^+ + \underset{\text{kaoliniet}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + 4SiO_2$$

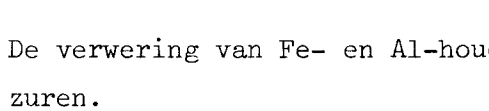
In eerste instantie verliezen de primaire mineralen Na, K, Ca en Mg. Voorzover Fe en Mn in de primaire mineralen aanwezig zijn ontstaan hieruit zonder verbruik van H^+-ionen oxiden en hydroxiden. Als de bodem verder verzuurt kunnen de gevormde kleimineralen aangetast worden.

$$\underset{\text{kaoliniet}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + H_2O \rightarrow \underset{\text{amorfe Al-hydroxiden of gibbsiet}}{2Al(OH)_3} + 2SiO_2$$

Als laatste stap gaan de gevormde Al-hydroxiden en daarnaast ook Fe- en Mn-oxiden en hydroxiden in oplossing.



$$Al(OH)_3 + H^+ \rightarrow Al(OH)_2^+ + H_2O$$



$$Al(OH)_2^+ + 2H^+ \rightarrow Al^{3+} + 2H_2O$$

De verwering van Fe- en Al-houdende mineralen kan versneld worden door fulvozuren.

5.10 H^+-ionen output met het drainwater

Onder Nederlandse omstandigheden met een neerslagoverschot van ongeveer 200 mm. per jaar en een pH van 4 van het afgevoerde water verdwijnt er 0.2 keq. $ha^{-1}.a^{-1}$. Alleen bij een nog lagere pH wordt deze term bij een kationen-anionen balans van erg veel betekenis.

6 KATIONEN-ANIONEN BALANSEN VAN STROOMGEBIEDEN ALS MIDDEL VOOR DE BEPALING VAN DE EXTERNE INPUT EN INTERNE PRODUKTIE OF CONSUMPTIE VAN H^+ IONEN

Als de input van ionen vanuit de atmosfeer uit metingen bekend is, en als ook de output in het water dat een stroomgebied verlaat via rivierafvoer wordt gemeten, kan een H^+-ionenbalans opgesteld worden, waarbij atmosferische input van H^+-ionen en interne produktie van H^+-ionen in het ecosysteem apart kunnen worden beschouwd. Een belangrijke voorwaarde, waaraan hierbij moet worden voldaan is, dat de gehele output plaatsvindt via oppervlaktewater afvoer, waarin men de output bepaalt; het stroomgebied mag geen aanmerkelijke ondergrondse afvoer vertonen. Verder mogen er door oxidatie tesamen met H^+ geen conjugate basen van sterke zuren ontstaan die vervolgens met tegen H^+-ionen uitgewisselde kationen overgaan in de vaste fase. In de praktijk betekent dit meestal dat er geen sulfaatadsorptie (of desorptie) op mag treden, een voorwaarde waaraan niet vaak voldaan zal zijn. Een kationen-anionen balans kan niet alleen in evenwicht worden gebracht met H^+-ionen, maar ook met organische anionen, als de organische stofhuishouding niet in evenwicht is. Bij de gepresenteerde ionenbalansen is hiermee slechts in één geval rekening gehouden.
Vanuit de atmosfeer kan niet alleen input van ionen plaatsvinden via bulk deposition, maar ook via droge depositie kunnen ionen het systeem binnenkomen, of er kan depositie plaatsvinden van stoffen die na oxidatie aanleiding geven tot H^+-ionen produktie. Dit is b.v. het geval bij droge depositie van NH_4^+-ionen als deze worden geoxideerd tot NO_3^-. Om een indruk te krijgen van de invloed van de totale depositie op de H^+-ionen huishouding van een ecosysteem moet men hiermee dan ook rekening houden. Uit de ionenbalans kan vervolgens worden nagegaan hoe groot de interne produktie of consumptie van H^+ ionen geweest is, omdat uiteraard elektroneutraliteit gehandhaafd moet worden:

$$\begin{aligned}\text{netto output } H^+ &= \text{output } H^+ - \text{input } H^+ \\ &= \text{output } H^+ - \text{input intern} - \text{input extern} \\ &= \text{output } H^+ - \text{input intern} - \text{input ext. droog} - \text{input ext. nat}\end{aligned}$$

Er zullen nu een aantal voorbeelden worden gegeven van stroomgebieden waarvan de input - outputbalansen bekend zijn:

6.1 Hubbard Brook (Likens e.a. 1977)

Bij de atmosferische input is geen rekening gehouden met droge depositie, behalve voor S, waarvoor de droge depositie door Likens e.a. wordt geschat op 0.38 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$. De gewogen gemiddelde SO_2 concentratie bedraagt hier 2.5 ug/m^3. Hieruit valt een gemiddelde depositiesnelheid te berekenen van ± 1.5 $cm.sec^{-1}$. Periode 1963-1972.

	output- input = netto output	
Cl^-	0.141 - 0.198 = - 0.057	netto output anionen - 0.026
SO_4^{2-}	1.128 - 1.180 = - 0.052	
NO_3^-	0.275 - 0.317 = - 0.042	
HCO_3^-	0.125 - 0 = 0.125	
NH_4^+	0.019 - 0.161 = - 0.142	netto output kationen - 0.026
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}	1.264	
netto output H^+ voor kloppende balans	- 1.148	

netto output H^+ = output - $input_{int}$ - $input_{ext}$

- 1.148 = 0.103 - $input_{int}$ - 0.969

H^+ $input_{intern}$ = 0.38 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

H^+ $input_{extern}$ = 0.97 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

H^+ $input_{totaal}$ = 1.25 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

Bovenstaande berekening geldt voor bodem + vegetatie als beschouwd systeem. Er is in dit geval echter duidelijk sprake van accumulatie van levende biomassa en strooisel. De accumulatie is aangegeven in de tabel 24.

Ca^{++}	0.475	N	1.19
Mg^{++}	0.075	SO_4^{2-}	0.13
Na^+	0.008	$H_2PO_4^-$	0.09
K^+	0.156		
M^+	0.714		

Tabel 24. Accumulatie in levende biomassa en Ao horizon (eenheden in keq. $ha^{-1}.a^{-1}$) in het Hubbard Brook ecosysteem.

Bij vergelijking met een climaxvegetatie zou er 0.714 keq.ha^{-1}.a^{1-} minder vastlegging van metaalkationen plaatsvinden, en daardoor ook 0.714 keq.ha^{-1}.a^{-1} minder H^+-ionen produktie in de bodem. Er is verondersteld dat S en P opgenomen zijn als SO_4^{2-} en $H_2PO_4^-$. Hierdoor ontstaat een correctie op de H^+-ionen produktie van + 0.22 keq.ha^{-1}.a^{-1}. De netto input van NO_3^- en NH_4^+ in het systeem is bekend, en deze bedraagt 0.042 + 0.142 = 0.184 keq.ha^{-1}.a^{-1}. De totale netto-input van N bedraagt 1.19 keq.ha^{-1}.a^{-1}. Kennelijk is er netto 1.01 keq.ha^{-1}.a^{-1} het systeem binnengekomen in ongeladen vorm als NH_3 en N_2. Deze stikstof zal opgeslagen zijn als $R.NH_2$. Hierdoor hoeft voor deze 1.01 keq. N geen rekening te worden gehouden met H^+-produktie of - consumptie. In hoeverre de resterende 0.18 keq. bij een climaxvegetatie ook zal zijn opgenomen in een verhouding van 0.04 NO_3^- en 0.14 NH_4^+ is niet bekend. Als dit wel verondersteld wordt moet rekening worden gehouden met +0.14 - 0.04 = 0.10 keq.ha^{-1}.a^{-1} minder H^+-produktie. In totaal resulteert dus voor H^+-ionen een correctie i.v.m. accumulatie van metaalkationen, S en P, en N van -0.71 + 0.22 - 0.10 = - 0.59 keq.ha^{-1}.a^{-1}. Voor een ecosysteem met een climaxvegetatie laat zich aldus in dit geval een interne H^+-ionen produktie berekenen van 0.38 - 0.59 = -0.21 keq.ha^{-1}.a^{-1}.

6.2 Birkenes (Braekke 1976)

Bij de bepaling van de droge depositie is verondersteld dat er in het stroomgebied geen retentie van Cl^- optreedt; de natte depositie van Cl^- moet zodoende met een faktor 1.7 vermenigvuldigd worden om een totale depositie te verkrijgen die gelijk is aan de output. Vervolgens is door de Noorse onderzoekers aangenomen dat deze vermenigvuldigingsfactor ook geldt voor alle andere elementen. Bovendien is de Na^+-input niet gemeten, maar berekend uit de gemeten Mg^{2+}-input, waarbij verondersteld is dat de Na/Mg verhouding voor de input dezelfde is als die in zeewater. Er is veel kritiek mogelijk op bovenstaande veronderstellingen. De resulterende kationen-anionenbalans ziet er als volgt uit:

	output - input = netto output		
Cl^-	1.44 - 1.44 = 0 (aanname)		
SO_4^{2-}	1.67 - 1.62 = 0.05	netto output anionen	
NO_3^-	0.08 - 0.84 =-0.76	- 0.71	
HCO_3^-	waarschijnlijk te verwaarlozen		

output - input = netto output

NH_4^+	0.03 - 0.53 = -0.50	1.67		netto output kationen -0.71
N_a^+, K^+, Ca^+, Mg^{2+}, Al^{3+}	2.17			
netto output H^+ voor kloppende balans		-2.38		

netto output H^+ = output - $input_{int}$ - $inp_{ext(dry)}$ - $inp_{ext(wet)}$

-2.38 = 0.36 - $input_{int}$ - 0.56 - 0.80

H^+input_{intern} = 1.38 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

H^+input_{extern} = 1.36 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

H^+input_{totaal} = 2.52 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

6.3 Solling (Ulrich e.a. 1979

Er wordt een H^+-ionenbalans gepresenteerd voor een beuken- en een sparrenbestand. De afvoer berust hier niet op metingen in open water dat de stroomgebiedafvoer verzorgt, maar is bepaald door lysimetermetingen. Ulrich e.a. geven bij de flux van stikstof NH_4^+ en NO_3^- niet afzonderlijk aan. Ik heb hierbij aangenomen dat de uitspoeling van stikstof voor bijna 100% bestaat uit nitraat, dat de droge depositie voor 60% bestaat uit NH_4^+ en voor 40% uit NO_3^-, evenals dit bij de natte depositie volgens metingen het geval is. Organische stikstofverbindingen spelen trouwens ook een belangrijke rol bij de flux van N; metingen aan fluxen van NH_4^+, NO_3^- en N_{org} zijn moeilijk te interpreteren! De bij de berekeningen gebruikte droge depositie is overeenkomstig de door Ulrich e.a. (1979) (in tabel 17 en 18) aangegeven waarde voor de interceptie van H^+.

6.3.1 Solling (beuk)

output - input = netto output

Cl^-	0.908 - 0.849 = 0.059		netto output anionen -0.89
SO_4^{2-}	2.171 - 3.020 = - 0.849		
NO_3^-	0.50 - 0.60 = - 0.10		

NH_4^+	0.05 - 0.9 = - 0.85	1.652		netto output kationen -0.89
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}	2.502			
netto output H^+ voor kloppende balans	- 2.54			

netto output H^+ = output - $input_{int}$ - $inp_{ext(dry)}$ - $inp_{ext\ (wet)}$

-2.54 = 0.343 - $input_{int}$ - 0.835 - 0.814

H^+ $input_{int}$ = 1.23
H^+ $input_{ext}$ = 1.65
H^+ $input_{totaal}$ = 2.88 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

6.3.2 Solling (spar)

	output - input = netto output		
Cl^-	0.959 - 1.013 = - 0.054		netto output anionen - 2.24
SO_4^{2-}	2.745 - 5.331 = - 2.586		
NO_3^-	1.2 - 0.8 = 0.4		
NH_4^+	0.05 - 1.25 = - 1.20	2.73	netto output kationen - 2.24
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}	3.931		
netto output H^+ voor kloppende balans	- 4.97		

netto output H^+ = output - $input_{int}$ - $input_{ext(dry)}$ - $inp_{ext(wet)}$

-4.97 = 0.310 - $input_{int}$ - 2.61 - 0.814

H^+ $input_{int}$ = 1.86 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

H^+ $input_{ext}$ = 3.42 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

H^+ $input_{totaal}$ = 5.28 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

Bij de interne input zitten b.v. ook nog de H^+-ionen die ontstaan bij het oplossen van SO_2. De berekende interne H^+-ionen input is daarom geen input zoals die onder niet door luvo beïnvloede omstandigheden zou optreden. De H^+-ionenproduktie a.g.v. SO_2-absorptie wordt door Ulrich e.a. in dit geval berekend als 1.24 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$. Zonder deze grote bijdrage is de interne H^+-ionenproduktie hier 0.62 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$. Als bij het beukenbestand van de totale atmosferische S-input een deel evenredig aan dat bij het sparrenbestand plaatsvindt als SO_2, moet van de 1.60 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$ interne H^+-ionen

nog 0.70 keq. aan luchtverontreiniging worden toegeschreven, zodat een interne H^+-ionen produktie resteert van 0.90 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$. Bij veel studies van ionenbalansen is de periode waarover gemeten is vaak kort (1 jaar) en de droge depositie is bijna nooit gemeten. Als noodoplossing stelt men dan meestal de netto output van Cl nul, door de bulk precipitation met een bepaalde factor te vermenigvuldigen, om zodoende de input via droge depositie in rekening te brengen. Voor andere ionen neemt men dan dezelfde vermenigvuldigingsfactor, hetgeen niet zonder meer geoorloofd is. Op deze manier valt uit gegevens van Kerekes (1980) een interne H^+-ionenproduktie van 0.368 en een atmosferische input van 0.676 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$ te berekenen voor een stroomgebied in Nova Scotia, dus een totale H^+-ionen input van 1.044 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$, waarvan 65% bestaat uit atmosferische input.

6.4 Ionenafvoer uit het Boheemse massief door de Elbe in 1982 en 1976

Uit de verschillen in de ionenafvoer van de Elbe tussen 1892 en 1976 kan een goed inzicht worden verkregen in de antropogene beïnvloeding van het Boheemse massief. In onderstaande tabel gegevens naar Pačes (1982).

Tabel 25. Afvoer van de Elbe bij Lovosice (50 km Z.O. van Dresden)

	1892	1976
Na^+	0.774	2.360
K^+	0.207	0.309
Ca^{2+}	3.120	4.520
Mg^{2+}	0.758	1.224
som kationen	4.859	8.403
Cl^-	0.471	1.770
NO_3^-	0.056	0.400
HCO_3^-	3.600	2.520
SO_4^{2-}	0.718	3.400
som anionen	4.845	8.090 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$

Voor de gegevens van 1982 is HCO_3^- het belangrijkste anion en Ca^{2+} het belangrijkste kation. Dit betekent dat er vnl. Ca- (en Mg-) carbonaten zijn opgelost en het ligt voor de hand dat dit vrijwel geheel door bodemademhaling zal zijn veroorzaakt. Er moet dan weer rekening worden gehouden met het feit dat het door bodemademhaling uit $CaCO_3$ ontstane $Ca(HCO_3)_2$ congruent oplosbaar is, waarbij voor het oplossen van 2 eq. $CaCO_3$ maar 1 eq. H^+ nodig is, waarbij 2 eq. HCO_3^- ontstaan. Tevens moet rekening worden gehouden met input van congruent oplosbare chloriden. De input van H^+-ionen voor 1892 wordt aldus op grond van de anionen geschat op 4.845 - 1.800 - 0.471 = <u>2.57 keq.ha^{-1}.a^{-1}</u>. Deze hoeveelheid is representatief voor een nog niet sterk door luchtverontreiniging beïnvloed groot stroomgebied in Midden-Europa, waarin ook kalkrijke bodems aanwezig zijn, zodat bodemademhaling nog een belangrijke bijdrage levert aan de input van H^+-ionen. Als dit niet het geval zou zijn, zou de natuurlijke input van H^+-ionen belangrijk minder zijn. Als we vervolgens de output van 1976 vergelijken met die van 1892 valt hierbij aan te nemen dat de extra output van chloride afkomstig is van congruent oplosbare zouten. Hieruit resulteert dan een input van H^+-ionen van 8.09 - 1.77 - 1.26 = 5.06 keq.ha^{-1}.a^{-1}, d.w.z. vergeleken met 1892 is de input van H^+-ionen verdubbeld. De SO_4^{2-}-output is met 2.68 keq.ha^{-1}.a^{-1} toegenomen en komt vrijwel overeen met de toename van de berekende H^+-ioneninput van 2.49 keq. ha^{-1}.a^{-1}. Met een S-concentratie van 4.5 mg/liter (Ambio 1982, pag 217) boven Midden-Europa treedt bij een neerslag van 500 mm een sulfaatdepositie op van 1.4 keq.ha^{-1}.a^{-1}. Bij een mediane SO_2-concentratie van 20 ug.m^{-3} en een depositiesnelheid van 0.7 cm. sec^{-1} is de droge depositie van SO_2 1.4 keq.ha^{-1}.a^{-1}. De conclusie hieruit luidt dat de toegenomen sulfaatconcentratie in de Elbe geheel verklaard kan worden uit atmosferische input a.g.v. luchtverontreiniging. Het gevolg is dat de verweringssnelheid is verdubbeld en voor bodems met een pH lager dan 5 (geen H^+-input via bodemademhaling) met een nog hogere factor zal zijn toegenomen.

6.5 Een indicatie voor desastreuze gevolgen van zure neerslag voor de soortenrijkdom van halfnatuurlijke graslandvegetaties

Om een indruk te krijgen van de invloed van een langdurige input van een hoeveelheid ammoniumsulfaat vergelijkbaar met de hoeveelheid in de throughfall en stemflow in Hackfort en Kampina (van Breemen e.a. 1982) kan het

Rothamsted Park Grass Experiment dienen. (Lawes & Gibert 1880, Warren & Johnston 1964, Williams 1978, Van Dam 1981). In 1856 werden hier een groot aantal proefveldjes aangelegd, die sindsdien steeds op dezelfde manier werden bemest. Bij het begin van de proeven was een soortenrijk grasland aanwezig. De vegetatie hield ongeveer het midden tussen een kalkgrasland en een glanshaververbond, met 40-50 soorten per proefveld. Vergeleken worden hier veldje 3 (onbemest), veldje 1 (ieder jaar bemest met 48 kg N als $(NH_4)_2SO_4$) en veldje 17 (ieder jaar 48 kg N als $NaNO_3$). De botanische samenstelling van veldje 1 veranderde de eerste 15 jaar niet veel, maar na 120 jaar is een zeer soortenarm grasland ontstaan, overheerst door Agrostis tenuis en verder slechts 2 grassoorten (Anthoxanthum odoratum en Festuca rubra) en 2 kruiden (Luzula campestris en Potentilla reptans). Er is een dikke viltige zode ontstaan met veel onverteerd strooisel, die een 3-4 cm dikke A_o-horizon vormt. Op het met $NaNO_3$ bemeste veldje en het onbemeste veldje is nog steeds een soortenrijke vegetatie aanwezig met 30-35 soorten. Als depositie vanuit de atmosfeer van ammoniumsulfaat een zelfde uitwerking zou hebben als een overeenkomstige hoeveelheid bemesting, gaan dergelijke vegetatietypen een droeve toekomst tegemoet. De pH van de proefveldjes is voor het eerst gemeten in 1923 (Crowther 1925) en in latere jaren o.a. in 1959.

Tabel 26. Verloop van de pH in de loop der tijd op sinds 1856 op verschillende wijze bemeste proefveldjes te Rothamsted.

		pH	
proefveld	diepte (cm)	1923	1959
3; geen	0-23	5.7	5.2
bemesting	23-46	6.2	5.3
17; 48 kg N	0-23	6.3	5.7
als $NaNO_3$	23-46	6.2	5.5
1; 48 kg N	0-23	4.8	4.0
als $(NH_4)_2SO_4$	23-46	6.2	5.2

Uit het verloop van de pH in de tijd en met de diepte en de buffercapaciteit van de grond bij meerdere proefveldjes kan geconcludeerd worden dat de pH van de bovenste 23 cm bij het begin van de proeven ongeveer 6.5 zal zijn geweest. De hoeveelheid H^+-input om de daling van de pH te bewerkstelligen kan vervolgens berekend worden met de titratiecurve van de bodem, zoals gegeven door Crowther (1925). Hierbij moet echter wel bedacht worden dat langzame verwering en nieuwvorming van mineralen niet tot uiting komen in een titratiecurve. Het is met de beperkte hoeveelheid beschikbare gegevens niet goed mogelijk een nauwkeurige stikstofbalans op te stellen en op deze manier een H^+-ionenbalans te berekenen voor stikstofomzettingen. Een berekening met de simpele veronderstelling dat alle toegevoegde NH_4^+ wordt genitrificeerd en ofwel door het gewas wordt opgenomen en afgevoerd, ofwel door uitspoeling verdwijnt, zou een verschil tussen de veldjes 1 en 17 moeten opleveren van 6.7 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$.

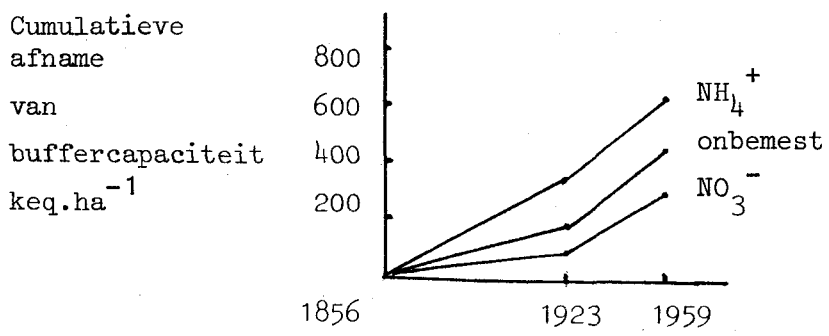


Fig.13 Uit titratiecurves en pH-waarnemingen van de bovenste 46 cm berekende afname van de buffercapaciteit van verschillend bemeste proefveldjes te Rothamsted.

Uit de titratiecurves en pH-waarnemingen wordt dit verschil berekend als 3.2 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$. Wat echter ook duidelijk wordt uit de grafiek is dat er zonder enige vorm van bemesting toch verzuring is opgetreden en wel overeenkomend met 4.1 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$. Dit zal voor een belangrijk gedeelte veroorzaakt zijn door bodemademhaling. Bemesting met 3 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$ NH_4^+ verhoogt de verzuring in de bovenste 46 cm met ongeveer 1.8 keq., terwijl toediening van 3 $keq.ha^{-1}.a^{-1}NO_3^-$ de verzuring met ongeveer 1.4 $keq.ha^{-1}.a^{-1}$ verlaagt. Bij sterkere verzuring o.i.v. toediening van 9 keq. NH_4^+ $ha^{-1}.a^{-1}$ op andere proefveldjes blijkt de pH niet verder te dalen dan tot 3.7. We zijn dan terechtgekomen op een punt waarbij de pH van de bodem vrijwel geheel door bufferreacties wordt bepaald, waarbij Al^{3+} betrokken is. De buffering is dan zo sterk en de eventuele verwering van Al-silicaten zodanig dat de pH niet verder daalt.

7 GERAADPLEEGDE LITERATUUR

Abrahamsen, G. e.a. 1977. Impacts of acid precipitation on coniferous forest ecosystems. Water, Air, Soil Pollut 8 (1): 57-53.

Alcock, M.R. & A.J. Morton. 1981. The sulphur content and pH of rainfall and of throughfall under pine and birch. J.Appl.Ecol. 18 835-839.

Almer, B., W.T.Dickson, C. Ekstrom, and E. Hornstrom, 1978. Sulphur pollution and the aquatic ecosystem: in Nriagu (ed.)

Andersson-Calles, U.M. & E.Eriksson. 1979. Mass balance of dissolved inorganic substances in three representative basins in Sweden. Nordic Hydrology: 99-114.

Andre, H.M., C.Bolly, and Ph.Lebrun 1982. Monitoring and mapping air pollution through an animal indicator: a new and quick method. J.Appl. Ecol. 19: 107-111.

Archibald, O.W. 1978. Vegetation recovery following pollution control at Trail, British Columbia. Can.J.Bot.56: 1625-1637.

Arnolds, E.J.M. & R.van der Meyden. 1976. Standaardlijst v.d.Ned.Flora. Rijksherb.Leiden.

Asman, W.A.H., & J.Slanina. 1980. Meteorological interpretation of the chemical composition of precipitation and some results of sequential rain sampling. In: Drabløs, D. & Tollan, A. (eds.).

Asman, W.A.M., P.J.Jonker. J.Slanina, & J.H.Baard. 1982. Neutralization of acid in precipitation and some results of sequential rain sampling. In: Georgii & Pankrath.

Asman, W.A.H., J.Slanina, & J.H.Baard. Meteorological interpretation of the chemical composition of rain-water at one measuring site.

Bache, B.W. 1980. The acidification of soils. In: Hutchinson & Havas. (eds.).

Bloom, P.R., M.B. McBride, & R.M.Weaver. 1979. Aluminium organic matter in acid soils: buffering and solution aluminium activity. Soil Sc.Soc. Amer. J.43: 488-493.

Bonté, J. 1977. Effets du SO_2 sur les vegetaux en plein champ, a faible concentration et appliqué d'une facon permanente. Min.Agric.de France, INRA.

Bosse, I. 1964. Verwitterungsbilanzen von charakteristischen Bodentypen aus Flugsanden der nordwestdeutschen Geest (Mittel-Weser-Gebiet) Diss. Univ.Göttingen.

Braekke, F.H. 1976. Impact of acid precipitation on Forest and Freshwater Ecosystems in Norway. SNSF-project, Oslo-Ås.

Breemen, N. van. P.A. Burrough, E.J.Velthorst, H.F.van Dobben, Toke de Wit, T.B. Ridder, & H.F.R. Reynders. 1982. Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall. Nature 299(5883): 548-550.

Breemen, N. van & E.R.Jordens. 1982. Effects of atmospheric ammonium sulfate on calcareous and non-calcareous soils of woodlands in the Netherlands. Proc.workshop on the effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. Göttingen.

Breemen, N. van & J.Mulder. 1983. Acidification and alkalinization of soils. Concept manuscript to be submitted for publication in Plant and Soil.

Bremer, P. 1979. Een afrondende studie van het geslacht Dicranum sectie Dicranum. Doct.versl.R.U.Groningen, Lab.v.Plantensystematiek 38p.

Bremer, P. & D.A.J.Vogelpoel 1979. Bijdragen tot de revisie van de Nederlandse bladmossen 2. Dicranum Medw.Sectie Dicranum. Lindbergia 5: 121-125.

Brown, K.A. 1982. Sulphur in the environment: A review. Environ. Pollut. (Series B) 3: 47-80.

Burns, D.A., J.N. Galloway, G.R. Hendrey 1981. Acidification of surface waters in two areas of the Eastern United States. Water Air Soil Pollut. 16(3): 277-285.

Carlisle, A., A.H.F.Brown, & E.J.White. 1967. The organic matter and nutrient elements in the precipitation beneath a sessile aok (Q.petraea) canopy. J.Ecol.54: 87-98.

Carlisle, A., A.H.F.Brown, & E.J.White 1967. The nutrient content of the stemflow and ground flora litter and leachates in a sessile oak (Q. petraea) woodland. J.Ecol.55: 615-627.

Chamberlain, A.C. 1975a. The movement of particles in plant communities. In: Vegetation and the atmosphere. 1. Principles. J.L.Monteith(ed.) Acad. Press. London.

Chamberlain, A.C. 1975b. Pollution in plant canopies. In: Heat and the mass transfer in the biosphere. 1. Transfer processes in the plant environment. De Vries, D.A. and N.H.Afgan(ed.) Halstead; New York, London

Clarkson, D.T. 1966. Aluminium tolerance in species within the genus Agrostis. J.Ecol.54: 167-178.

Cole, D.W. & M.Rapp. 1981. Elemental cycling in forest ecosystems in: Reichle, D.E. (ed.) Dynamic Properties of Forest Ecosystems.Cambr. Univ.Press.London.

Correll, D.L. 1977. Watershed Research in Eastern North America. Chesapeake Bay Center for Environmental Studies, Edgewater, Maryland.

Cronan, C.S. 1980. Solution chemistry of a New Hampshire subalpine ecosystem: a biogeochemical analysis. Oikos 34: 272-281.

Cronan, C.S. & Schofield, C.L. 1979. Aluminium leaching response to acid precipitaion: effects on high-elevation watersheds in the northeast. Science (USA) 204: 304-306.

Crowther, E.M. 1925. Studies in Soil Reaction. J.Agr.Sc. 15: 201-255.

Dam, D. van 1981. Een analyse van de diversiteit van de Rothamsted-Park-Grass-Plots. RIN rapport, Leersum.

Dam, H. van, G.Suurmond, & C.J.F. ter Braak, 1981. Impact of acidification on diatoms and chemistry of Dutch moorland pools. Hydrobiologia 83: 425-459.

Davies, T.D. &. K.W.Nicholson, 1982. Dry deposition velocities of aerosol sulphate in rural eastern England. In: Georgii, H.W. & Pankrath, J. (eds.) Deposition of atmospheric pollutants. Reidel, Dordrecht/Boston/ London.

Denmead, O.T., J.R.Simpson, and J.R.Freney 1974. Ammonia flux into the atmosphere from a grazed pasture. Science, N.Y. 185: 609-610.

Dillon, P.J., D.S. Jeffries, and W.A.Schneider 1982. The use of calibrated lakes and watersheds for estimating atmospheric deposition near a large point source. Water, Air Soil Pollut. 18: 241-258.

Dobben, H.F. van 1975. Veranderingen in de epiphytenflora en- vegetatie in de omgeving van 's-Hertogenbosch in de jaren 1900-1974. Intern Rapport R.U.U. en RIN.

Dobben, H.F. van 1982. Verslag over interpretatie van througfall & stemflow en bulk precipitation. RIN, Leersum.

Drabløs, D., & A.Tollan (eds.) 1980. Ecological impact of acid precipitation. S.N.S.F.Proj. Oslo, 1980.

Driscoll, C.T. 1980. Aqueous speciation of aluminium in the Adirondacks region of New York State. Nature 284: 161-164.

Eaton, J.S., G.E.Likens & F.H.Bormann 1973. Throughfall and stemflow chemistry in a northern hardwood forest. J.Ecol.61: 495-508.

Evans, L.S. 1982. Biological effects of acidity in precipitation on vegetation: a review. Environm. and Exp.Botany 22(2): 155-169.

Evans, L.S. 1982. Effects of acidity in precipitation on terrestrial vegetation. Water Air Soil Pollut. 18: 395-403.

Fassina & Lazzarini 1981. Sulphur dioxide atmospheric oxidation in the presence of ammonia. W.A.S.P. 15: 343-352.

Ferguson, P. & J.A. Lee 1980. Some effects of bisulphite and sulphate on the growth of Sphagnum species in the field. Environ.Poll.21: 59-71

Ferguson, P., J.A. Lee, and J.N.B. Bell 1978. Effects of sulphur pollutants on the growth of Sphagnum species. Environ. Pollut 16: 151-162

Fijalkowski, D., A. Sokolowski, and L.Puszkar 1978. Rarer synanthopic plants in the environs of nitrogen works in Pulawy, Poland Ann.Univ.Mariae Curic-Sklodowska. Sect.C.Biol. 32: 97-106.

Fischer, W. 1974. Berg Wolverleih oder Arnika (Geschützte pflanzenarten 10). Naturschutzarbeit in Berlin und Brandenburg 10: 7-10.

Francis, A.J. 1982. Effects of acidic precipitation and acidity on soil microbial processes. Water Air Soil Pollut 18: 375-394.

Frissel, M.J. 1980. Stikstof in de landbouw. Een inventarisatie. Natuur & Techniek 48(8): 570-587.

Gardner, L.R. 1981. Element mass balances of South Carolina coastal plain watersheds. Water Air Soil Pollution 15: 271-284.

Garland, J.A. 1981. Enrichment of sulphate in maritime aerosols. Atmos. Environ 15(5): 787-791.

Garland, J.A. & J.R.Branson 1977. The deposition of sulphur dioxide to pine forest assessed by a radioactive tracer method. Tellus 29(5): 445-454.

Georgii, H.W. & J.Pankrath 1982. Deposition of atmospheric pollutants. Reidel, Dordrecht etc.

Gilbert, O.L. 1968. Biological indicators of air pollution. Ph.D.Thesis University of Newcastle upon Tyne.

Ginevan, M.E., M.M.Lane, and L.Greenberg 1980. Ambient air concentration of sulfur dioxide effects flight activity in bees. Proc.Nat.Acad.Sci. U.S.A. 77/10: 5631-5633

Glavas, V., & K. Koenies 1978. Mineralstickstoff-Gehalte und N-Nettomineralisation im Boden eines Fichten forstes und seines Kahlschlages während der Vegetationsperiode 1977. Oecol.Plant.13(3): 207-218

Grodzinski, W. 1981. Species and ecosystem level bioindicators of airborne pollution: An analysis of two major studies. Water Air Soil Pollut 16: 33-53.

Grodzinski, W., & J.Weiner (eds.) 1981. Forest Ecosystems in Industrial Regions-Studies on Energy, Nutrients and Pollutants Cycling in Niepolomice Forest, Southern Poland. Ecological Studies. Springer Verlag, Berlin 355p.

Hackett, C. 1964, 1965, 1967. Ecological aspects of the nutrition of Deschampsia flexuosa. J.Ecol. 52: 159-167, 53: 315-333, 55: 831-840

Haines, T.A. 1981. Acidic Precipitation and Its Consequences for Aquatic Ecosystems: A Review. Trans.Am.Fish.Soc.110(6): 669-707.

Havill, D.C. J.A. Lee & G.R.Stewart 1974. Nitrate utilisation by species from acidic and calcareous soils. New Phytol. 73(4): 121-1231.

Hegi, G. 1966. Illustrierte Flora von Mitteleuropa. Carl Hanser, München.

Heinrich, W. 1981. Über den Einfluss von Luftverunreinigungen auf Ökosysteme. I. Literaturübersicht. Wiss.Ztschr.Friedrisch-Schiller-Univ.Jena. Math.-Naturwiss. 30(5): 621-644.

Hoffmann, W.A. Jr., S.E.Lindberg and R.R. Turner 1980. Precipitation acidity: the role of the forest canopy in acid exchange.

Hosker, R.P., & S.E.Lindberg 1982. Review: Atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles. Atmospheric Environment 16(5): 889-910.

Hutchinson, T.C., & M.Havas (eds.) 1980. Effects of Acid Precipitation on terrestrial ecosystems. Plenum Press, New York/London.

Hutchinson, T.C. & L.M.Whitby 1977. The effects of acid rainfall and heavy metal particulates on a boreal forest ecosystem near the Sudbury smelting region of Canada. Water Air Soil Pollut 7(4): 421-438.

Heukels, H., & S.J. van Ooststroom 1975. Flora van Nederland. Wolters-Noordhoff, Groningen.

Jansen, E., & A. de Wit 1978. Veranderingen in de verspreiding van de cantharel in Nederland. Coolia 21(4): 117-123.

Johnson, D.W., & D.W.Cole 1980. Anion mobility in soils: Relevance to nutrient transport from forest ecosystems. Environ. Int. 3(1): 79-90.

Johnson, D.W., S.P.Gessel, M.J.Singer, & R.V.Minden 1977. Carbonic acid leaching in a tropical, temperate, subalpine and northern forest soil. Arctic Alpine Res.9: 329-343.

Johnson, D.W., J.Turner, & J.M.Kelly 1982. The Effects of Acid Rain on Forest Nutrient Status. Water Resources Res. 18(3): 449-461.

Johnson, N.M., C.T.Driscoll, J.S.Eaton, G.E.Likens, & W.H.Mcdowell 1981. 'Acid rain', dissolved aluminum and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire. Geochim. Cosmochim. Acta 45: 1421-1437.

Lawes, J.B., & J.H.Gilbert 1880. Agricultural, botanical and chemical results of experiments on the mixed herbage of permanent grassland, conducted for more than twenty years in succession on the same land. Part I. The agricultural results. Phil.Trans. A&B 171: 289-416.

Lebrun, P.H., J.M.Jacques, M.Goossens, and G.Wauthy 1978. The effect of interaction between the concentration of SO_2 and the relative humidity of air on the survival of the bark-living bioindicator mite Humerobatus rostrolamellatus. Water Air Soil Pollution 10: 269-275.

Lee, E.H., H.E.Heggestad, and J.H.Bennett 1982. Effects of Sulphur Dioxide Fumigation in Open-Top Field Chambers on Soil Acidification and Exchangeable Aluminum. J. Environ, Qual. 11(1): 99-102.

Lee, J.L., & D.E.Weber 1982. Effects of Sulphuric Acid Rain on Major Cation and Sulphate Concentrations of Water Percolating Through Two Model Hardwood Forests. J.Environ. Qual 11(1): 57-64.

Likens, G.E., F.H.Bormann, e.a. 1977. Biogeochemistry of a forested ecosystem. Springer, New-York.

Lindsay, W.L. & M.Sadiq 1980. Use of pe+pH as a redox parameter in soils. Soil Sci.Soc.Am.J.44:

Marggrander, E. & F.Flothmann 1982. Dry deposition of particles: comparison of published experimental results with model predictions. In: Georgii, H.W. & J.Pankrath (eds.) Deposition of atmospheric pollutants, Reidel, Dordrecht/Boston/London.

Martin, C.W. 1979. Precipitation and streamwater chemistry in an undisturbed forested waterstred in New Hamspshire. Ecology 60: 36-42

Mathe, P. 1982. Artenschwund auch durch Luftverunreinigung. Mitt. Landesamstelt für Ökologic etc. 7/1: 33-36.

Matzner, E. 1980. Untersuchungen zum Elementhaushalt eines Heide-Ökosystems (Calluna vulgaris) in Nordwestdeutschland. Göttinger Bodenkundliche Berichte 63.

Matzner, E. & W.Hetsch 1981. Beitrag zum Elementsaustrag mit dem Sickerwasser unter verschiedener Ökosysteme in nordwestdeutschen Flachland. Z.Pfl.ernähr. und Bodenk.144(1): 64-73.

Matzner, E. & B.Ulrich 1980. The transfer of chemical elements within a heath-ecosystem (Calluna vulgaris) in Northwest Germany. Z.Pfl. ernähr. & Bodenk. 143: 666-678.

Matzner, E. & B.Ulrich 1980. Untersuchungen zum Elementshaushalt eines Heide-Ökosystems. Göttinger Bodenk.Ber.63: 1-120.

McMahon, T.A., & P.J.Denison 1979. Review paper: empirical atmospheric deposition parameters-a survey. Atmosph.Environ. 13: 571-585.

MEETNET KNMI/RIV. Meetnet voor de bepaling van de chemische samenstelling van de neerslag in Nederland. Jaaroverzicht 1978./1980.

Meiwes, K.J. & P.K.Khanna 1981. Distribution and Cycling of Sulphur in the Vegetation of Two Forest Ecosystems in an Acid Rain Environment. Plant & Soil 60(3): 369-375.

Meiwes, K.J., P.K.Khanna, and B.Ulrich 1980. Retention of sulphate by an acid brown earth and its relationship with the atmospheric input of sulphur to forest vegetation. Z.Pflanzenernähr. Bodenk.143(4): 402-411.

Mennema, J, A.J.Quené-Boterenbrood, & C.L.Plate 1980. Atlas v.d.Ned. Flora. Uitgestorven en zeer zeldzame planten. Kosmos, Amsterdam.

Miller, H.G., J.M.Cooper, & J.D.Miller 1976. Effect of nitrogen supply on nutrients in litter fall and crown leaching in a stand of Corsican pine. J.Appl.Ecol.13: 233-248.

Minderman, G., & K.W.F.Leeflang 1968. The amounts of drainage water and solutes from lysimeters planted with either oak, pine or natural dune vegetation, or without any vegetation. Plant & Soil 28: 61-80.

Monteith, J.L.(ed.) 1975. Vegetation and the atmosphere. 1.Principles. London, Acad.Press.

Monteith, J.L.(ed.) 1976. Vegetation and the atmosphere 2.Case studies. London,Acad.Press.

Nash, T.H. & E.H.Nash 1974. Sensitivity of Mosses of Sulphur Dioxide. Oecologia (Berl.) 17: 257-263.

Nationaal Meetnet Luchtverontreiniging 1979. Verslag oktober 1978-oktober 1979. NML/RIV.

Nationaal Meetnet Luchtverontreiniging 1975. Verslag winterhalfjaar 1974-1975 NML/RIV.

NG Kee Kwong, K.F. & P.M. Huang. 1979. The relative influence of low-molecular-weight, complexing organic acids on the hydrolysis and precipitation of aluminum. Soil Science 128(6): 337-342.

Nicholson, I.A., I.S.Paterson, & F.T.Last 1980. Methods for studying acid precipitation in forest ecosystems. Inst.Terr.Ecol., Cambridge, 36pp.

Nilssen, J.P. 1980. Acidification of a small watershed in Southern Norway and some characteristics of acidic aquatic environments Int. Revue. ges.Hydrobiol.65(2): 177-207.

Nilsson, S.I., H.G.Miller, and J.D.Miller 1982. Forest growth as a possible cause of soil and water acidification: an examination of the concepts. Oikos 39(1): 40-49.

Nriagu, J.O. (ed.) 1978. Sulphur in the environment.

Olson, R.K., W.A.Reiners, C.S. Cronan, & G.E.Lang 1981. The chemistry and flux of throughfall and stemflow in subalpine balsam fir forests. Holarctic ecology 4: 291-300.

Pačes, T. 1982. Natural and Anthropogenic Flux of Major Elements from Central Europe. Ambio 11(4): 206-208.

Preston, E.M.,W.K. Lauenroth, J.L. Doop (eds.) 1981. The effects of sulphur dioxide air pollution on a grassland ecosystem. Ecological Studies Springer Verlag Berlin.

Puckett, K.J., F.D. Tomassini, E.Nieboer, & D.H.S.Richardson 1977. Potassium efflux by lichen thalli following exposure to aqueous sulphur dioxide. New Phytol.79(1): 135-145.

Raabe, E.W. & W.Saxen 1955. Über Arnica montana und den Nardus Rasen Mitt.Arb.Gem.Floristik in Schl.Holst. und Hamburg. 5: 185-211.

Reuss, J.O. 1980. Simulation of soil nutrient losses resulting from rainfall acidity. Ecological modelling Vol.11 no.1 Colorado State Univ. Ft.Collins.

Reynolds, R.C. & N.M.Johnson 1972. Chemical weathering in the temperate glacial environment in the Northern Cascade Mountains. Geoch.Cosmochim. Acta, 36: 537-559.

Richter, A. & L.Granat 1978. Pine forest canopy throughfall measurements. Univ.of Stockholm, Dept. of meteorology/Int.Meteorol.Inst., Rept.1978-03-01 Stockholm, 25 pp.

Rompaey, E.van, & L.Delvosalle 1972. Atlas de la flore Belge et Luxembourgeoise Brussel.

Rijksen-Graatsma, A.G. 1971. De invloed van luchtverontreiniging op wilde planten. Krommerijnproject.

Schnitzer, M., and S.U.Khan 1978. Soil Organic Matter. Elsevier, Amsterdam

Schnitzer, M., and H.Kodama 1976. The dissolution of micas by fulvic acid. Geoderma 15: 381-391.

Sebald, O. 1976. Veränderungen der Flora der Wälder, der Moore und des Grünlandes in jüngeren Zeit.Deel 5. Stuttg.Beiträge zur Naturkunde.

Sehmel, G.A. 1980. Particle and gas dry deposition: A review. Atmospheric Environm.14: 983-1011.

Smidt, J.T. de 1977. Heathland vegetation in the Netherlands. Phytocoenologia 4: 258-316.

Smidt, J.T. 1981. De Nederlandse heidevegetaties. Wet.Meded.K.N.N.V. 144.

Soest, J.L. 1929. Plantengeografische districten in Nederland. De Levende Natuur 33(10): 311-318.

Sollins, P., & F.M.McCorison 1981. Nitrogen and Carbon Solution Chemistry of an Old Growth Coniferous Forest Watershed Before and after Cutting. Water Resources Res.17(5): 1409-1418.

Sollins, P., C.C.Grier, F.M. McCorison, K.Gromack Jr., R.Fogel and R.L. Fredriksen 1980. The internal cycles of an old-growth Douglas-fir ecosystem in western Oregon. Ecol.Monogr.50: 261-285.

Strayer, R.F., C.Lin, & M.Alexander 1981. Effect of simulated Acid Rain on Nitrification and Nitrogen Mineralization in Forest Soils. J.Environ. Qual 10(4): 547-551.

Strayer, R.F., and M.Alexander 1981. Effects of simulated acid rain on glucose mineralization and some physicochemical properties of forest soils. J.Environ.Qual. 10(4): 460-465.

Stumm, W., & J.J.Morgan 1970. Aquatic chemistry. Wiley New York etc. 583 pp.

Tan, K.H. 1980. The release of silicon, aluminum and potassium during decomposition of soil minerals by humic acid. Soil Sc.129/1: 5-11

Taylor, J.E., W.C.Leininger, and M.W.Hoard 1980. Plant community monitoring in the vicinity of Colstrip, Montana. In: The bioenvironmental Impact of a Coal-Fired Power Plant.Fifth Interim Report, Colstrip Montana (ed.E.M. Preston and D.W. O'Guinn). Corvallis Environ. Res.Lab.US/EPA, Corvallis, Oregon.

Thompson, M.E. 1982. The cation denundation rate as a quantitative index of sensitivity of Eastern Canadian rivers to acid atmospheric precipitation. Water Air Soil Poll. 18: 215-226.

Tuttel, J. 1975. Beschermde planten (2) Wolverlei. De natuurgids 13: 35-37

Ulrich, B. 1981. Theoretical consideration of the ion cycle in forest ecosystem. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 144(6): 647-659.

Ulrich, B., R.Mayer, & P.K.Khanna 1979. Deposition von Luftverunreinigung und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling. Sauerländers Verlag, Frankfurt/M.

Ulrich, B., R.Mayer, & P.K.Khanna 1980. Chemical changes due to acid precipitation in a loess-derived soil in central Europe. Soil Sc. 130: 193-199.

Unsworth, M.H. 1980. Evaluation of atmospheric inputs. 1.Dry deposition of gases and particles onto vegetation: A. review. 2. Evaluation of gaseous and particulate inputs from the atmosphere. pp.9-15 en 17-20 in: Methods for studying Acid Precipitation in Forest Ecosystems. Inst.Terr.Ecology, Cambridge.

Varshney C.K., & K.K.Garg 1980. Significance of leaf surface characteristics in plant responses to air pollution. Water, Air Soil Pollut 14: 429-433.

Verstraten, J.M. 1982. De bodem als bufferend systeem tegen verzuring. Inaugurele rede Univ.Amsterdam 18 oktober 1982.

Ward, S.D. The phytosociology of calluna arctostaphylos heaths in Scotland and Scandinavia part.3 a critical examination of the arctostaphyleto-callunetum. J.Ecol.59(3)1971 697-712 A.

Warren, R.G., & A.E.Johnston 1964. The Park Grass Experiment. Report Rothamsted exp. Stn. for 1963: 240-262.

Waters, S.J.P., & C.D.Pigott 1971. Mineral nutrition and calcifuge behaviour in Hypericum. J.Ecol.59(1): 179-187.

Westhoff, V., & A.J.den Held 1975. Plantengemeenschappen in Nederland. Thieme, Zutphen.

Westhoff, V., P.A.Bakker, C.G.van Leeuwen, E.E.van der Voo, & I.S.Zonneveld 1973. Wilde planten. Flora en vegetatie in onze natuurgebieden. Deel 3. De hogere gronden. Ver.Beh.Natuurmon.Ned.

Wiklander, L., & A.Anderson 1972. The replacing efficiency of hydrogen ion in relation to base saturation and pH. Geoderma 7: 159-165.

Wisniewski, J. 1982. The potential acidity associated with dews, frosts and fogs. Water, Air Soil Pollut. 17: 361-377.

Wit, A.de 1976. Epiphytic Lichens and Air Pollution in The Netherlands. J.Cramer. Vaduz.

Williams, E.D. 1978. Botanical composition of the Park Grass Plots at Rothamsted, 1856-1976. Rothamsted Exp. Station, Harpenden.

Zinder, S.H., & T.D. Brock 1978. Microbial transformations of sulfur in the environment. In: Nriagu, J.O. (ed.) Sulphur in the Environment. Part.II Ecological Impacts: 445-466.

8 OPMERKINGEN OVER VERBREIDING EN EKOLOGIE VAN BESTUDEERDE SOORTEN

In dit hoofdstuk zijn enige gegevens bijeengebracht over de verbreiding en ekologie van een twintigtal soorten. Er is onder meer aangegeven in hoeveel uurhokken een soort voor en na 1950 voorkwam. Evenals in tabel 10 zijn bij het aantal UH voor 1950 twee getallen gegeven. Het getal tussen haakjes betreft het aantal UH voor 1950 gecorrigeerd door:

a. het te vermeerderen met het aantal UH waar de soort alleen na 1950 werd waargenomen, als dit UH betrof die voor 1950 slecht onderzocht zijn (zie tabel 1)
b. het aantal UH te verminderen met de UH waar de soort alleen voor 1950 voorkwam, en waar na 1950 onvoldoende soorten aanwezig waren die karakterisitiek zijn voor het pleistoceen (zie tabel 2)

Arnica montana

Wolverlei of valkruid is een kensoort van het Violion caninae (W & dH 1975). Komt voor op vaak iets grazige plekken op lemige podzolen met heide, vrijwel uitsluitend op het pleistoceen. Standplaatsaanduidingen worden gegeven door Fischer (1974), Raabe en Saxen (1955), Sebald (1976), Tuttel (1975) en Westhoff e.a. (1973). Vooral in het Drents district komt Arnica nog veelvuldig voor. In het Gelders district is de soort sterk achteruitgegaan en ze is verdwenen uit het Kempens district. Nederland ligt trouwens aan de zuidgrens van het laagland-areaal van de soort. Voor 1950 aanwezig in 182 UH (158), na 1950 in 109 UH. De achteruitgang van de soort is volgens Tuttel (1975) het gevolg van het verdwijnen van geschikte biotopen door ontginning, ruilverkaveling, ontwatering en intensieve pluk voor commerciële doeleinden. Ook bij de bewerking van de uurhokgegevens komt naar voren dat de achteruitgang in uurhokken waar tegenwoordig weinig geschikt biotoop meer is sterker is dan in uurhokken waar nog grotere oppervlakten heide aanwezig zijn. Worden echter alleen die uurhokken in beschouwing genomen waar nog grotere oppervlakten heide aanwezig zijn (biotoopklassen 5,6 en 7), dan wordt toch een sterke correlatie tussen de achteruitgang van deze soort en het SO_2-95-percentiel gevonden, terwijl de bijdrage aan de verklaarde variantie van de

biotoopklassenindeling maar zeer gering is. Verzuring van het substraat en extra toevoer van stikstof door zure neerslag kunnen niet worden uitgesloten als mogelijke oorzaak voor de achteruitgang van Arnica.

Antennaria dioica

Het rozenkransje is een kensoort van het Violion caninae (W & dH 1975) en komt voor in droge, schrale graslanden, zowel in de duinen als op het pleistoceen. Antennaria kwam ook voor 1950 al veel meer voor in Noord- dan in Zuid-Nederland. De soort ontbreekt vanouds in de Zeeuwse duinen en komt in België vrijwel alleen voor in de Ardennen ten zuidoosten van de Maas.
In Nederland is de soort zeer sterk achteruitgegaan; voor 1950 292 UH (227), sinds 1950 72 UH, sinds 1950 in Zuid-Nederland nog slechts in 5 UH. Door biotoopverlies zullen vooral op het pleistoceen veel groeiplaatsen verloren zijn gegaan. De achteruitgang van deze soort vertoont een sterke correlatie met de luchtverontreiniging, evenals dit het geval is bij de naamgevende soort van het Violion caninae (zie aldaar) en bij Filago minima, waar Antennaria nauw verwant mee is; vroeger werd Antennaria dioica zelfs bij het geslacht Filago ondergebracht. Een aantal Filago-soorten is sinds 1930-1940 geheel uit Nederland verdwenen (Filago arvensis, F. lutescens en F. pyramidata), terwijl Filago vulgaris zeer zeldzaam is geworden (Mennema e.a. 1980). Ook in België zijn Filago arvensis, F. lutescens en F. pyramidata na 1930 vrijwel niet meer aangetroffen. In de Atlas van de Nederlandse Flora wordt opgegeven dat een reden voor de achteruitgang van deze soorten niet bekend is. Vanwege de correlatie tussen achteruitgang in uurhokverbreiding van Filago-soorten en Antennaria dioica en het SO_2-95-percentiel verdient het aanbeveling deze soorten via begassingsexperimenten te onderzoeken op hun gevoeligheid voor SO_2.

Botrychium lunaria

De maanvaren is evenals o.a. Arnica montana en Antennaria dioica een kensoort van het Violion caninae (W & dH 1975). Voor 1950 gevonden in 80 (57) uurhokken, sinds 1950 in 63 UH. De soort komt voor in matig droge schrale graslanden, zowel in de duinen als op het pleistoceen. In de duinen is de

soort niet achteruitgegaan, wel op het pleistoceen. Vooral biotoopverlies door allerlei oorzaken zal hiervoor een reden zijn, zoals ook duidelijk blijkt uit de bijgevoegde grafiek en uit de berekeningen, waarbij getracht werd de variantie in het percentage achteruitgang te verklaren met de klassenindelingen voor biotoop en luvo. Een correlatie tussen achteruitgang van de soort op het pleistoceen en luvo zal trouwens door het geringe aantal uurhokken, zowel voor als na 1950, in Brabant en Noord- en Midden-Limburg niet duidelijk naar voren kunnen komen. Opvallend is trouwens ook dat Botrychium in België sinds 1930 in veel minder uurhokken voorkomt dan voor 1930 en tegenwoordig vrijwel beperkt is tot de zuidelijke Ardennen (van Rompaey & Delvosalle, 1972). In hoeverre luchtverontreiniging hiervoor verantwoordelijk zou kunnen zijn is niet duidelijk.

Cantharellus cibarius

Over de achteruitgang van de cantharel is gepubliceerd door Jansen en De Wit (1978). Deze auteurs noemen als mogelijke oorzaak een voortschrijdende successie, maar vinden ook een duidelijke correlatie tussen achteruitgang van deze soort en de soortenrijkdom aan epifytische korstmossen. Bij het nu uitgevoerde onderzoek bleek ook een sterke correlatie tussen de achteruitgang en het SO_2-95-percentiel. Het biotoop van de cantharel bestaat uit lichte eiken- en berkenbossen, vaak op stuifzand met een gering organische-stofgehalte. Bij een toenemende dikte van de Ao-horizon blijken minder cantharellen voor te komen, d.w.z. de achteruitgang bleek positief gecorreleerd met een toenemend organische-stofgehalte van de bovenste paar cm, waarbij Ao en A1, c.q. Ao en A/C horizon niet apart werden bemonsterd. Ook werd een verband gevonden tussen pH van de bovengrond en achteruitgang van de cantharel (Jansen en De Wit 1978). Bij stuifzanden bestaat trouwens in het algemeen een correlatie tussen de dikte van de Ao-horizon en de pH van de bovengrond. Het kan niet uitgesloten worden geacht dat de achteruitgang van de cantharel samenhangt met een extra snelle verzuring van de weinig gebufferde humusarme zandgronden waarop de soort voorkomt, als gevolg van zure neerslag. Van biotoopverlies zoals aangegeven door de hier gebruikte biotoopklassenindeling blijkt geen sprake te zijn. De soort blijkt zeer sterk gebonden te zijn aan uurhokken die ingedeeld zijn in de biotoopklassen (5), 6 en 7, zowel voor als na 1970.

Empetrum nigrum

Kraaiheide is een soort van vochtige tot natte heide- en hoogveenvegetaties die ook in drogere heidevegetaties voorkomt, maar dan vaak op noordhellingen. In de duinheiden op de Waddeneilanden komt de soort veel voor, evenals in een aantal heidevegetaties in Zuidoost-Friesland en Drenthe. Op de Veluwe is de soort minder algemeen. Het areaal van Empetrum is circum-polair, Nederland bevindt zich aan de zuidgrens van het laagland-areaal. Tegenover een aantal nieuwe uurhokken staat een achteruitgang vnl. in het zuidelijke gedeelte van het Nederlandse areaal. Voor 1950 in 203 (178) uurhokken, na 1950 in 165 UH. Voor veel uurhokken waar de soort verdwenen is zal biotoopverlies door ontginning, bebouwing en bebossing als oorzaak aangewezen kunnen worden. Omdat vooral langs de zuidgrens van het Nederlandse areaal de uurhokverbreiding is verminderd, bestaat ook een hoge correlatie met het SO_2-95-percentiel, die zelfs veel meer van de variantie in het percentage achteruitgang verklaart dan de biotoopklassenindeling. Omdat klimatologische factoren langs een areaalgrens een grote rol kunnen spelen is het minder waarschijnlijk dat de correlatie tussen SO_2-95-percentiel en de achteruitgang van Empetrum op een oorzakelijk verband berust.

Corydalis claviculata

De rankende helmbloem komt voor in heggen en houtwallen op beschaduwde plaatsen in zandige streken (H & v.O 1975). Ook op veenkaden in het Hafdistrict blijkt de soort aanwezig te zijn, evenals in niet al te arme eiken-berkenbossen en dennenbossen. Het is een kensoort van het Quercion robori-petraeae (W & dH 1975) met een eu-atlantische verbreiding (Hegi 1935). Noord-Limburg en de Achterhoek liggen dicht bij de zuidoostgrens van het areaal, maar ook in bossen in het Ruhrgebied komt de soort nog voor. Vooral in de Achterhoek, Noord- en Midden-Limburg en Brabant is het aantal uurhokken toegenomen. Ook uit de boswachterij Kootwijk is bekend dat Corydalis zich de laatste decennia heeft uitgebreid (Bannink e.a. 1973, Knol 1981, De Vries 1982). In hoeverre dit zou kunnen samenhangen met 'zure neerslag', eventueel speciaal met extra toevoer vanuit de atmosfeer van NH_4^+ is niet bekend. Uit de bijgevoegde staafgrafiek blijkt duidelijk dat in gebieden met een hoge waarde

voor het SO_2-95-percentiel veel vondsten in een uurhok pas sinds 1950 zijn gedaan.

Cuscuta epithymum

Het duivelsnaaigaren is een kensoort van de Nardo-Callunetea (W & dH 1975). Het is een parasiet die vooral woekert op Calluna, maar ook op Thymus, Trifolium, Sarothamnus en Vaccinium (H & v.O 1975). De soort is zeer sterk achteruitgegaan; voor 1950 in 456 (335) UH, na 1950 in 146 uurhokken. Deze sterke achteruitgang hangt ongetwijfeld samen met de enorme afname van het areaal aan heide en droge schrale graslanden in ons land. Dit blijkt ook duidelijk uit de grafiek van de cumulatieve frequentieverdeling van de uurhokken over de verschillende biotoopklassen en uit de correlatieberekeningen, waarbij geen variantie van het percentage achteruitgang wordt verklaard door de indeling in luchtverontreinigingsklassen, maar wel 45% door de biotoopklassenindeling. Alhoewel de afname van veel andere soorten van droge heidevelden en borstelgraslanden wel een positieve correlatie vertoont met de luchtverontreiniging, blijkt dit voor Cuscuta epithymum juist niet het geval te zijn. De cumulatieve frequentieverdelingen over de klassen van het SO_2-95-percentiel zijn dan ook voor en na 1950 vrijwel identiek. De speciale 'standplaats' van een parasiet als het duivelsnaaigaren verhindert trouwens ook een invloed van luchtverontreiniging via de bodem; een eventueel effect zou alleen te verwachten zijn op de uitsluitend aanwezige bovengrondse delen van deze soort.

Blechnum spicant

Het dubbelloof komt vooral voor op beschaduwde greppelwanden in vochtige bossen. De soort komt na 1950 in aanzienlijk minder uurhokken voor dan voor 1950 (voor 1950 in 492 (350) UH, na 1950 in 254 UH). De achteruitgang is regelmatig over geheel Nederland verdeeld. Een mogelijke oorzaak zou grondwaterstandsdaling kunnen zijn. Er is een duidelijke correlatie met de bij deze studie gebruikte criteria voor luchtverontreiniging.

Dicranum scoparium cfr.

Gegevens over de verbreiding van fructificerend materiaal van Dicranum scoparium zijn ontleend aan Bremer (1979) en Bremer & Vogelpoel (1979). Deze gegevens berusten alle op herbatiummateriaal. Voor 1950 werd Dicranum scoparium vooral fructificerend aangetroffen in het Duin-, en Drents- en Gelders district en in mindere mate in het Kempense Subcentreurope district. Na 1950 werd vrijwel geen fructificerend materiaal van D. scoparium meer verzameld in Zuid-Nederland; de vondsten zijn vrijwel beperkt tot de kust, vooral in het Waddendistrict. Op het pleistoceen werd de soort vrijwel alleen op de Veluwe fructificerend verzameld en veel minder in het Drents district. Het lijkt waarschijnlijk dat de Waddeneilanden voor 1950 onderbemonsterd zijn, maar de daar aangeplante dennenbossen zouden ook bijgedragen kunnen hebben aan het creëren van nieuwe, geschikte standplaatsen voor de soort. Er bestaat een sterke correlatie tussen de achteruitgang van fructificerend materiaal van D. scoparium en het SO_2-95-percentiel. Deze correlatie is veel sterker dan die met de biotoopklassenindeling. Het verdient aanbeveling oudere en recente gegevens over de verbreiding van veel meer mossoorten te onderzoeken op een mogelijke correlatie tussen achteruitgang in (uurhok)verbreiding en luchtverontreiniging. Ook vitaliteit en fertiliteit kunnen hierbij dienen als criteria voor de gevoeligheid. In de literatuur is ook voor veenmossen (Fergason e.a. 1978) de veronderstelling geuit dat de achteruitgang van soorten wel eens te wijten zou kunnen zijn aan luchtverontreiniging. Aangezien de rhizoïden van mossen slechts zeer oppervlakkig in een substraat doordringen en veenmossen doorgroeien op hun afstervende onderste stengeldelen. kunnen effecten van luchtverontreiniging die verlopen via beïnvloeding van de bodem sneller tot uiting komen bij deze taxonomische groepen dan bij dieper wortelende hogere planten. Nash & Nash (1974) vonden dat protonemas van Dicranum scoparium meer gevoelig zijn voor SO_2.

Hypericum pulchrum

Het fraai hertshooi wordt door Westhoff & Den Held (1975) opgegeven als kensoort van de Quercetea robori-petraeae en als differentiërende soort van het Fago-Quercetum. Ook in heidevegetatie komt H. pulchrum wel voor. Ward (1971) beschouwt de soort als differentiërende soort van het Arctostaphyletum-Callunetum. Door Heukels en Van Ooststroom (1975) wordt als

summiere standplaatsaanduiding droge bos en heidegrond opgegeven. Hegi (1935) geeft als standplaatsen kalkarme bodems. graag op zand. in droge naald- (vooral dennenbossen) en loofbossen, dwergstruikformaties, grazige heiden en aan bosranden. Als begeleidende soorten worden hier o.a. genoemd Nardus stricta, Aira praecox, Scleranthus perennis en Genista pilosa. Hypericum pulchrum blijkt niet op kalkrijke bodems voor te komen en is gevoelig voor door kalk geïnduceerde chlorose (Waters & Pigott 1972). H. pulchrum blijkt gevoelig te zijn voor HF (Rijksen Graatsma 1971).
In Nederland is de soort zeer sterk achteruitgegaan: voor 1950 122 (91) UH, na 1950 nog in 65 uurhokken. Na 1950 nauwelijks meer aangetroffen in Brabant en Noord- en Midden Limburg en ook in het Rijk van Nijmegen is de soort sterk achteruitgegaan. De cumulatieve frequentieverdelingen laten zien dat de achteruitgang vooral samenhangt met het SO_2-95-percentiel. Biotoopverlies blijkt niet zodanig te zijn dat de soort meer dan gemiddeld achteruitgegaan zou zijn in de lagere biotoopklassen.
Ook Hypericum hirsutum en Hypericum montanum, beide soorten van rijke bossen en de daarbij behorende mantel- en zoomgezelschappen, zijn in Nederland sterk achteruitgegaan. Volgens Mennema e.a. (1980) hangt dit samen met het kappen van oude bossen. Vooral in het Rijk van Nijmegen en het noorden van Limburg zijn beide soorten sterk achteruitgegaan. In hoeverre luchtverontreiniging hierbij een rol gespeeld heeft is niet bekend. Wel is duidelijk dat deze soorten vroeger niet zeldzaam waren in gebieden waar tegenwoordig een hoge luchtverontreiniging voorkomt.

Maianthemum bifolium

Dalkruid is een kensoort van het Quercion robori-petraeae (W & dH 1975). Voor 1950 in 310 (305) uurhokken, na 1950 in 351 UH. Omdat de soort veel wordt gekweekt bestaat de mogelijkheid dat sommige opgaven betrekking hebben op aangeplante of verwilderde exemplaren. Een aanwijzing hiervoor zou kunnen zijn dat de soort het minst is achteruitgegaan in de lagere biotoopklassen. Als uitsluitend de uurhokken in beschouwing worden genomen met biotoopklassen 5, 6 en 7, dus die uurhokken waar o.a. nog relatief veel acidofiele bossen voorkomen, blijkt uit de staafgrafiek toch een duidelijk verband tussen de achteruitgang van de soort in deze UH en het SO_2-95-percentiel. Opvallend is het ontbreken van M.bifolium, zowel voor als sinds 1950, in het gebied met een SO_2-95-percentiel hoger dan 250 ug/m^3.

Goodyera repens
Linnaea borealis
Trientalis europaea

Deze soorten komen bijna uitsluitend voor in naaldhoutbossen (kensoorten van de Vaccinio-Piceetea). Goodyera repens en Linnaea borealis zijn neofyten, die in deze eeuw spontaan zijn verschenen in aangeplante naaldbossen. Het voorkomen van Pyrola minor is niet zo sterk gebonden aan naaldbossen. De soort komt ook voor op andere plaatsen met meestal een laag ruwe zure humus, o.a. in duinvalleien in het Waddendistrict, dikwijls in struweel van Salix repens. Het verbreidingsgebied van deze soorten is boreaal-montaan en subarctischalpien. Van de genoemde soorten is alleen Pyrola minor duidelijk in uurhokverbreiding achteruitgegaan: voor 1950 in 138 (100), na 1950 in 77 uurhokken. In Noord-Nederland is het aantal uurhokken niet afgenomen. De achteruitgang van Pyrola minor is duidelijk met het SO_2-95-percentiel gecorreleerd, maar door de biotoopklassenindeling wordt evenveel variantie van het percentage achteruitgang verklaard. Door beide factoren samen wordt 68% van de variantie verklaard (corr. coëff. 0.825).

Lycopodium complanatum ssp. chamaecyparis
Lycopodium selago
Lycopodium annotinum

Deze drie wolfsklauwsoorten zijn altijd al zeldzaam geweest in Nederland. Lycopodium selago voor 1950 in 34 (19) UH, na 1950 in 11 uurhokken, Lycopodium annotinum voor 1950 in 8 (12) uurhokken, na 1950 in 15 uurhokken. Lycopodium complanatum is nog het minst zeldzaam: voor 1950 66 (51) UH, na 1950 in 22 UH. De standplaatseisen lijken op die van Lycopodium clavatum. Lycopodium selago komt in het Waddendistrict ook voor onder kruipwilgstruweel (H & v.O 1975). Omdat deze soorten zo zeldzaam zijn kunnen niet erg betrouwbare statistische uitspraken worden gedaan over correlaties tussen de achteruitgang van deze soorten en biotoopverlies of luchtverontreiniging. Wel ligt een aanzienlijk groter percentage van de uurhokken na 1950 in Noord-Nederland dan voor 1950 het geval was. Voor Lycopodium complanatum (de minst zeldzame) wordt verreweg de meeste variantie van het percentage achteruitgang met een grote waarschijnlijkheid door het SO_2-95-percentiel verklaard. De prothallia van wolfsklauwen bevinden zich geheel of gedeeltelijk onder

de grond en nemen met behulp van endotrofe mycorrhiza gedeeltelijk saprofytisch voedingsstoffen op. De ontwikkeling van de prothallia duurt buitengewoon lang. Bij Lycopodium selago duurt de kieming van de sporen 3 tot 5, bij L. clavatum en L. annotinum 6 tot 7 jaar en de ontwikkeling tot geslachtsrijpe prothallia resp. 5 tot 8 en 12 tot 15 jaar (Hegi 1935). Alleen al hierdoor is voor vestiging een buitengewoon stabiel milieu nodig, waar de condities voor wolfsklauwen jarenlang gunstig blijven. Als wolfsklauwen zich eenmaal gevestigd hebben, kunnen door vegetatieve vermeerdering grote klonen ontstaan.

Lycopodium clavatum

De grote wolfsklauw is een kensoort van het Calluno-genistion pilosae (W & dH 1975) en komt voor op zure, droge tot iets vochtige bodems met meestal een goed ontwikkeld podzolprofiel met een Ao-horizont bestaande uit ruwe humus. Komt ook voor op lichte plekken in naaldbossen (Hegi 1935). De soort is sterk achteruitgegaan, nl. van 213 (177) UH voor 1950 tot 71 UH na 1950. Uit het Kempens district is Lycopodium clavatum vrijwel verdwenen. Als oorzaak voor de sterke achteruitgang moet genoemd worden verlies aan biotoop door ontginning en bebossing van veel heidevelden. Als evenwel alleen die uurhokken in beschouwing worden genomen waar nog aanzienlijke heidevelden voorkomen blijkt ook een duidelijke correlatie tussen de achteruitgang van de soort en luchtverontreiniging. Verreweg de meeste variantie van het percentage achteruitgang wordt verklaard door de klassenindeling van het SO_2-95-percentiel en niet door het biotoop. Bij een SO_2-95-percentiel van 75-150 ug/m^3 blijkt de verhouding tussen het aantal uurhokken voor en na 1950 ongeveer twee keer zo groot te zijn als bij 150-300 ug/m^3. Omdat deze soort ook 's winters groen blijft en de luchtverontreiniging dan hoge piekwaarden kan bereiken zou invloed van SO_2 op de bovengrondse delen een rol kunnen spelen. Uit de literatuur (Fijalkowski e.a. 1978) is bekend dat Lycopodium clavatum verdwenen is uit bossen in de omgeving van een puntbron (stikstoffabriek) in Polen. Extra input van NH_4^+, hetgeen zowel verzurend als eutrofiërend kan werken, zou hierbij een rol kunnen spelen. Het voorkomen van de soort zou mogelijk sterk bepaald kunnen worden door de ontwikkelingsmogelijkheden van het prothallium (zie bij Lycopodium complanatum).

Polypodium vulgare

De eikvaren groeit o.a. op muren en veel op noordhellingen in de duinen, speciaal in het Waddendistrict, in eiken-berkenbossen en soms epifytisch op bomen. Voor 1950 in 834 (578), na 1950 in 480 uurhokken. Vooral in het zuidoosten is de soort veel sterker achteruitgegaan dan in andere gedeelten van Nederland. De variantie in het percentage achteruitgang wordt vrijwel uitsluitend verklaard door de klassenindeling van het SO_2-95-percentiel en niet door de biotoopklassenindeling. Als aan luvo als oorzaak van de achteruitgang van de eikvaren wordt gedacht zou dit vooral een effect op de bovengrondse delen kunnen zijn; de soort blijft ook 's winters groen, dus in de tijd dat de luchtverontreiniging vaak hoge piekwaarden bereikt. Voor zover de achteruitgang te wijten is aan een verminderd aantal vindplaatsen waar de soort epifytisch voorkomt, zou juist in deze gevallen vooral ook gedacht kunnen worden aan verzuring van het substraat (schors en sedimenten rijk aan organische stof in spleten van bomen).

Oxycoccus palustris

De veenbes is een kensoort van de Sphagnetalia magellanici en daarnaast differentiërend taxon van andere vegetatietypen met mesotrofe tot oligotrofe veengroei (W & dH 1975). Voorwaarde is o.m. een hoge grondwaterstand met weinig fluctuatie. Oxycoccus komt vrijwel alleen voor in het pleistocene deel van Nederland en op enkele plaatsen in het Hafdistrict, waar zich een ontwikkeling voltrekt naar de vorming van oligotroof veen. Het aantal uurhokken voor 1950 bedraagt 157 (145), na 1950 in 163 UH. Gerekend over heel Nederland is het aantal uurhokken dus niet afgenomen. Dit is echter de resultante van een toename van het aantal geregistreerde uurhokken in het noorden van het land, vooral in Drente, en een afname in de rest van het land. Ondanks een correctie voor uurhokken die voor 1950 onvoldoende geïnventariseerd zijn, zijn het vooral nieuwe vondsten in Noord-Nederland die ervoor zorgen dat er een correlatie tussen luchtverontreiniging en het voorkomen van Oxycoccus blijkt te bestaan. Achteruitgang van deze soort zal in de meeste gevallen een kwestie zijn van ontwatering en eutrofiëring. In hoeverre hierbij input van stikstof via luchtverontreiniging een rol zou kunnen spelen is niet bekend. Stikstofverbindingen via luchtverontreiniging kunnen de N-input in groeiend hoogveen in Nederland met een factor 5 hebben verhoogd.

Oxycoccus komt voor op plaatsen waar veel H^+-ionen, fulvozuren en carbonzuren in omloop zijn. Verzuring van de neerslag zal waarschijnlijk geen invloed uitoefenen op het voorkomen van Oxycoccus.

Rhinanthus minor

De kleine ratelaar komt o.a. voor in duinvalleien met een Pyrolo-Salicetum vegetatie (W & dH 1975) en in vochtige tot natte schrale graslanden. Het aantal uurhokken voor 1950 bedraagt 475 (233), na 1950 slechts 118. De zeer sterke achteruitgang van deze soort zal voornamelijk samenhangen met ontwatering, bemesting en een algemenere intensieve explotatie van vochtige graslanden. Er bestaat een duidelijke correlatie tussen de achteruitgang van de kleine ratelaar en het SO_2-95-percentiel. Omdat de achteruitgang van de soort hoofdzakelijk aan andere factoren dan luchtverontreiniging zal zijn te wijten, is een oorzakelijk verband tussen luvo en achteruitgang van deze soort minder waarschijnlijk. Opvallens is overigens wel het bijna volledig verdwijnen uit het Duindistrict en een veel geringere afname in het Waddendistrict. Juist in de duinen zou nog de minste biotoopvernietiging verwacht worden, hoewel de duinen van het Duindistrict wel aan een veel grotere grondwateronttrekking hebben blootgestaan dan op de Waddeneilanden.

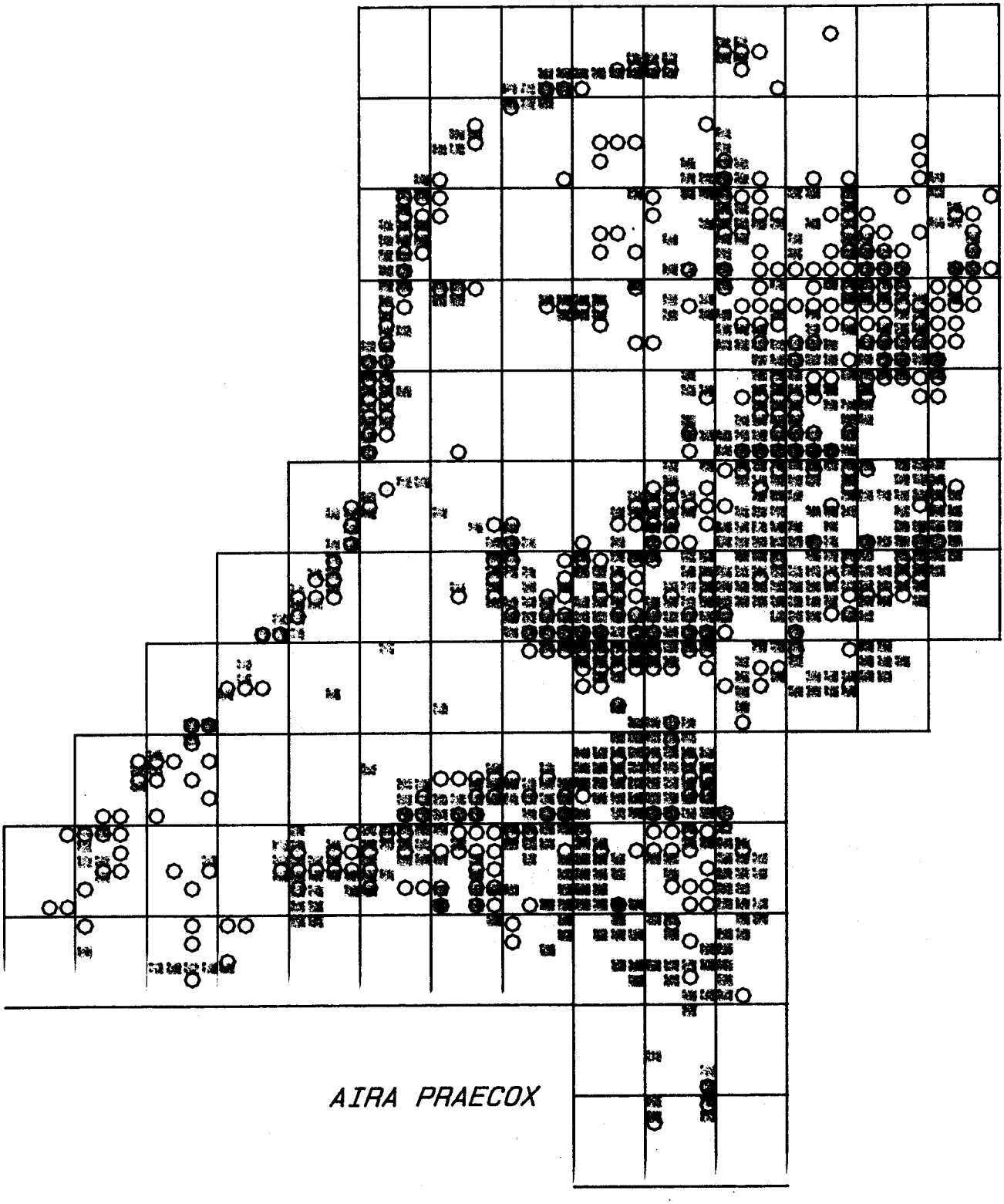
Viola canina

Het hondsviooltje is een kensoort van het Violion caninae (W & dH 1975). Komt zowel voor in de duinen als op het pleistoceen op droge zandgronden met een korte grazige vegetatie. Zowel in de duinen als op het pleistoceen is het aantal UH waar de soort is geregistreerd sterk afgenomen (voor 1950 606 (415) UH, na 1950 256 UH). De achteruitgang kan voor een gedeelte verklaard worden door biotoopverlies. Er wordt echter ook een sterke correlatie gevonden tussen de achteruitgang van de soort en het SO_2-95-percentiel; de verklarende variabelen SO_2 en biotoop dragen beide ongeveer evenveel bij aan de verklaarde variantie. Vooral in Brabant en Midden- en Noord-Limburg is de achteruitgang zeer sterk. Ook de achteruitgang in het Duindistrict tussen Zandvoort en Hoek van Holland is opvallend. Zoals voor alle soorten van het Violion caninae geldt, komt het hondsviooltje voor op bodems die gevoelig geacht kunnen worden voor verzuring, zowel door natuurlijke oorzaken tijdens het verloop van de successie, als door 'zure neerslag'

(in de vorm van droge en natte depositie van H^+ en NH_4^+). Bij het ontbreken van lutumdeeltjes en een gering gehalte aan sesquioxiden en verweerbare mineralen zal de buffering bijna geheel voor rekening komen van de aanwezige hoeveelheid organische stof. Bovendien is de bodem op standplaatsen waar het Violion caninae voorkomt nog niet erg zuur (pH bovengrond in de buurt van 4-5). Zuurproduktie door bodemademhaling zal bij deze pH niet of nauwelijks meer van enige betekenis zijn. Bij een plantengemeenschap als het Violion caninae met een vrij beperkte produktie van organische stof kan 'zure neerslag' een belangrijke bijdrage leveren aan de verzuring van de bodem.

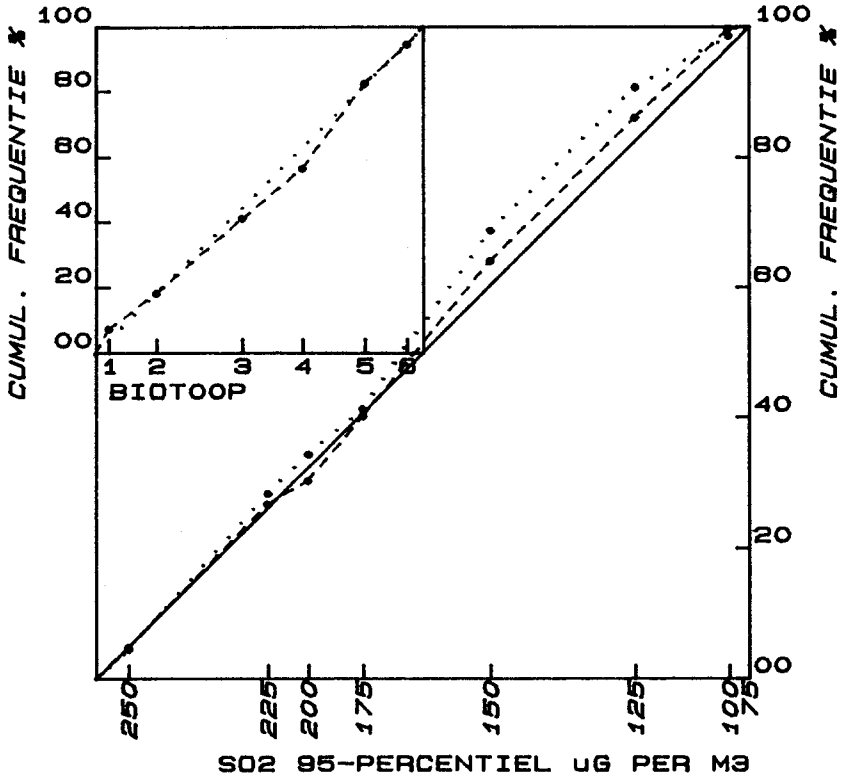
9 VERBREIDINGSKAARTEN EN GRAFIEKEN

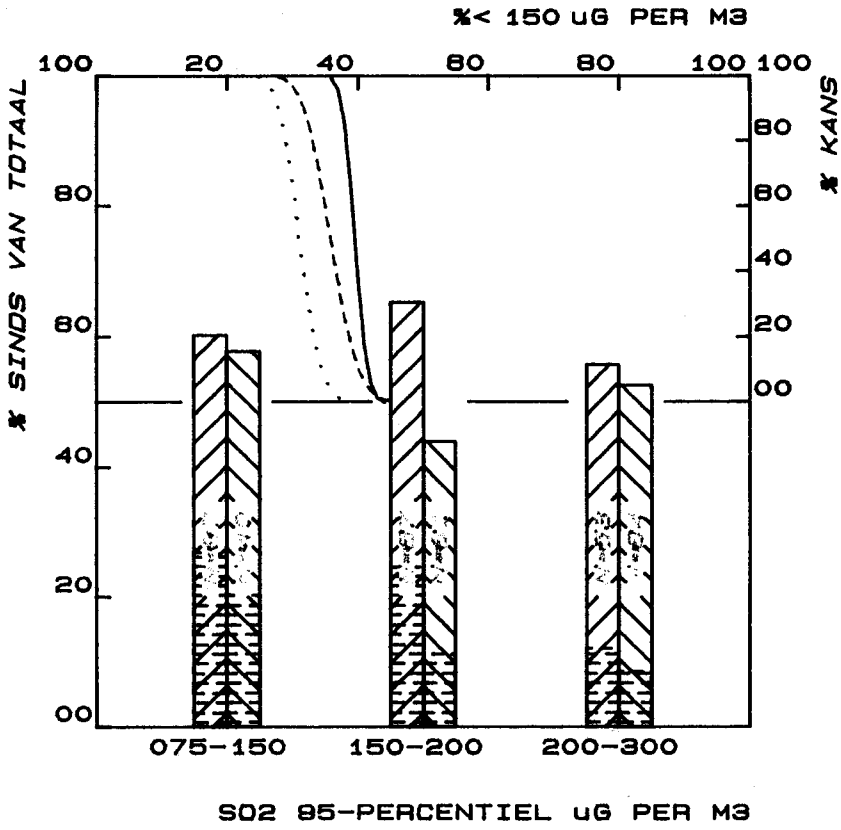
In dit hoofdstuk worden de verbreidingskaartjes van de bestudeerde soorten weergegeven. Het voorkomen voor 1950 is weergegeven door middel van rechthoekjes, het voorkomen sinds 1950 door cirkeltjes. Voor het begrijpen van de gepresenteerde grafieken is het noodzakelijk pagina 22 t/m 28 te lezen.

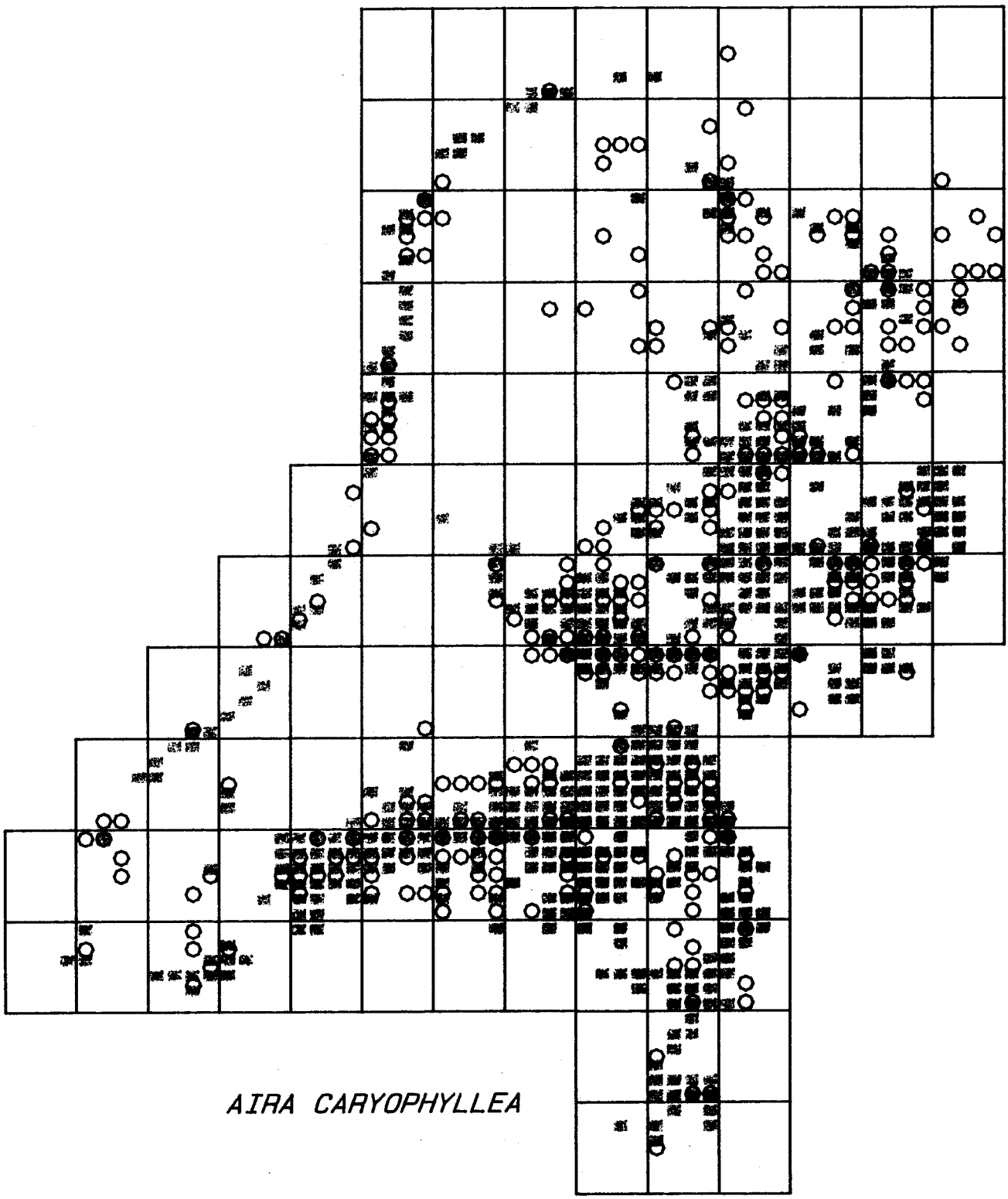


AIRA PRAECOX

AIRA CARYOPHYLLEA

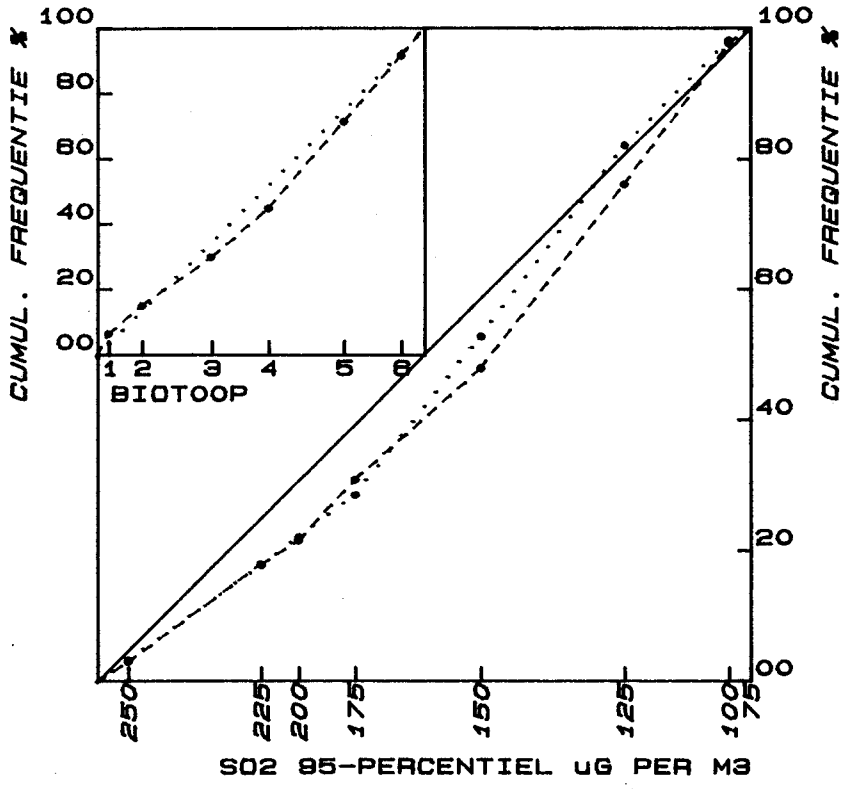


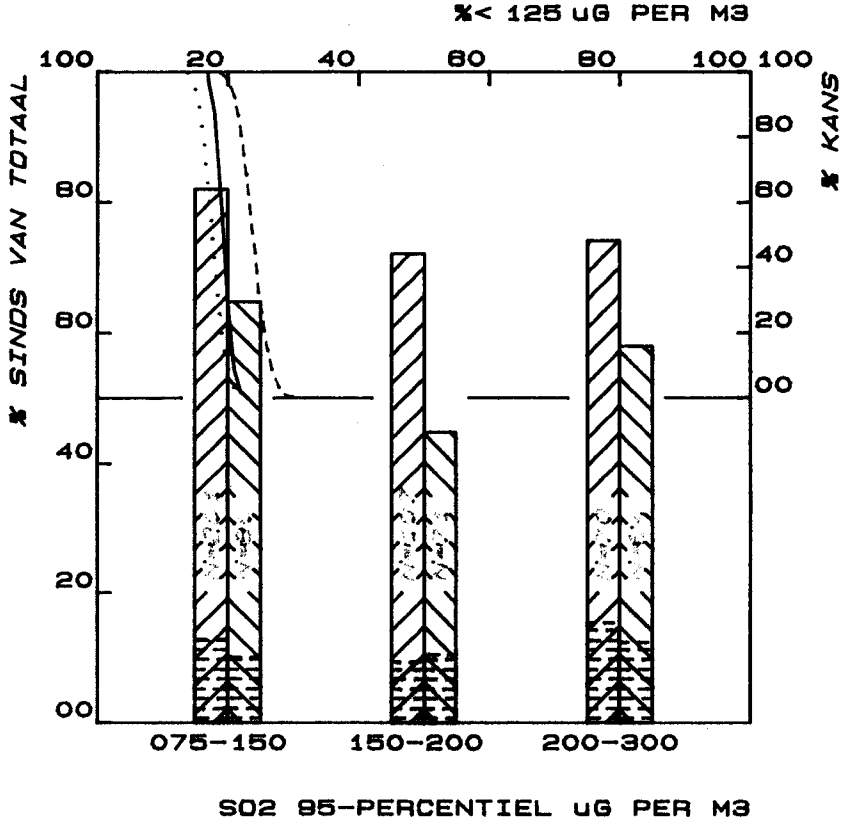


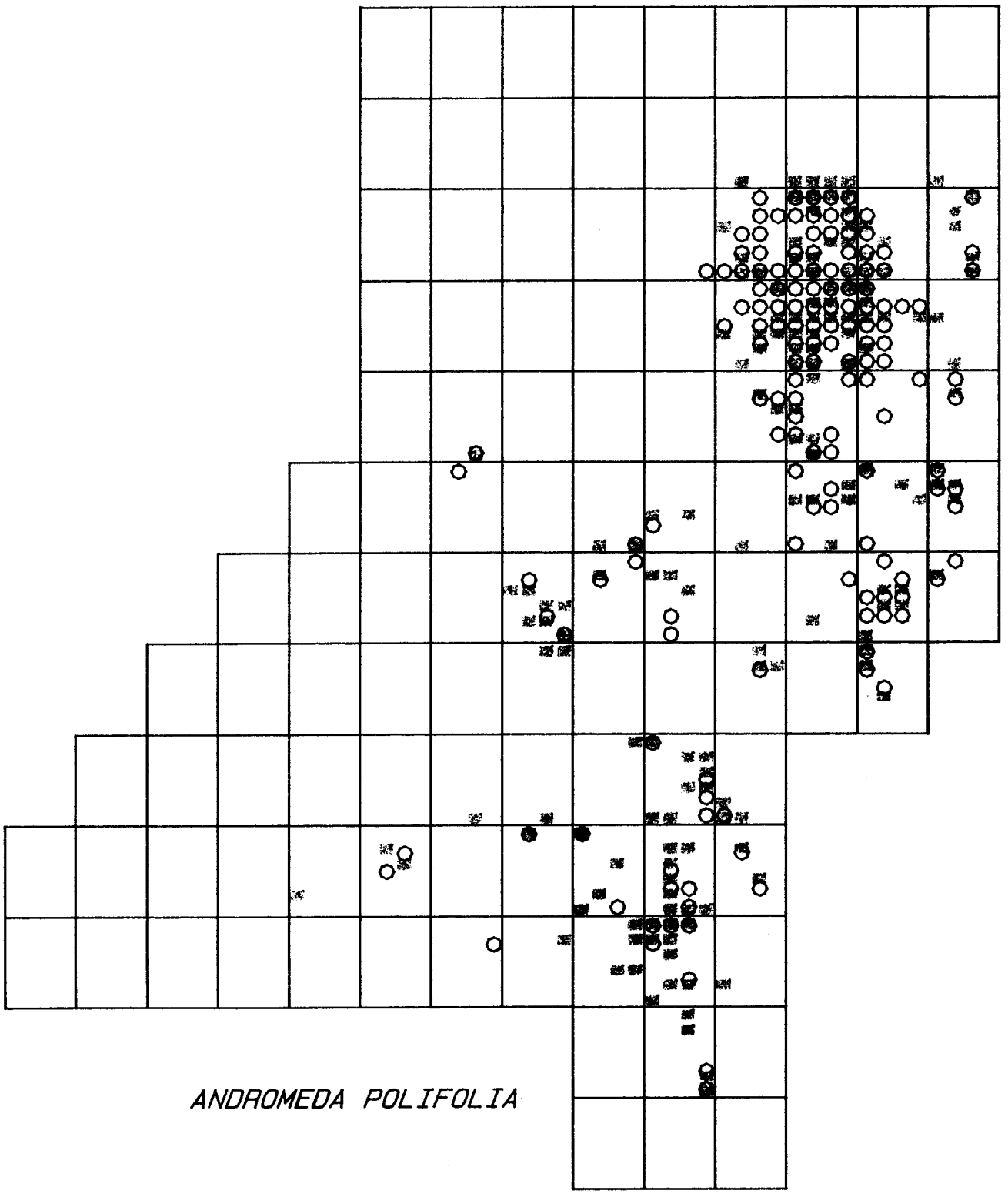


AIRA CARYOPHYLLEA

AIRA PRAECOX

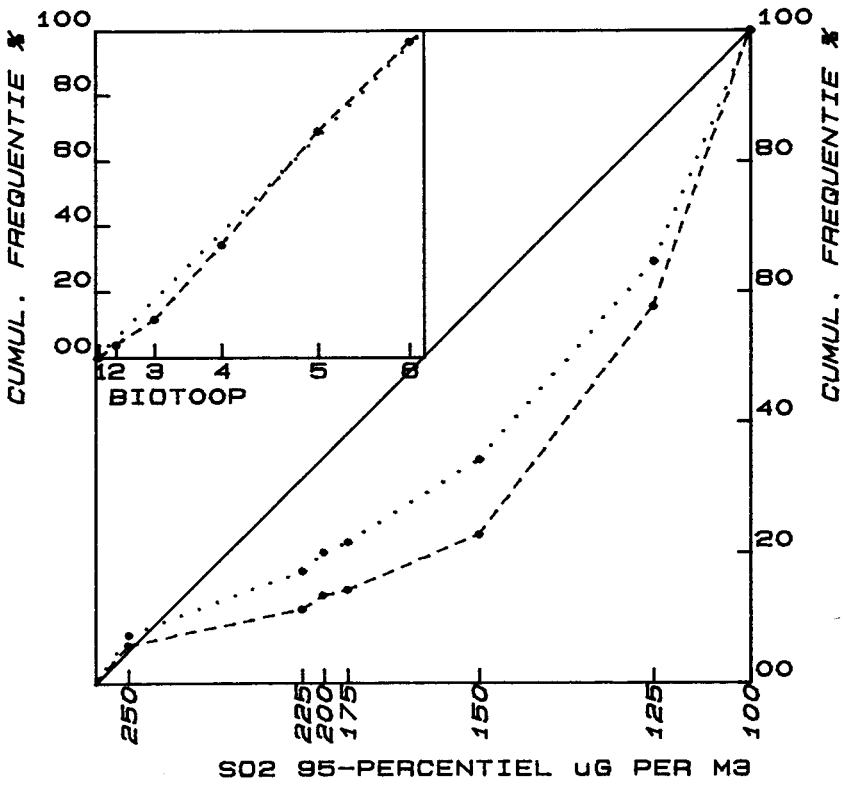


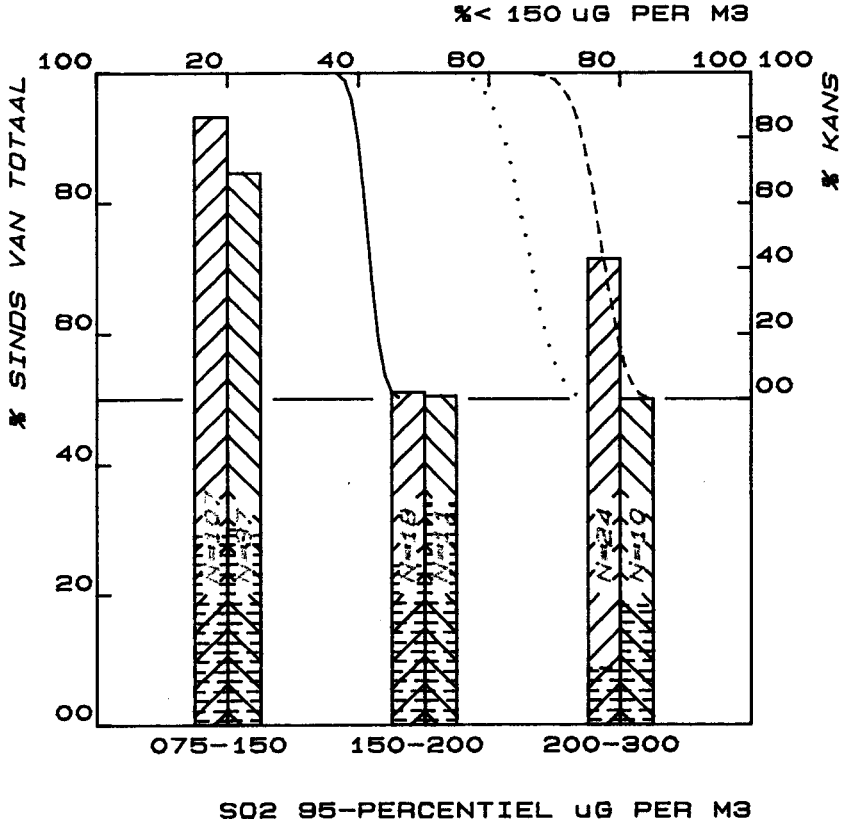


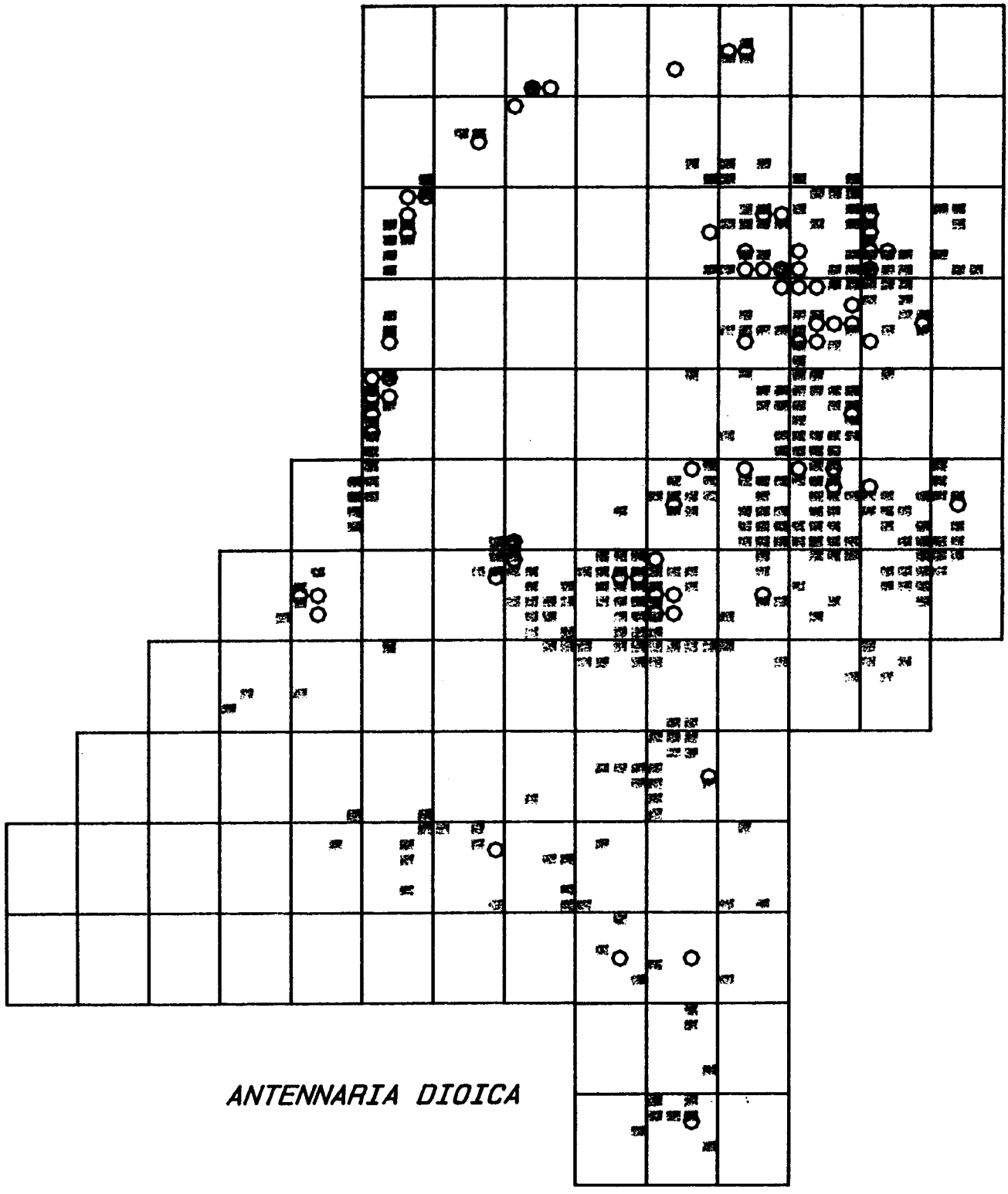


ANDROMEDA POLIFOLIA

ANDROMEDA POLIFOLIA

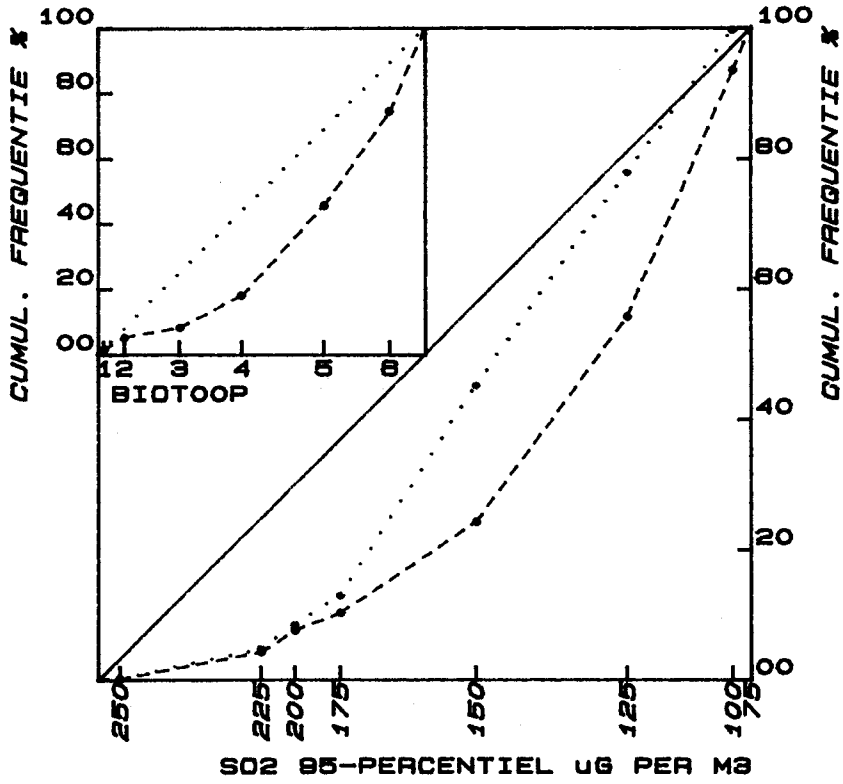


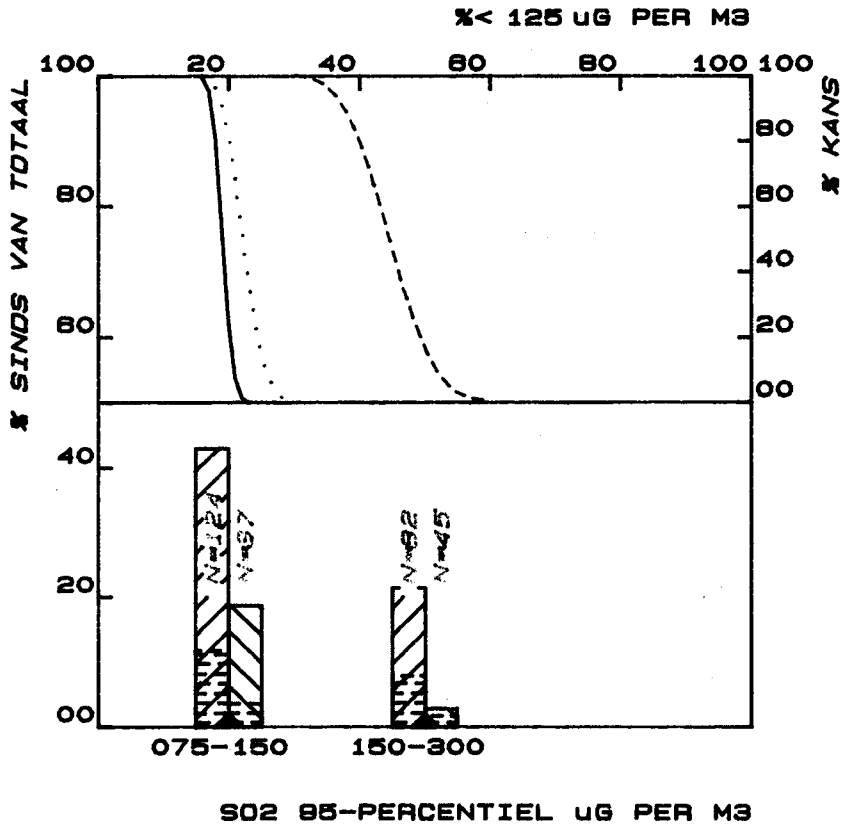


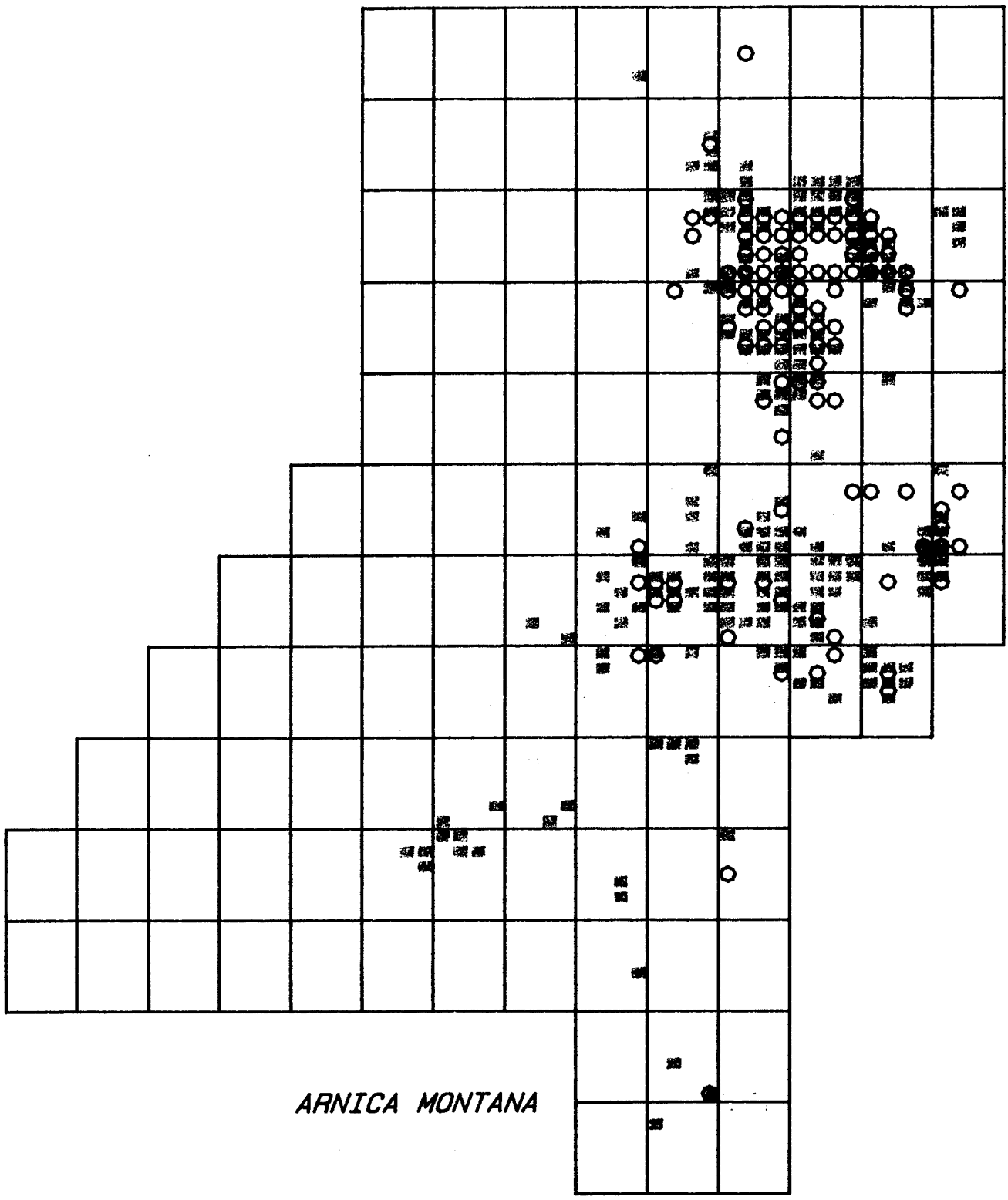


ANTENNARIA DIOICA

ANTENNARIA DIOICA

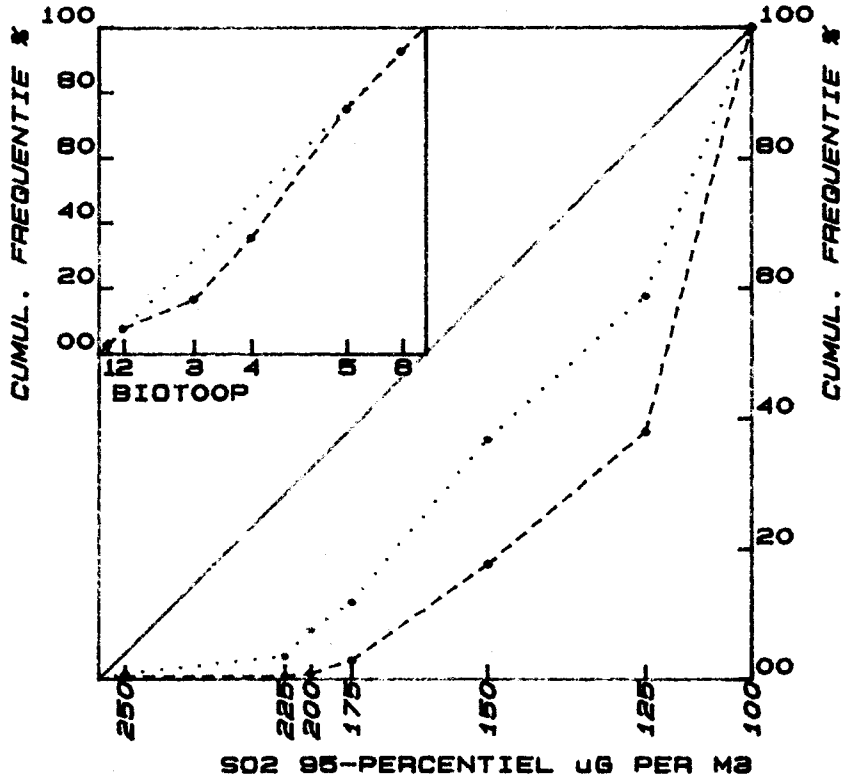


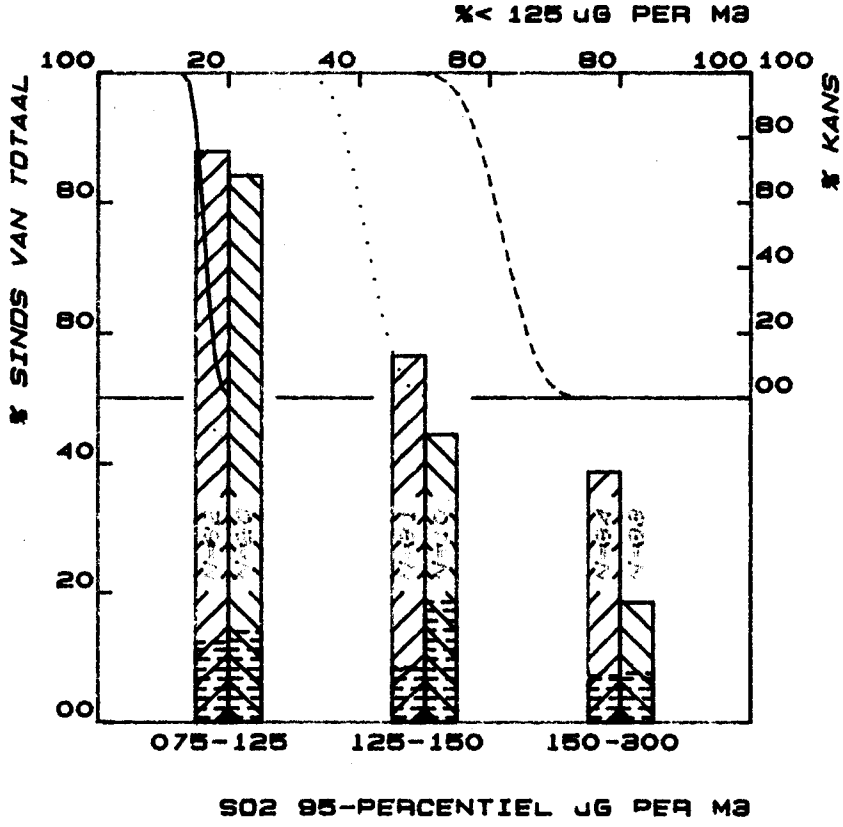


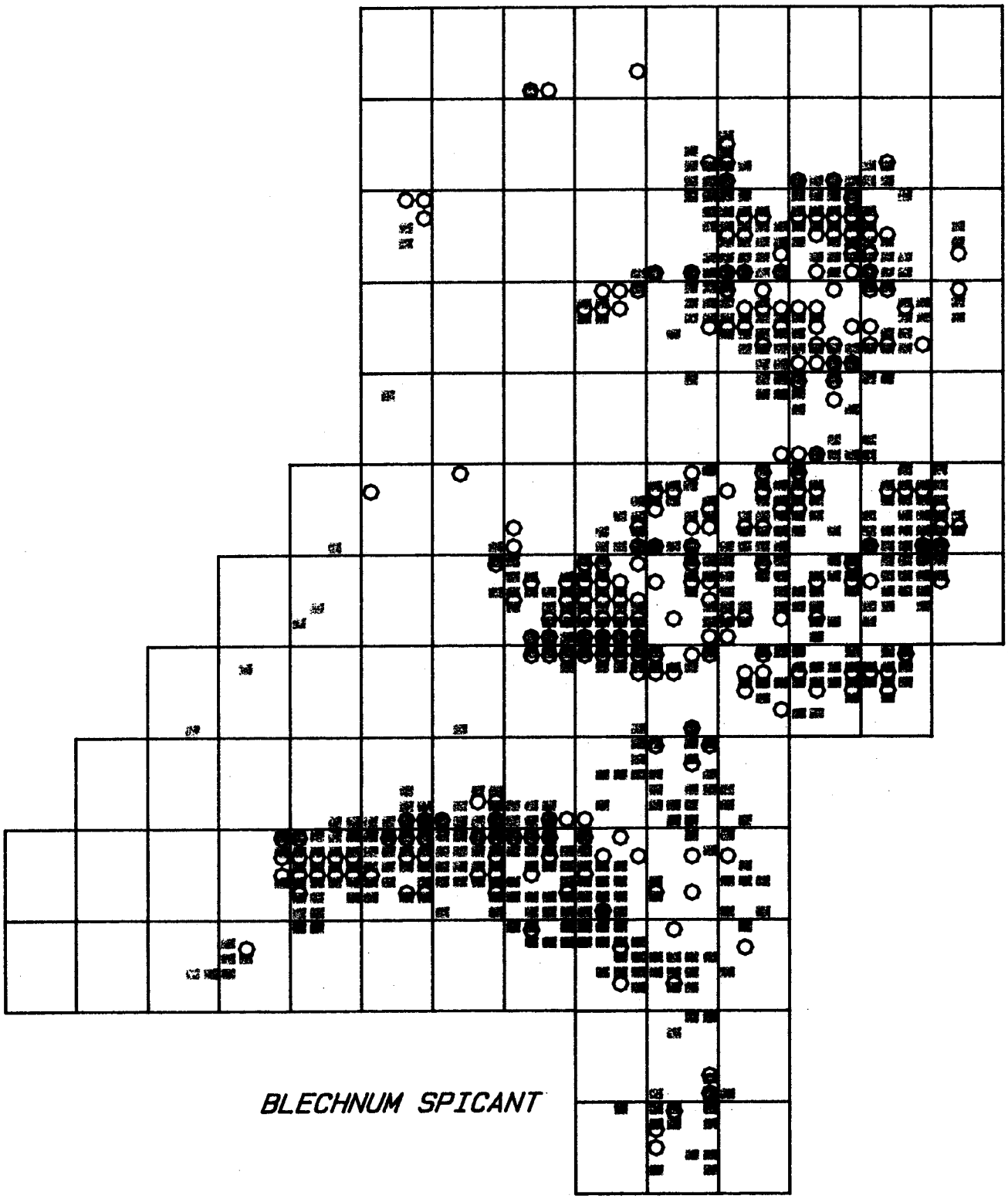


ARNICA MONTANA

ARNICA MONTANA

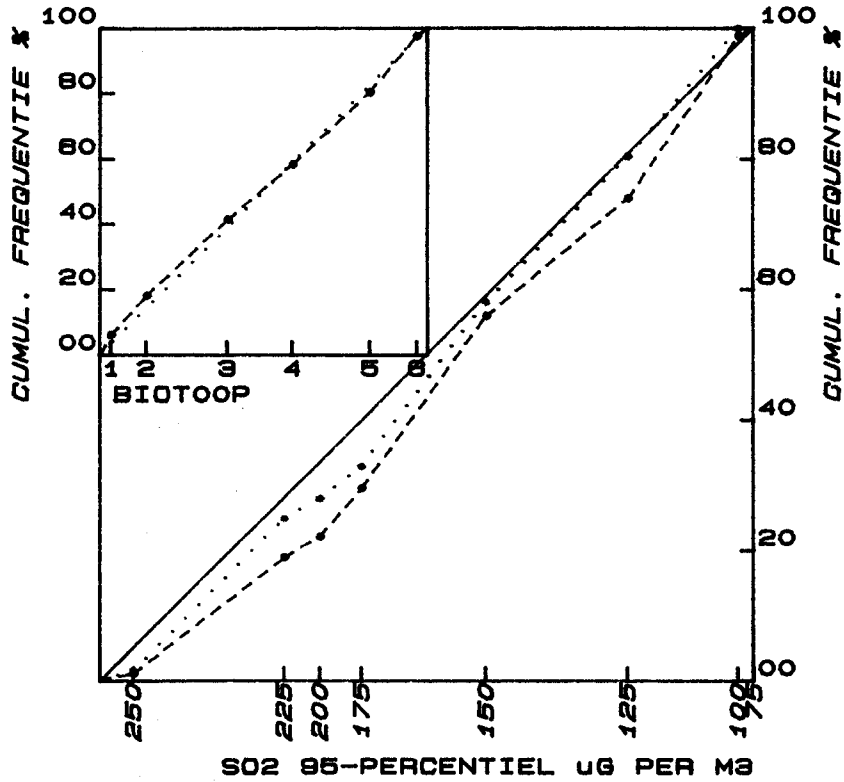


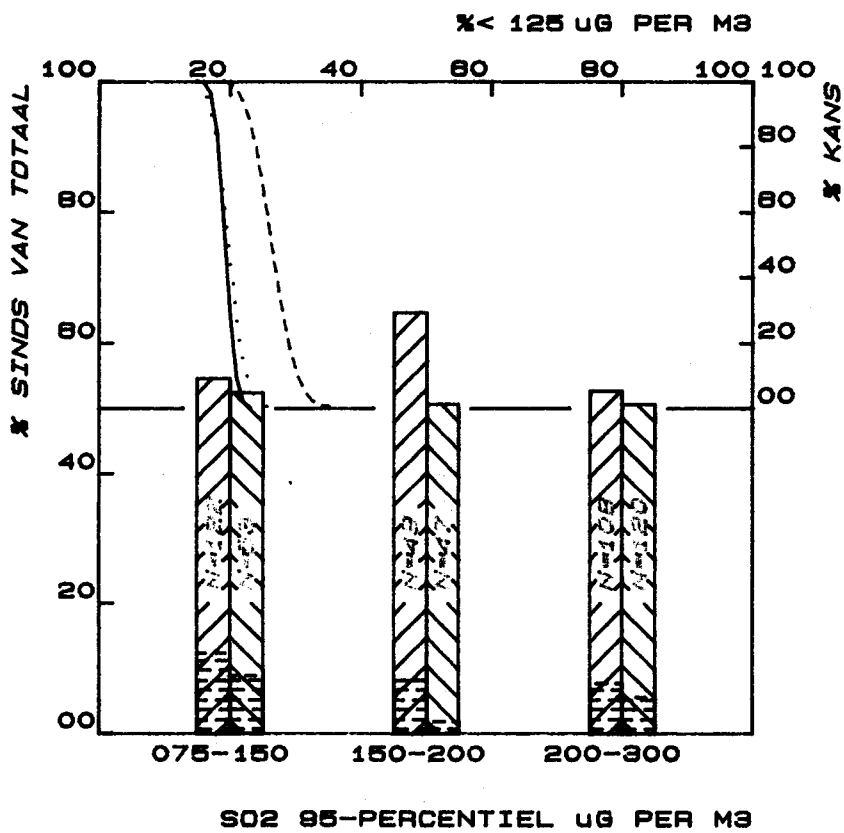


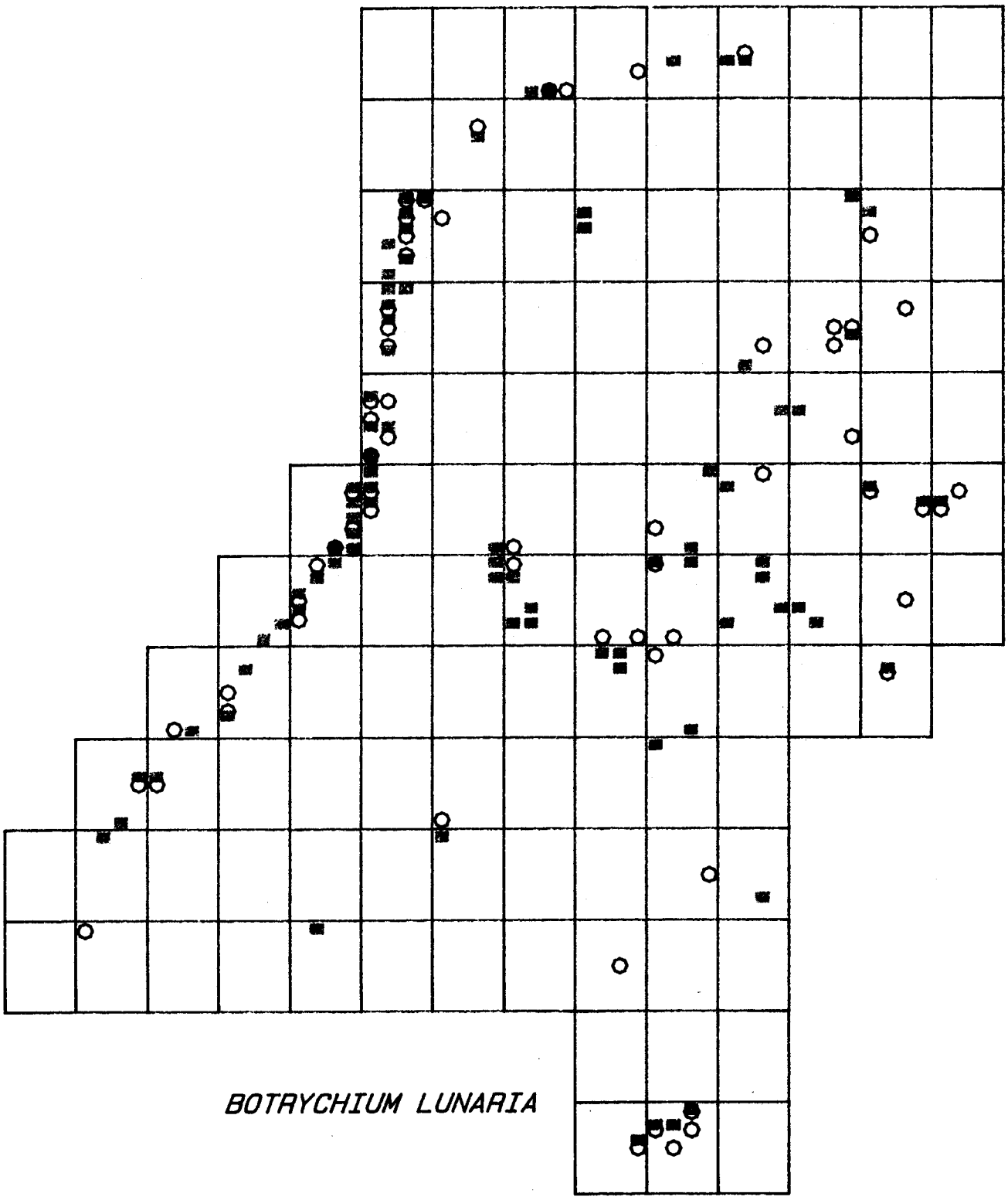


BLECHNUM SPICANT

BLECHNUM SPICANT

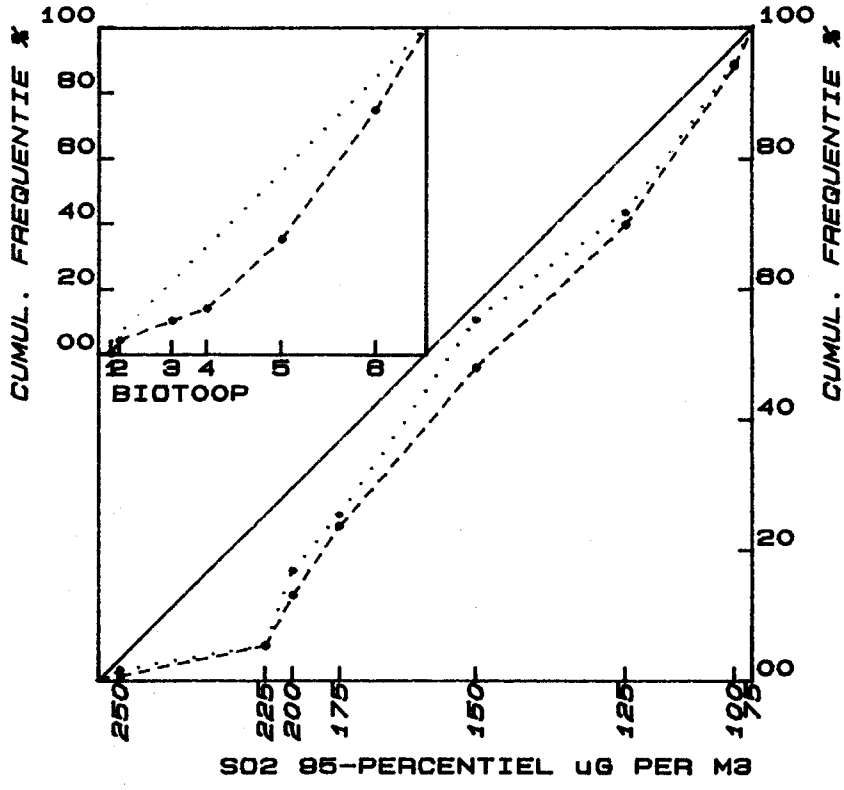


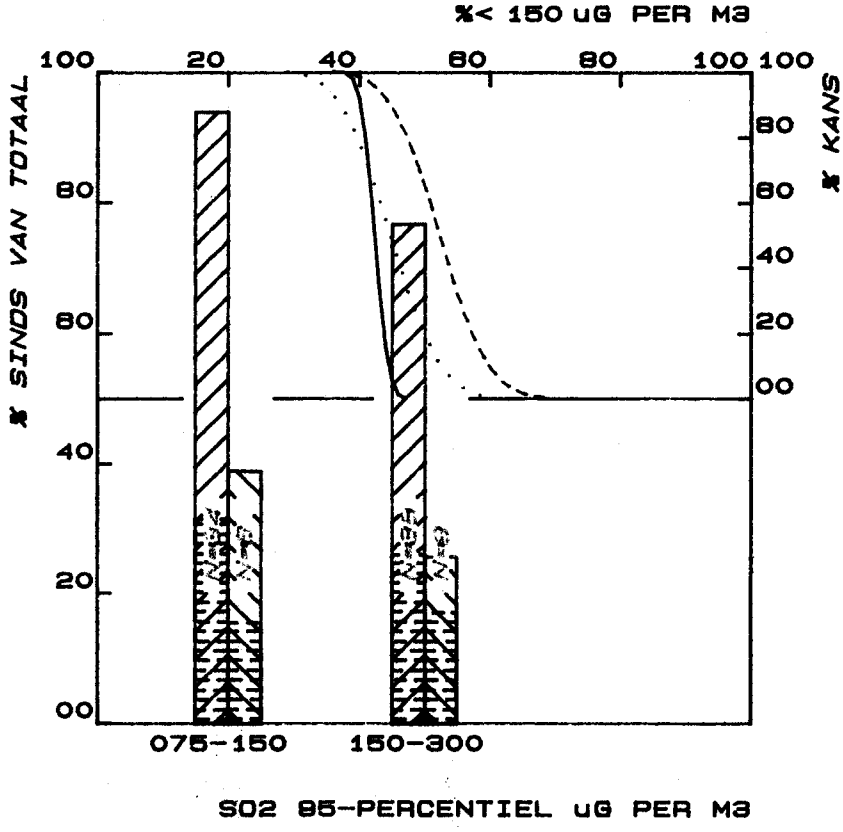


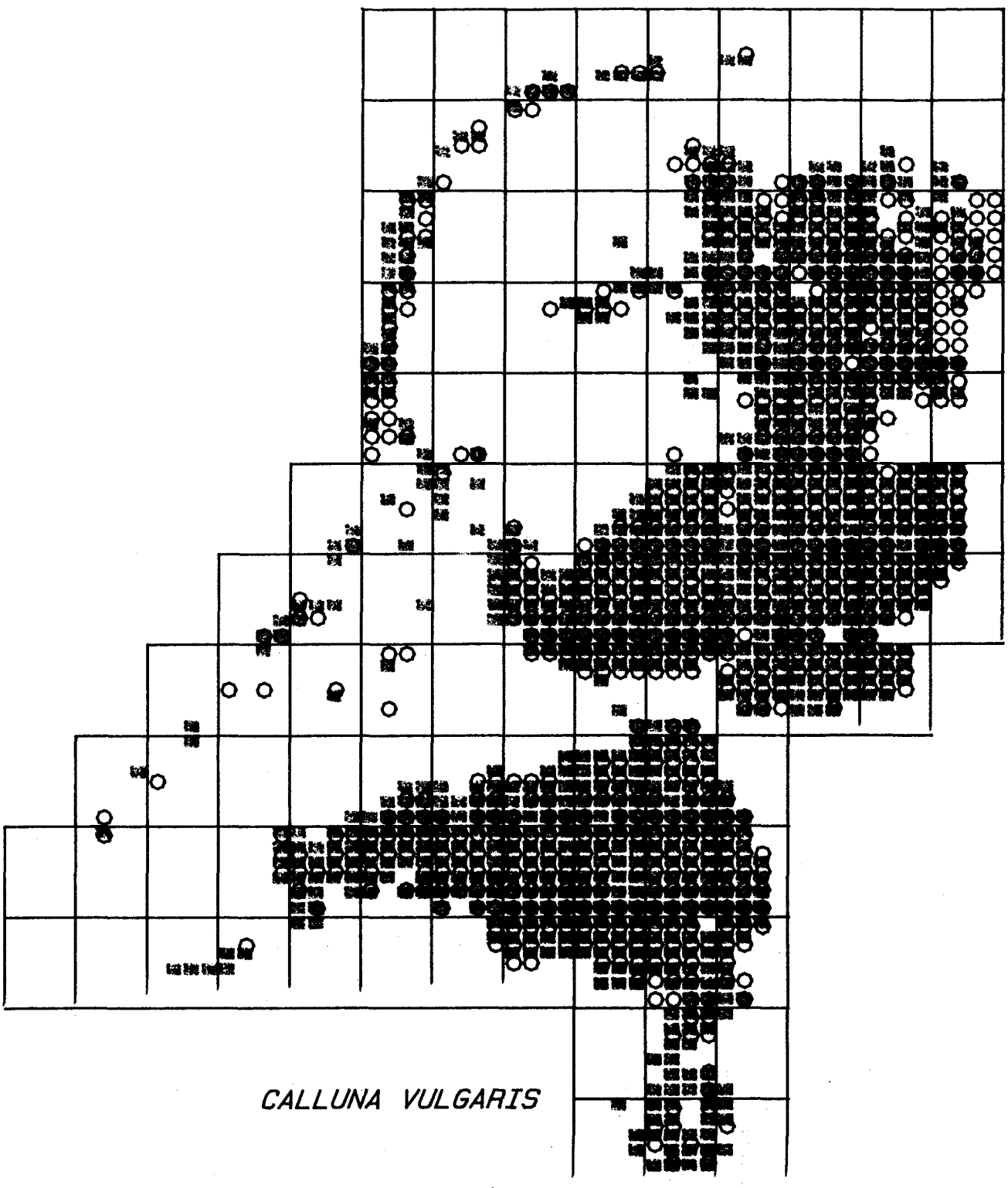


BOTRYCHIUM LUNARIA

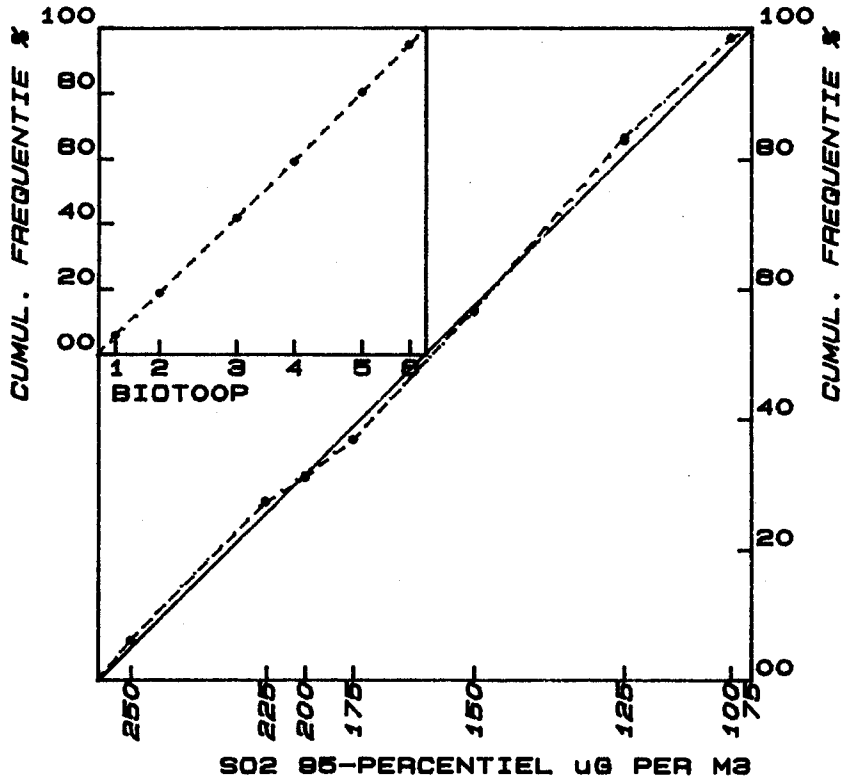
BOTRYCHIUM LUNARIA

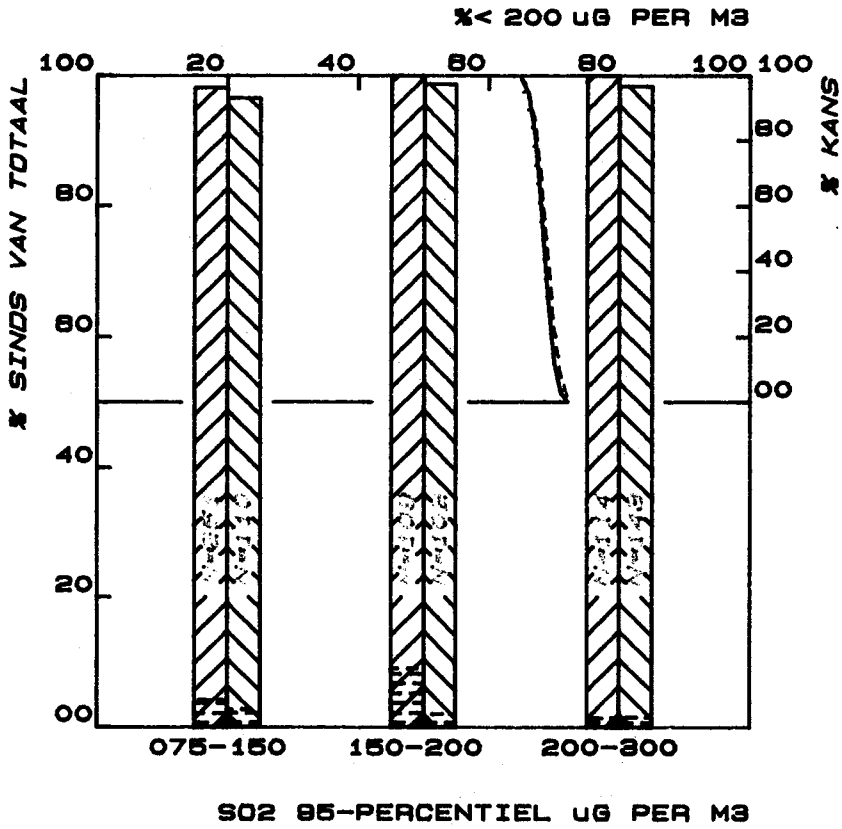


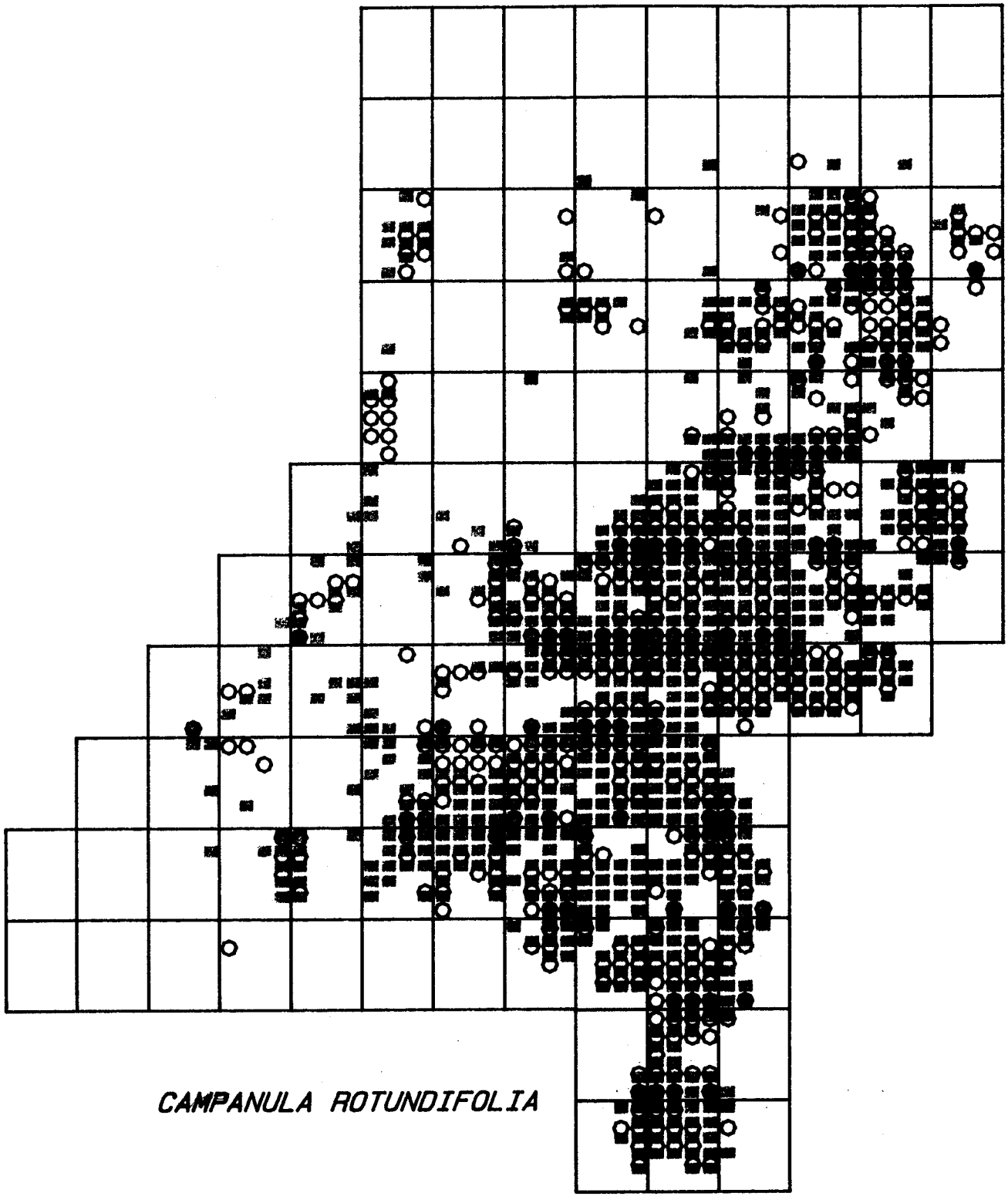



CALLUNA VULGARIS

CALLUNA VULGARIS

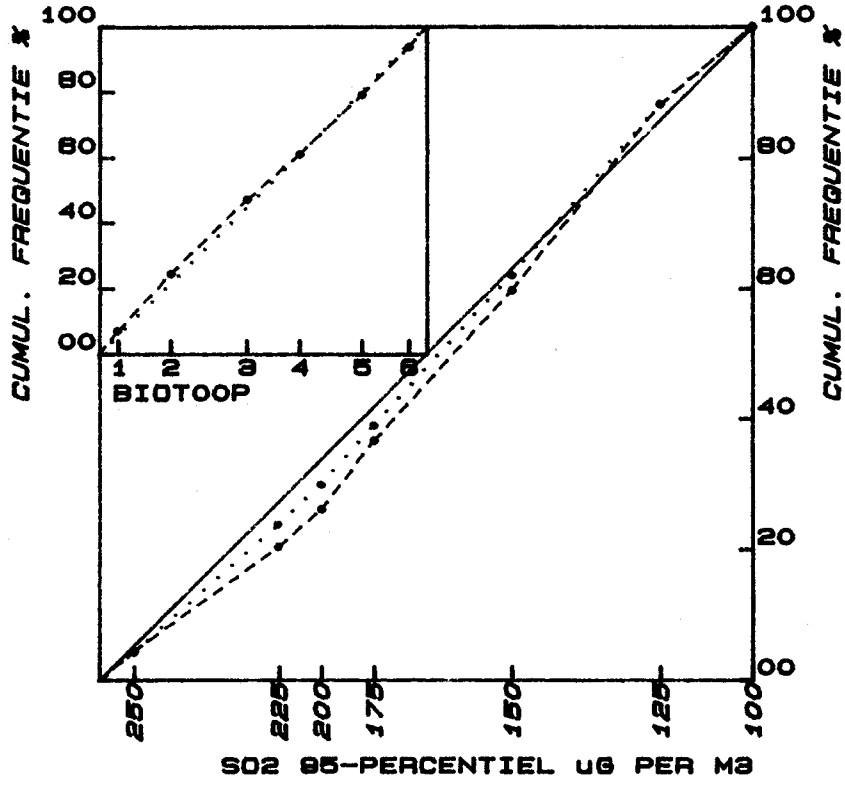


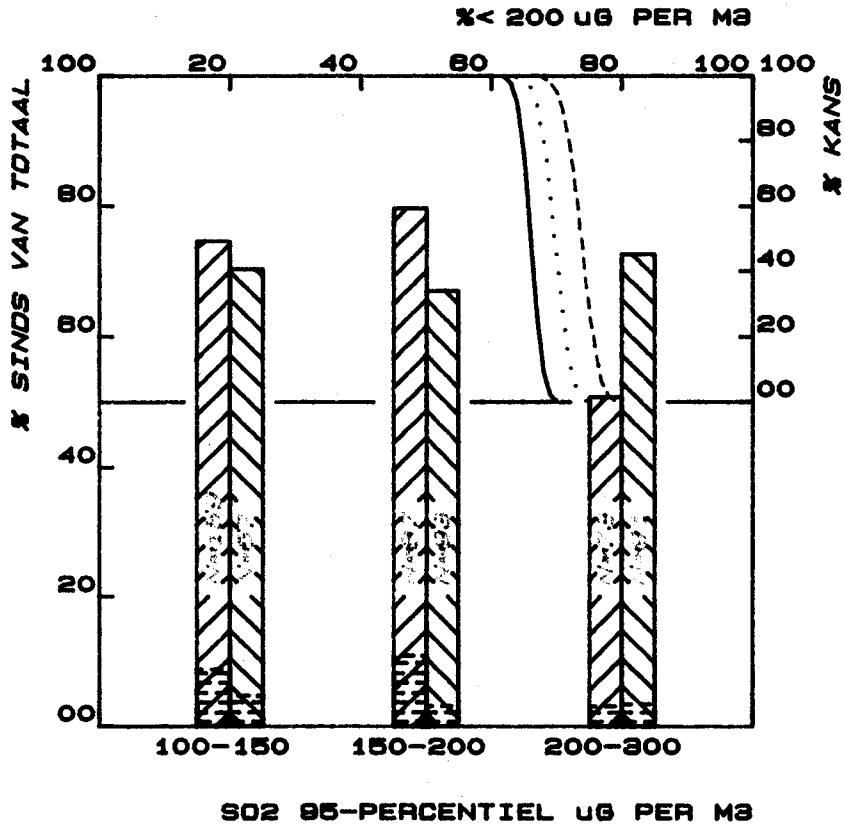


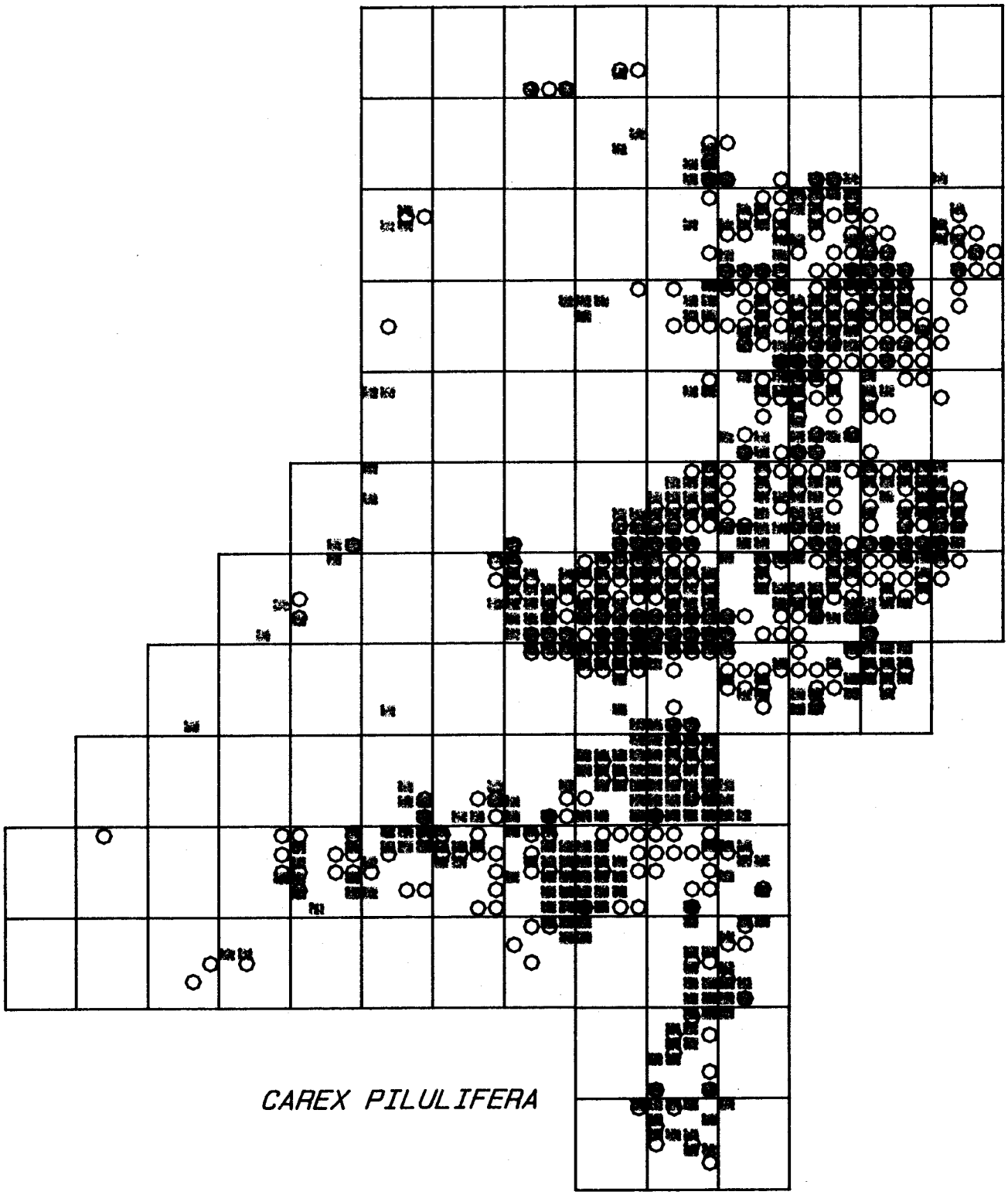


CAMPANULA ROTUNDIFOLIA

CAMPANULA ROTUNDIFOLIA

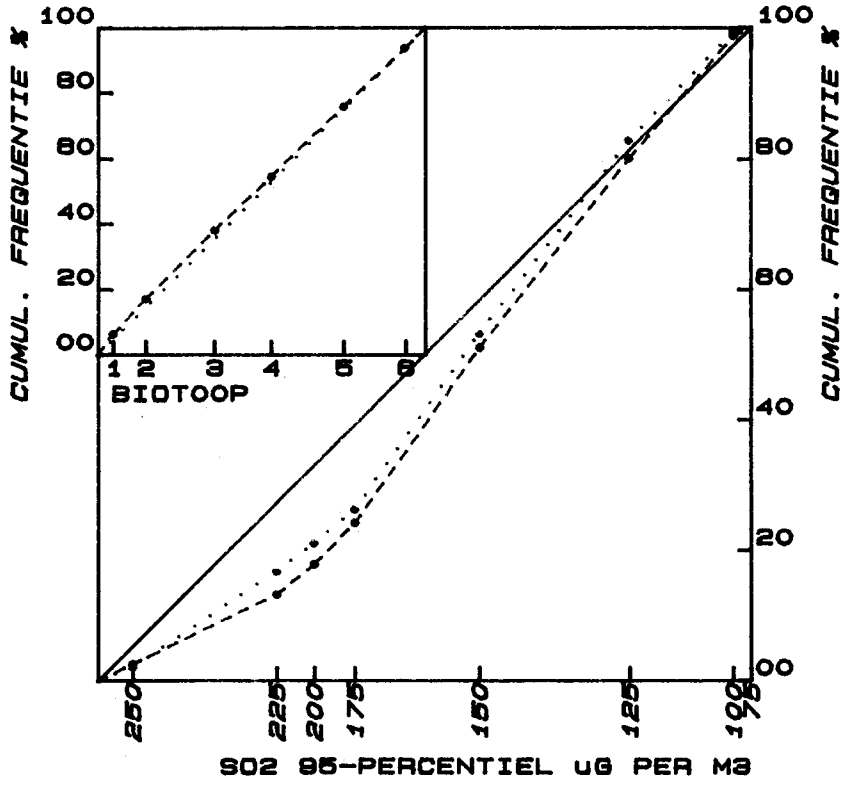


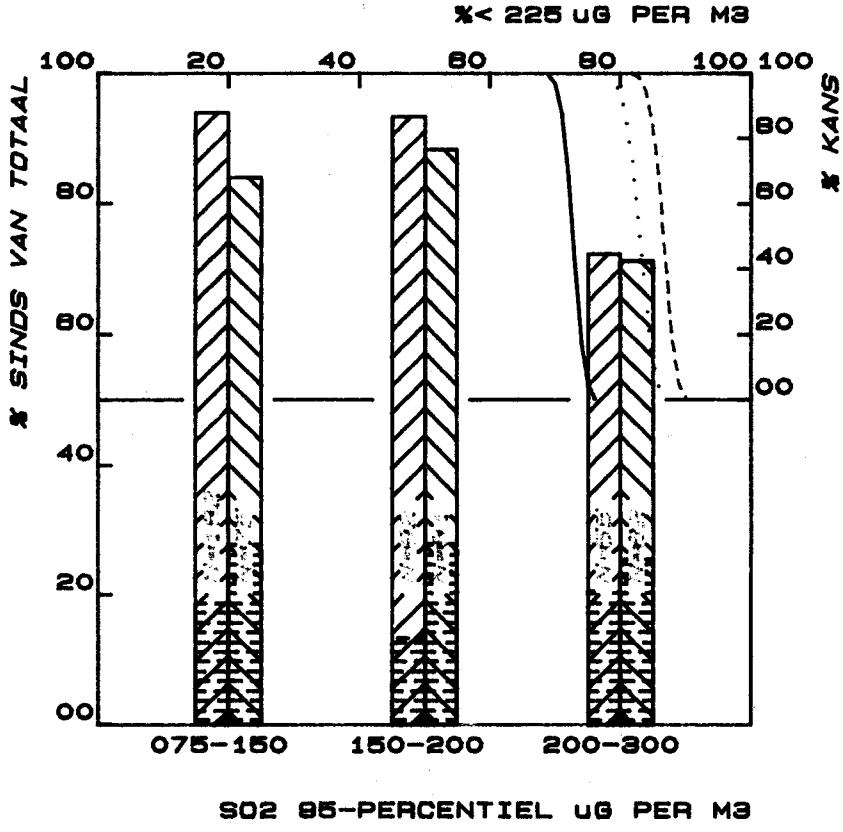


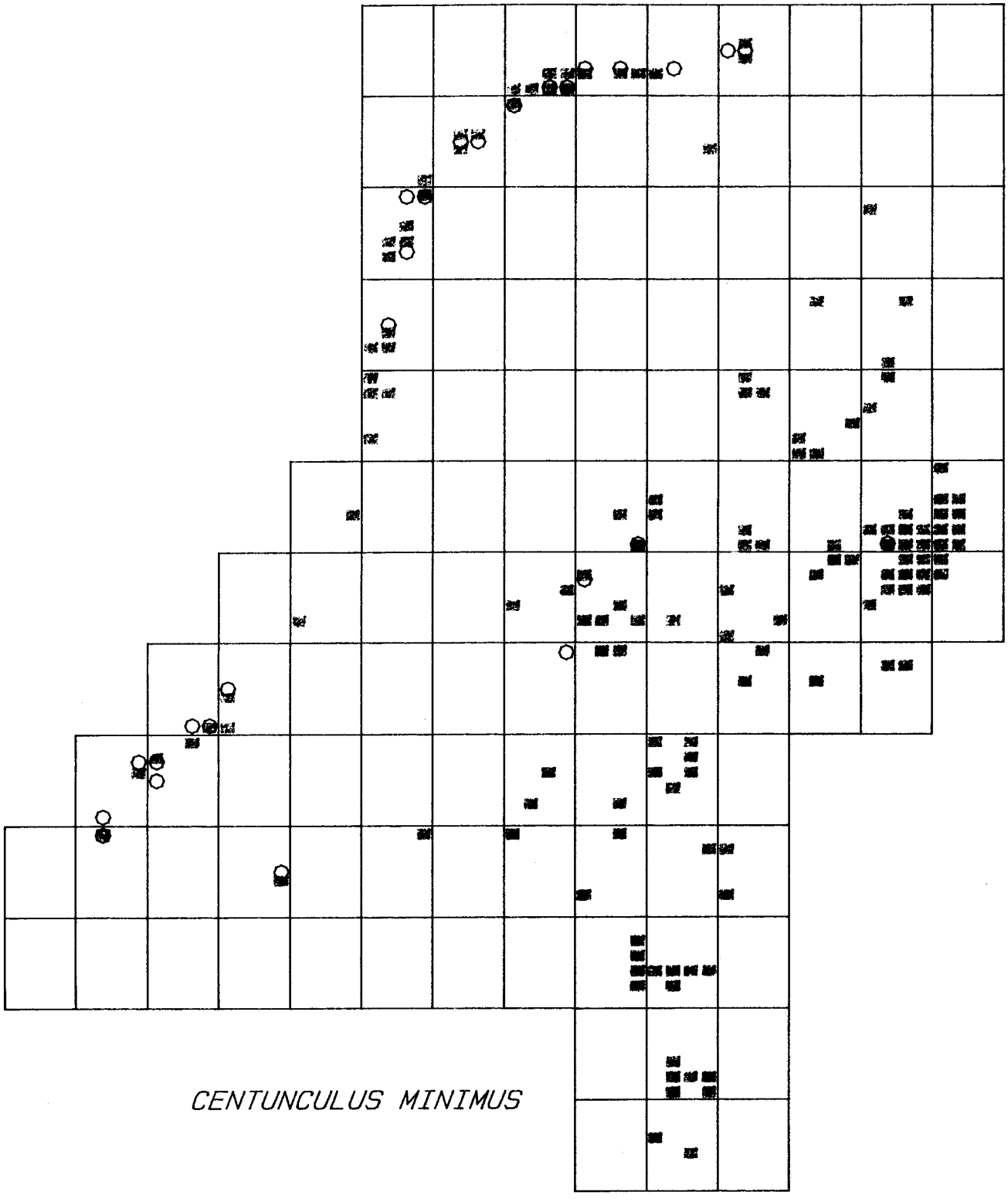


CAREX PILULIFERA

CAREX PILULIFERA

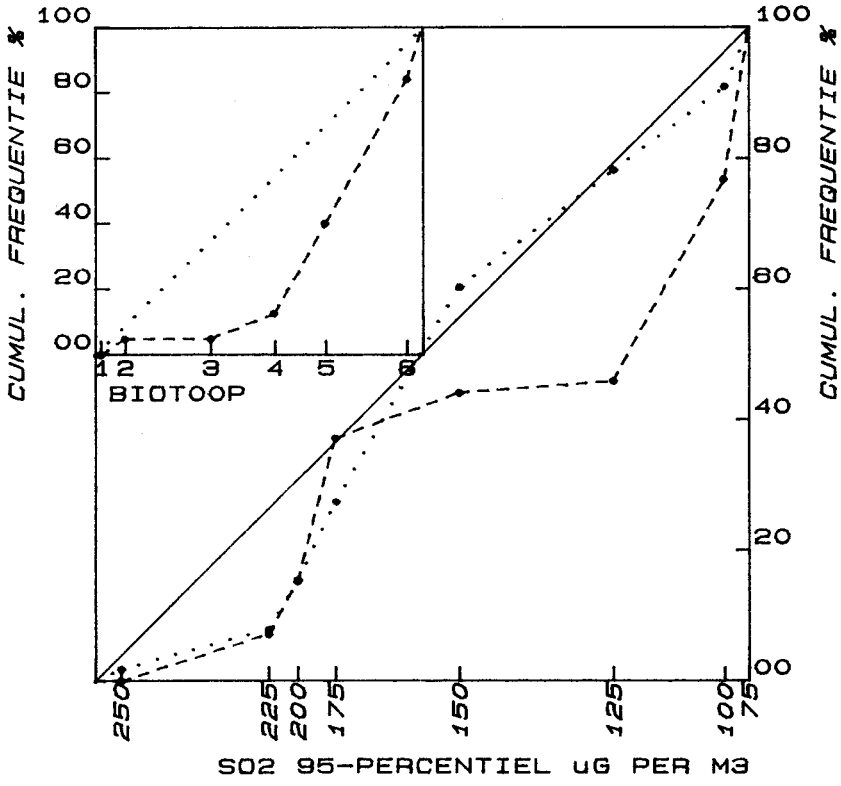


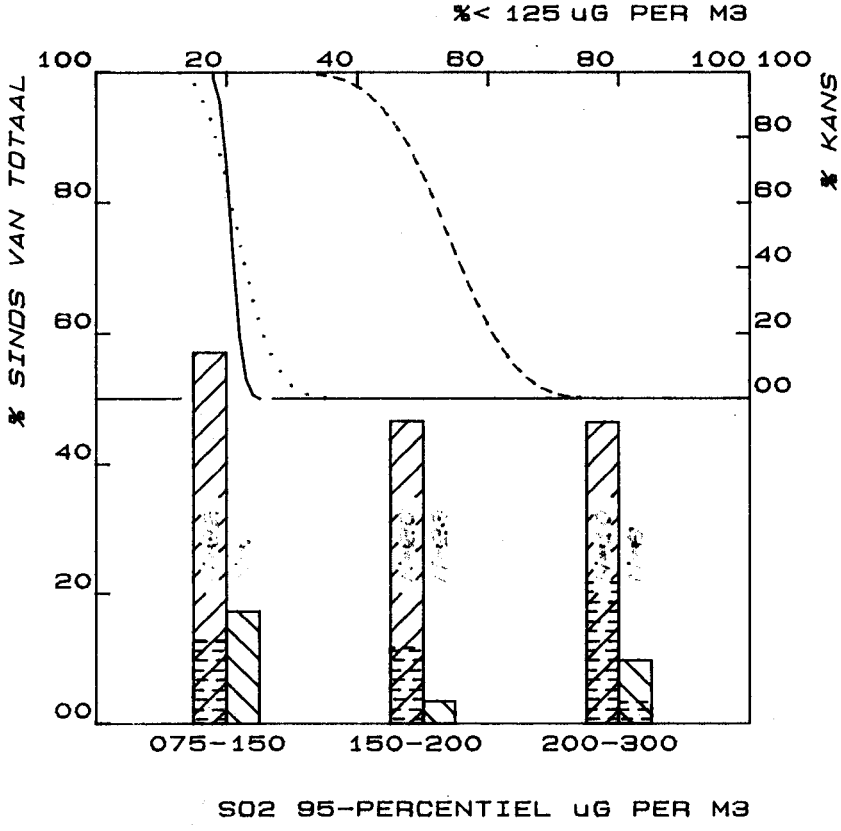


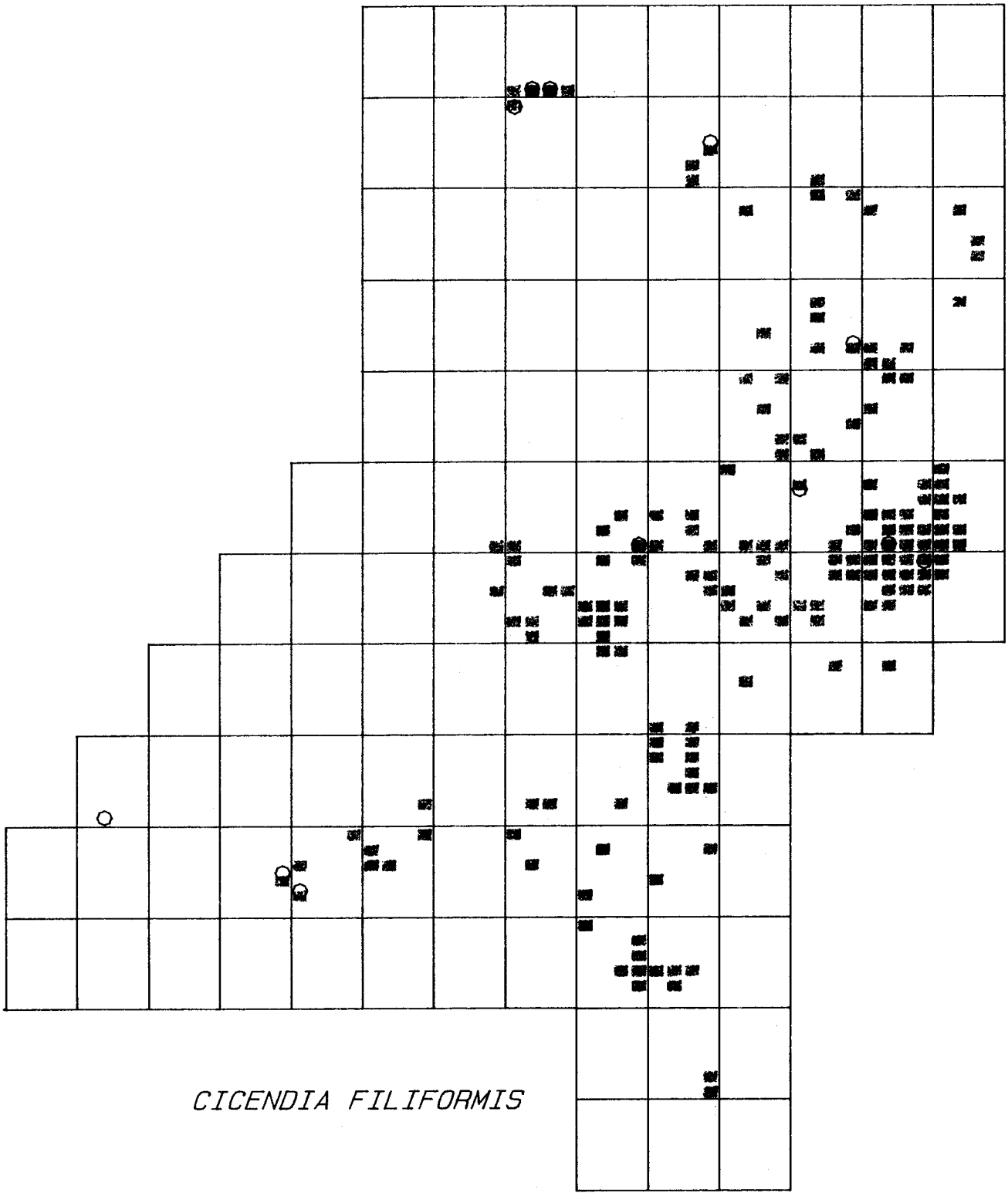


CENTUNCULUS MINIMUS

CENTUNCULUS MINIMUS

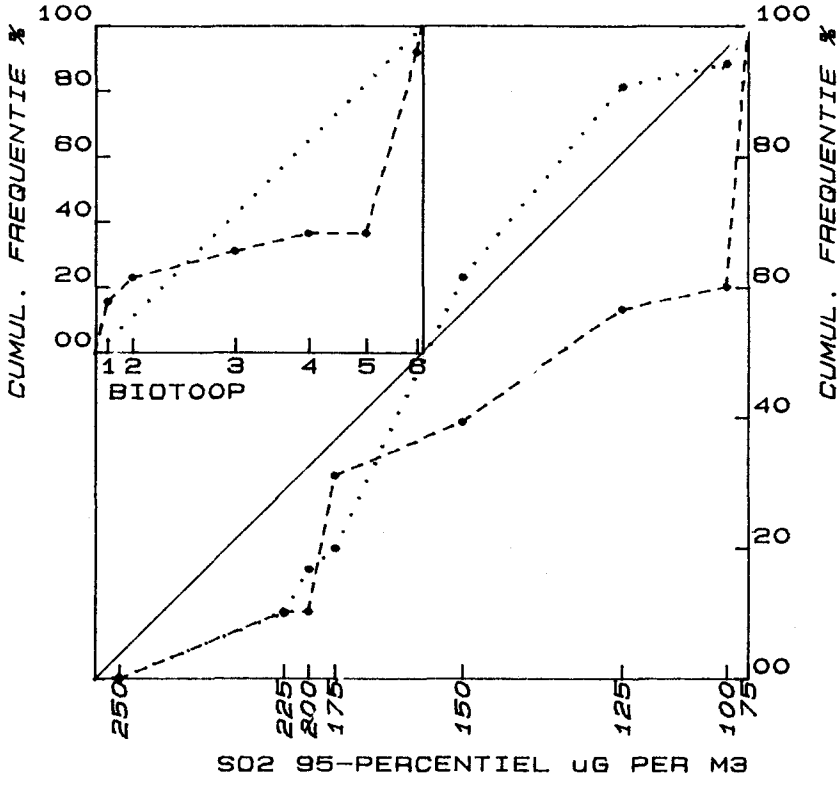


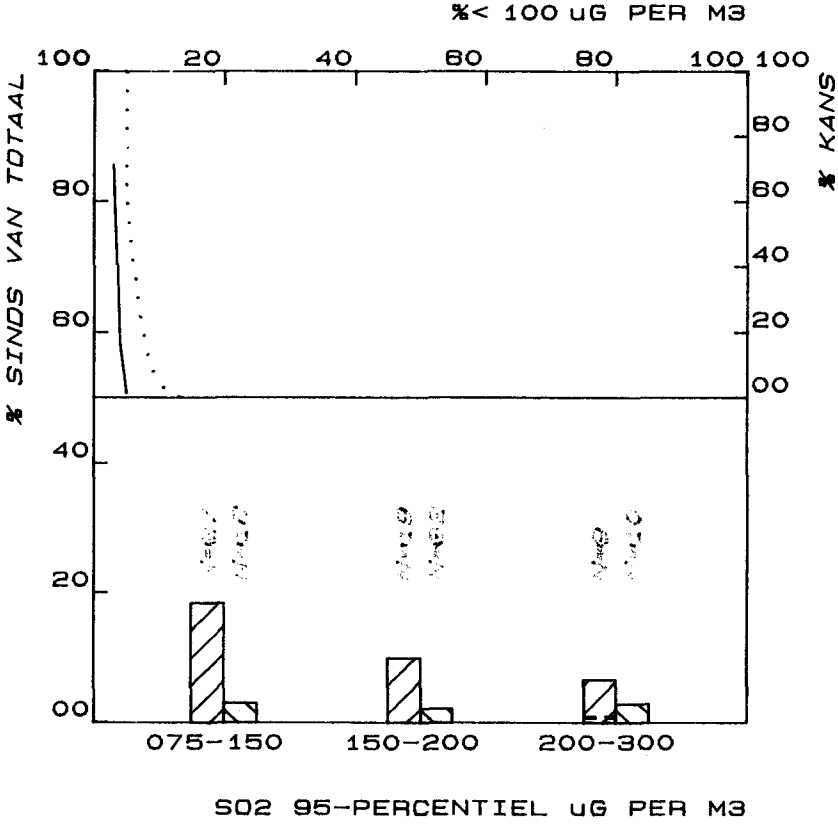


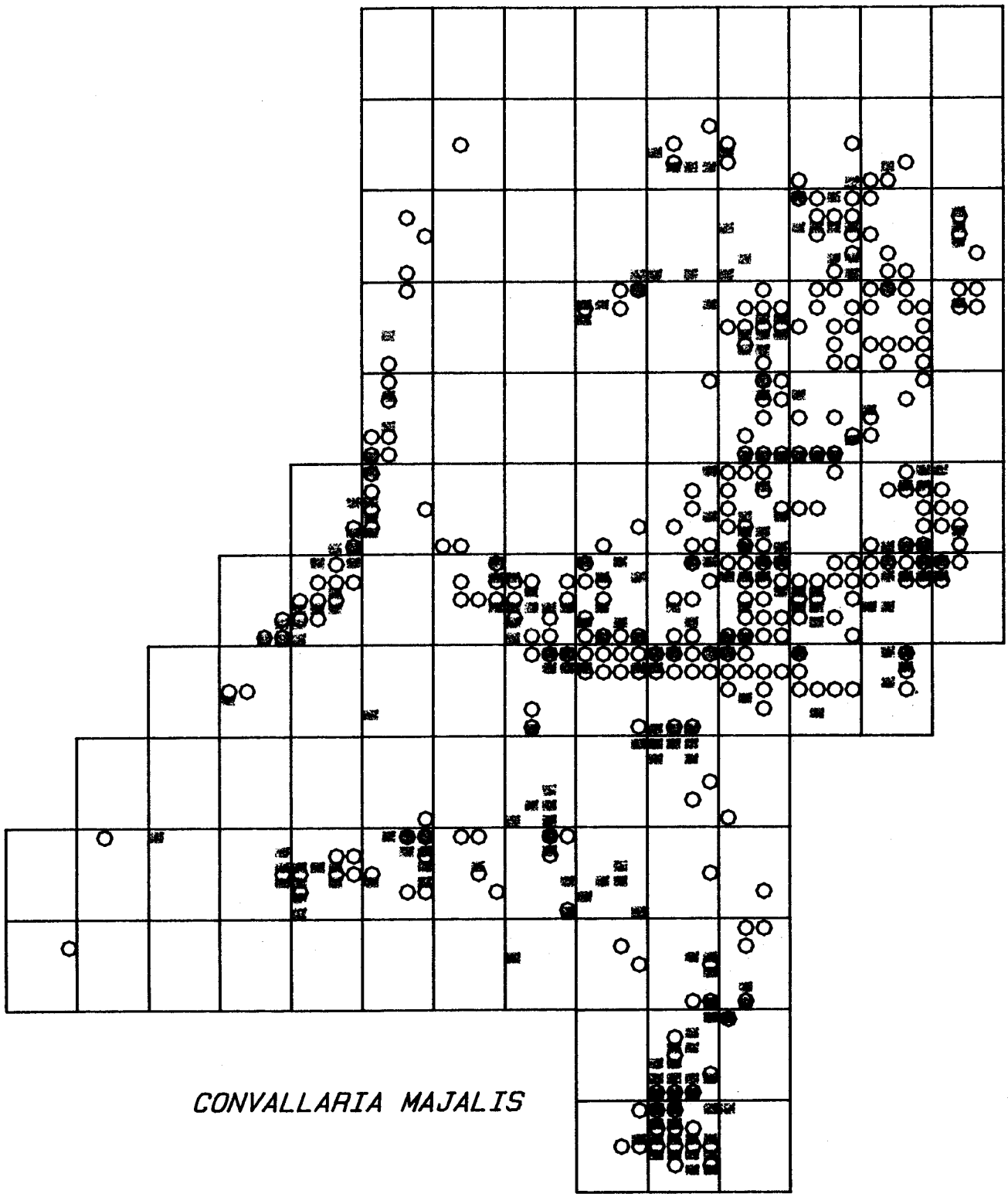


CICENDIA FILIFORMIS

CICENDIA FILIFORMIS

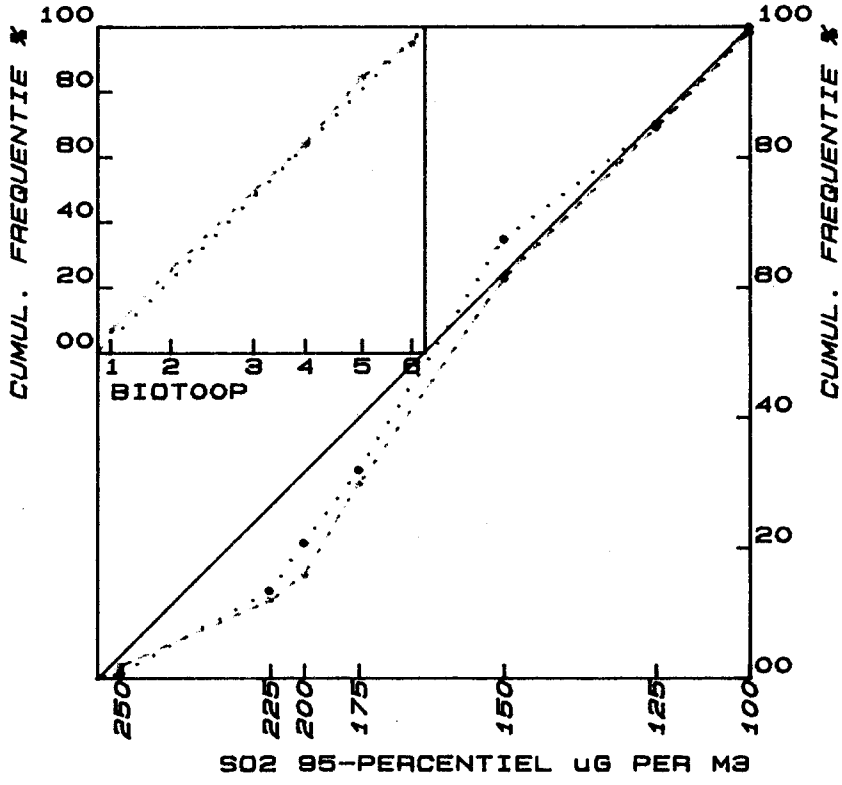


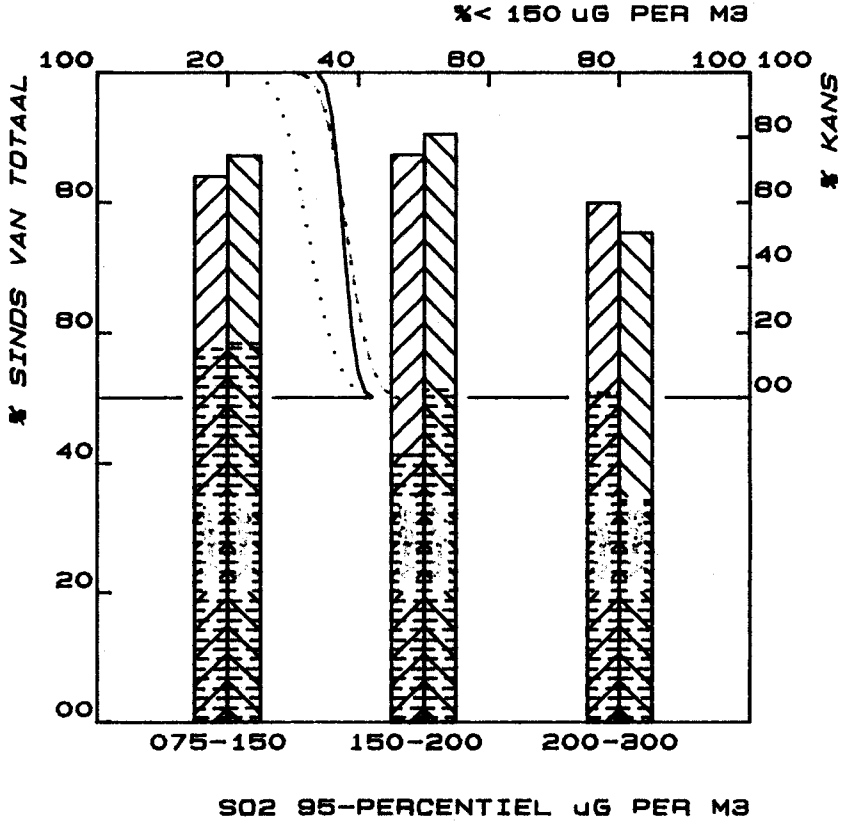


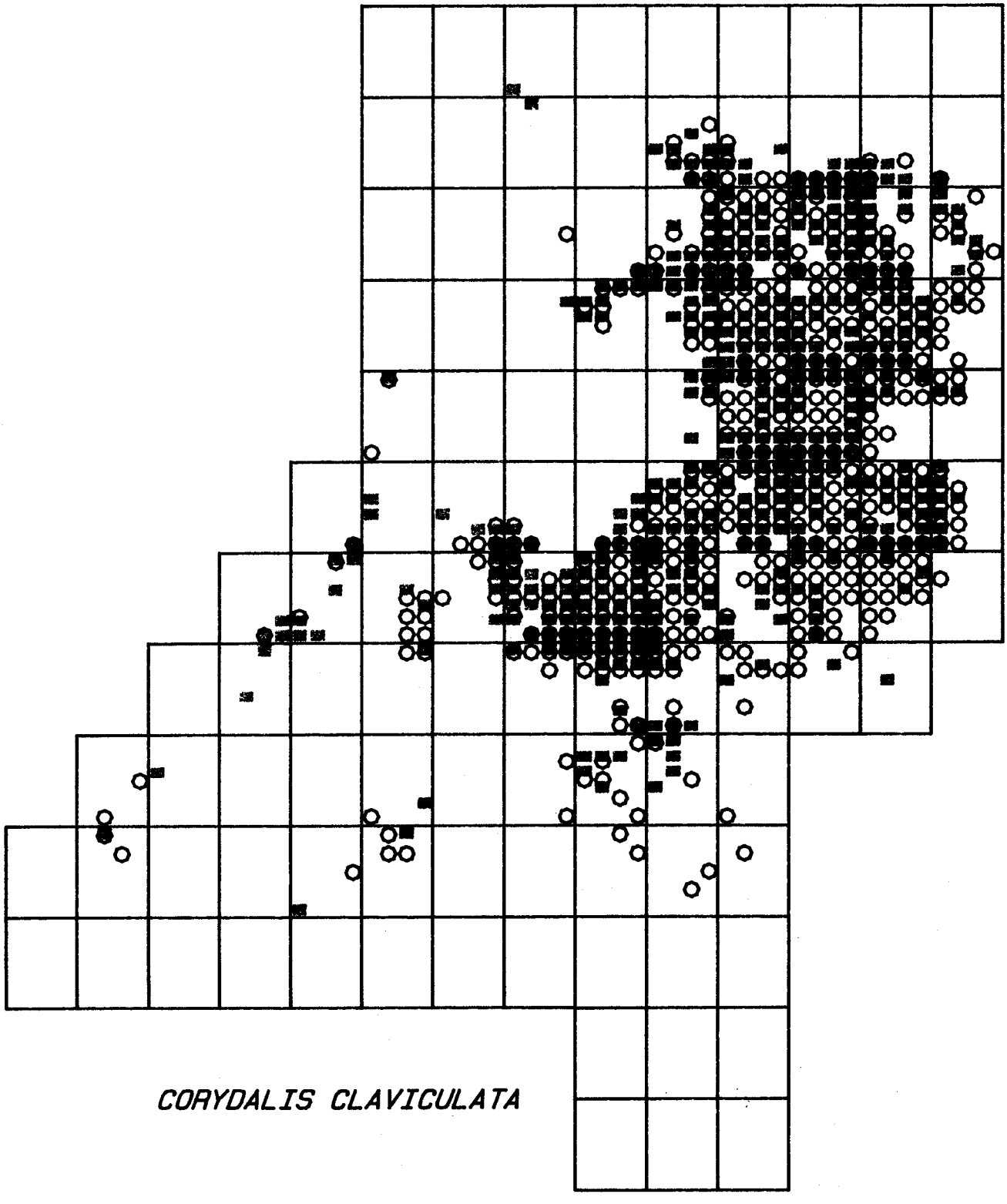


CONVALLARIA MAJALIS

CONVALLARIA MAJALIS

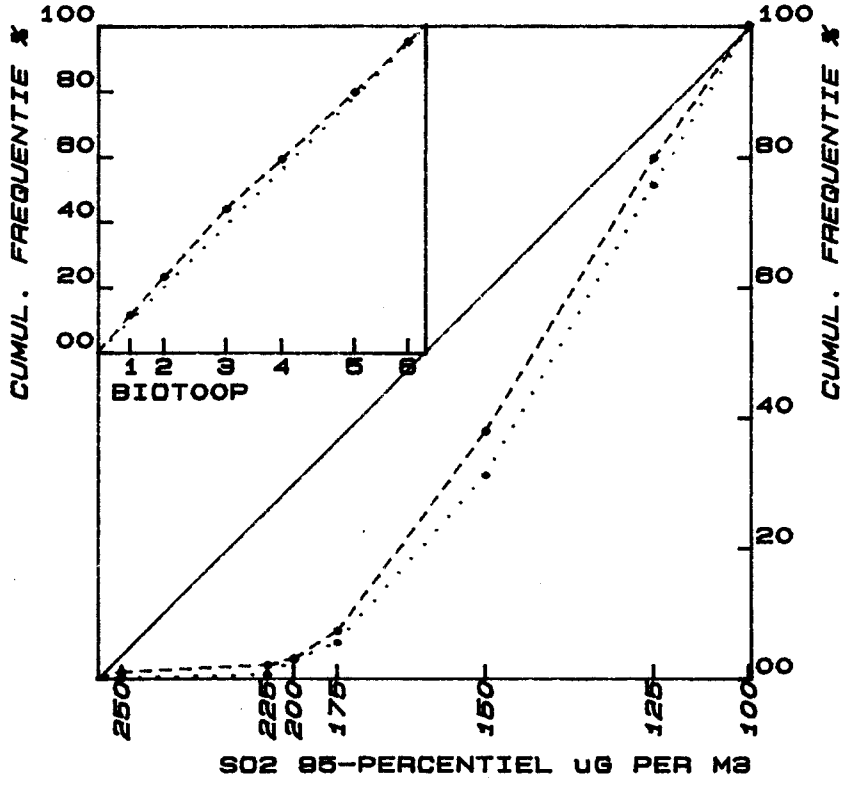


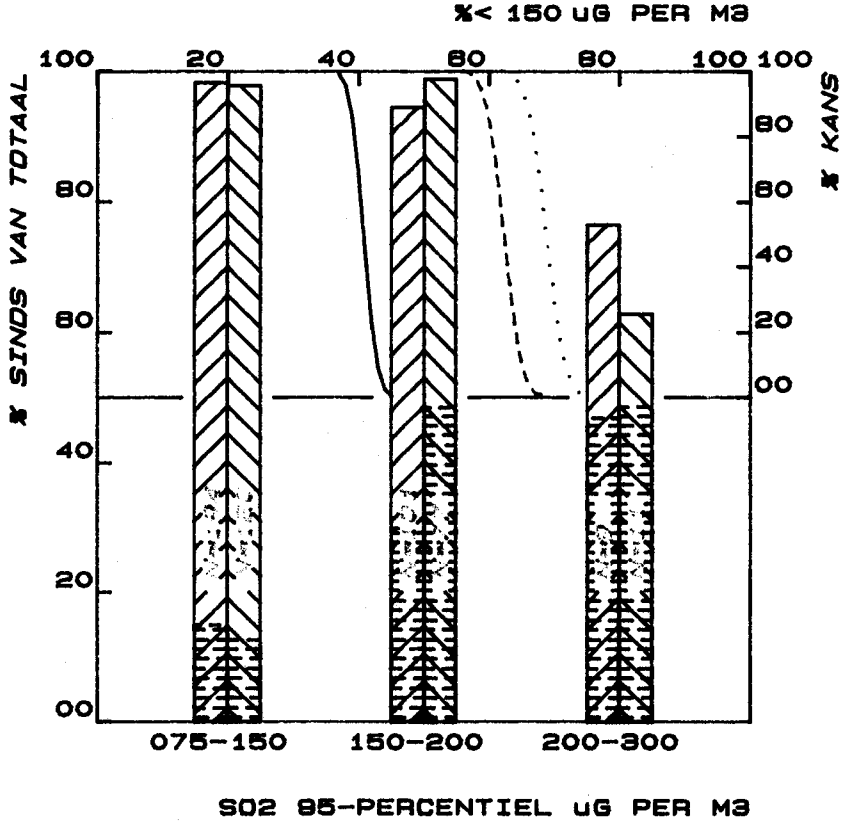


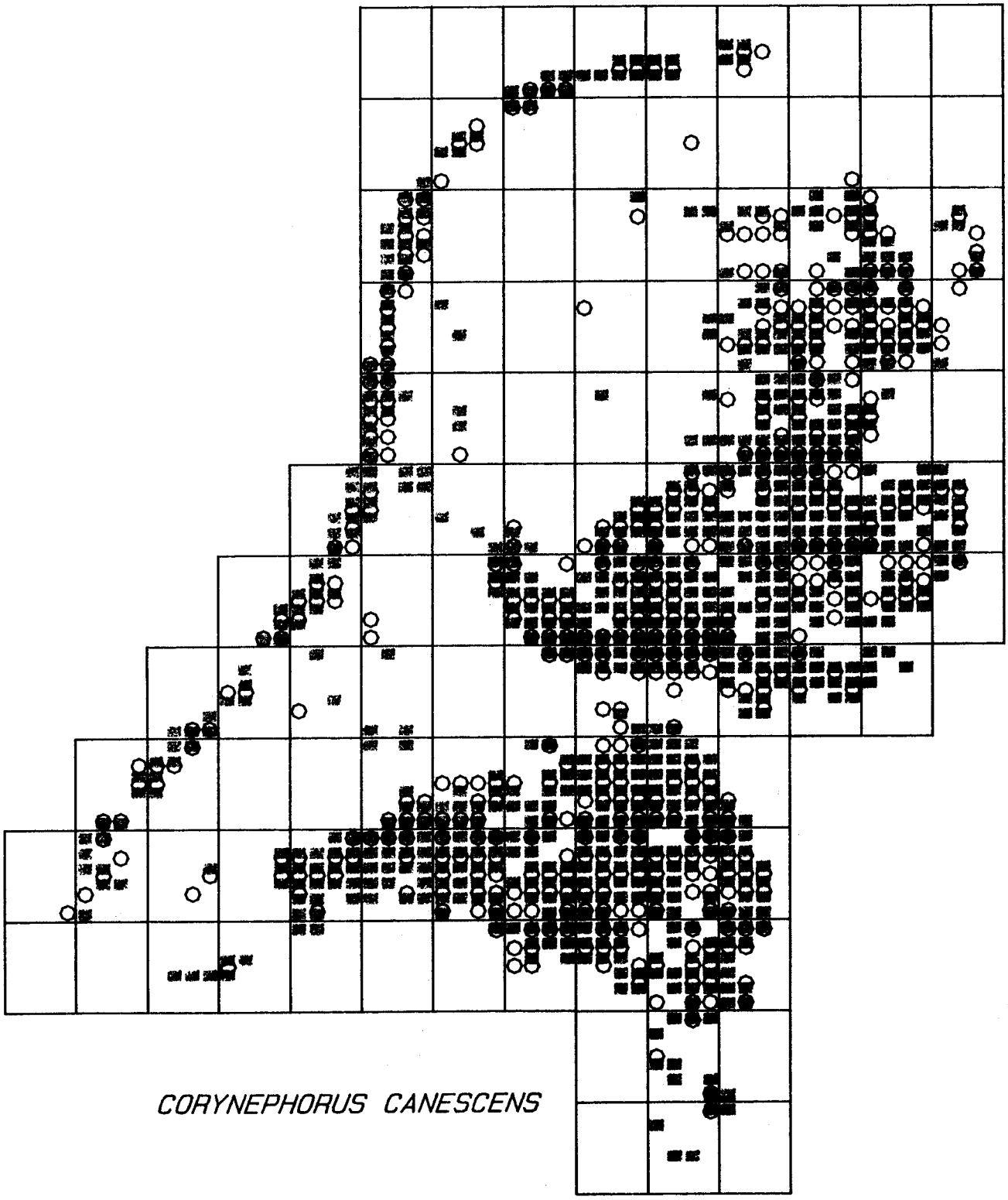


CORYDALIS CLAVICULATA

CORYDALIS CLAVICULATA

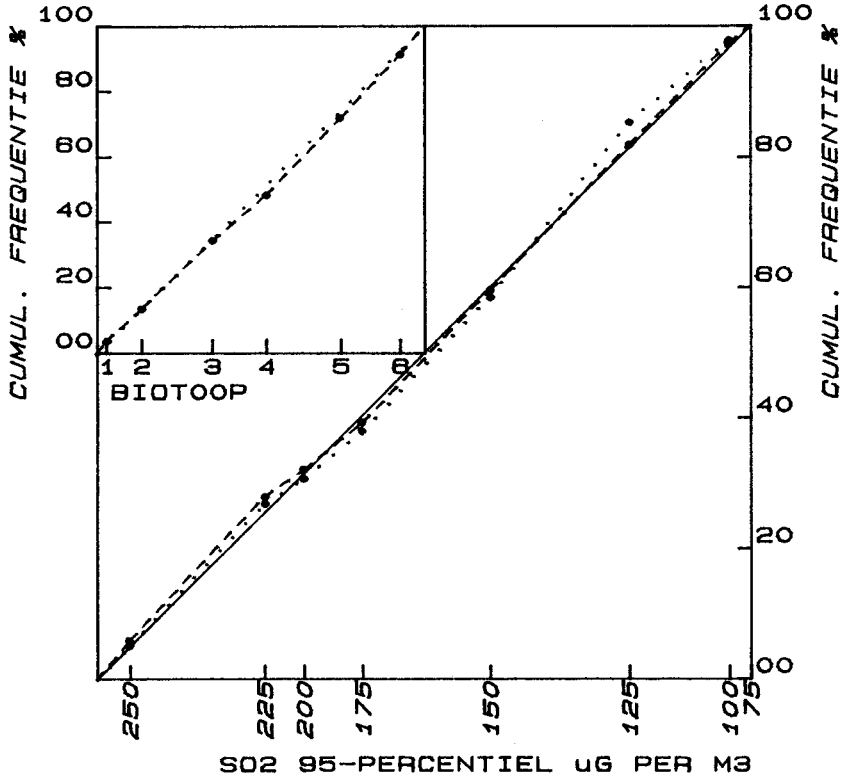


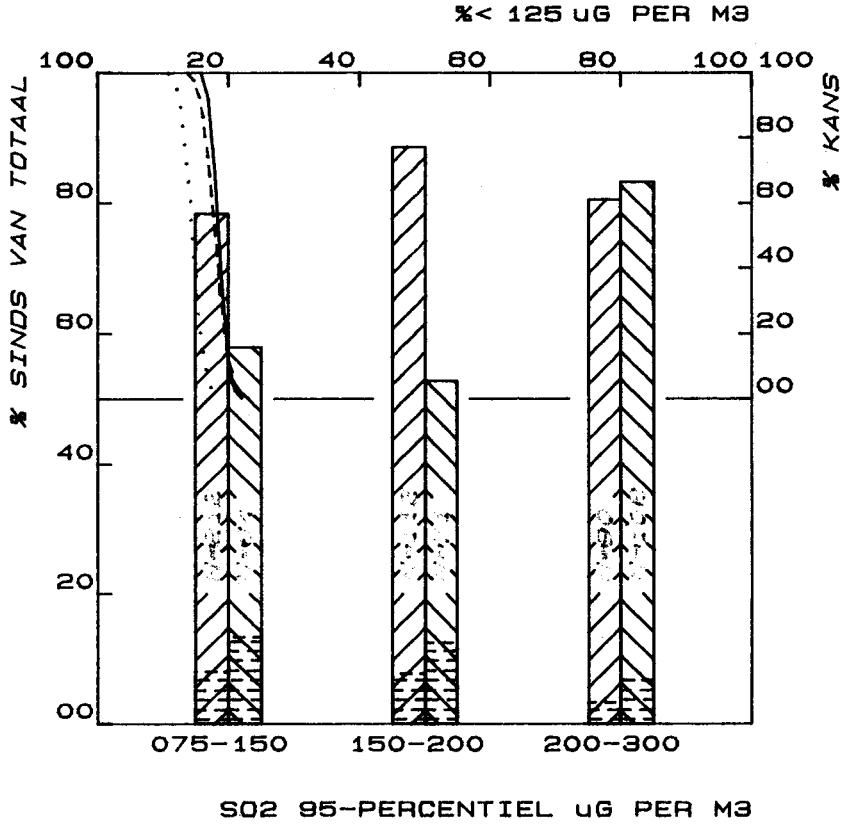


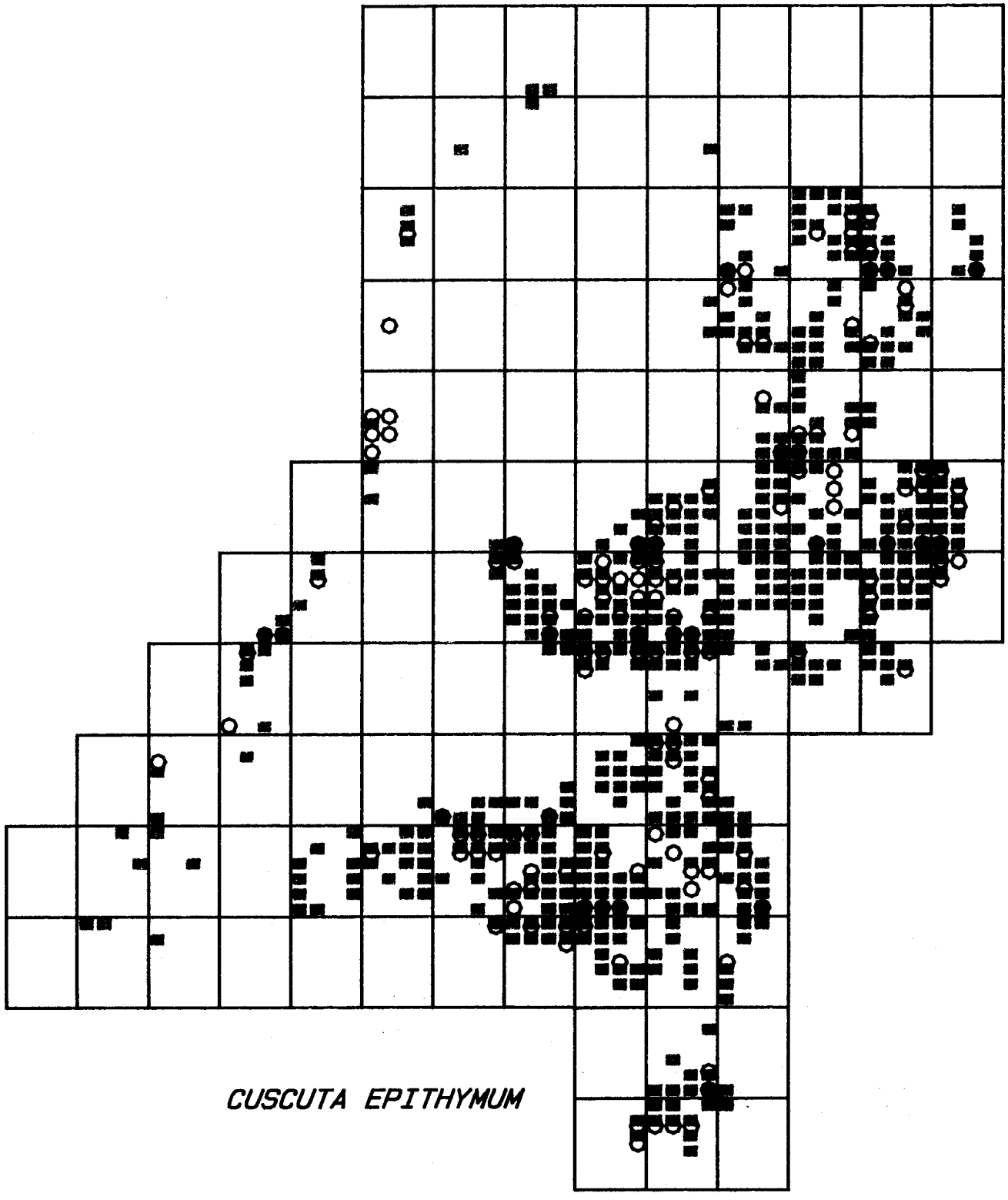


CORYNEPHORUS CANESCENS

CORYNEPHORUS CANESCENS

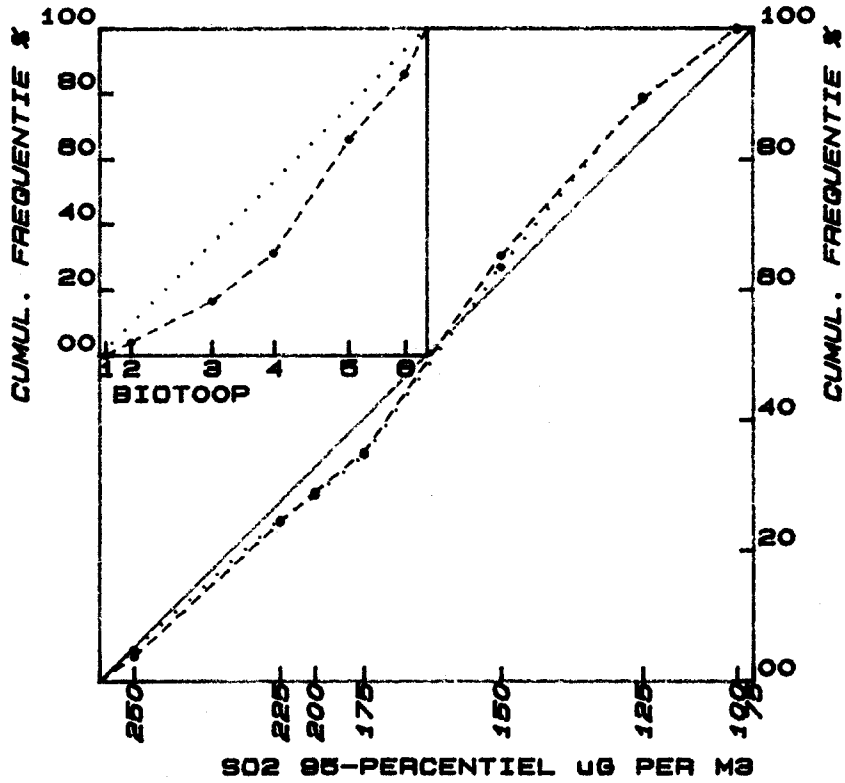


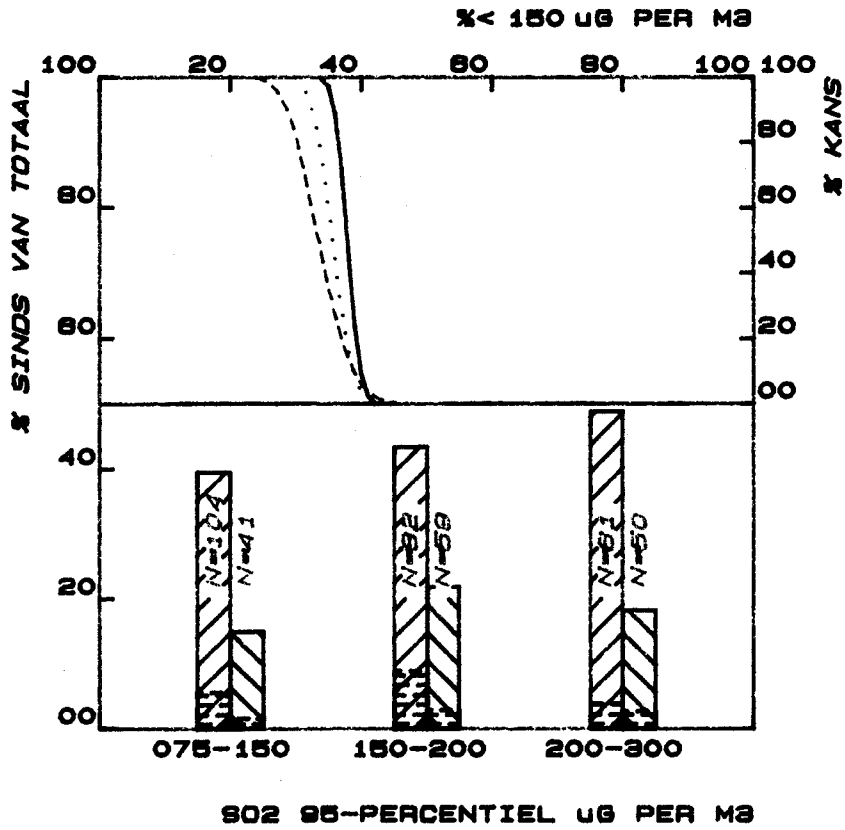


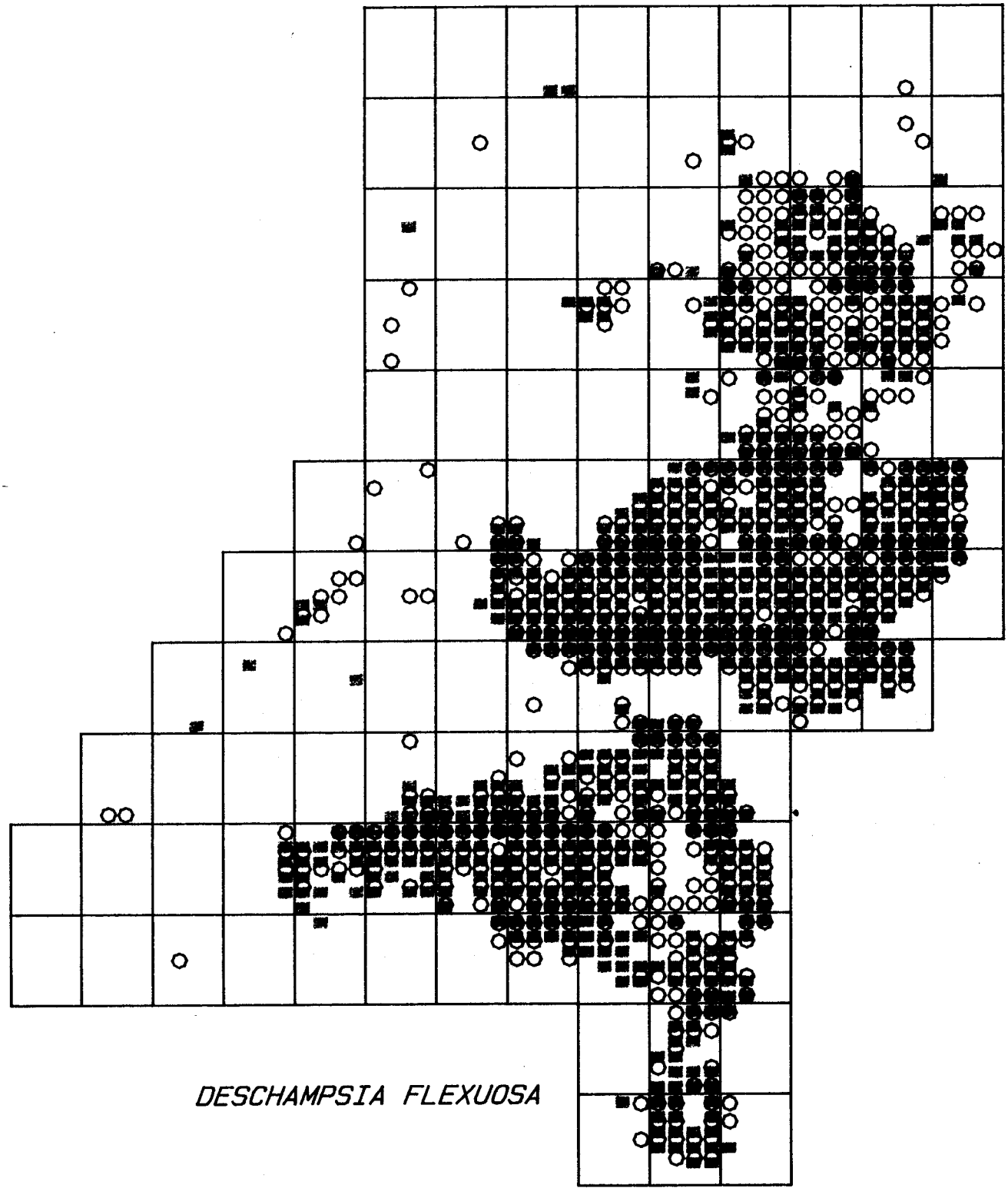


CUSCUTA EPITHYMUM

CUSCUTA EPITHYMUM

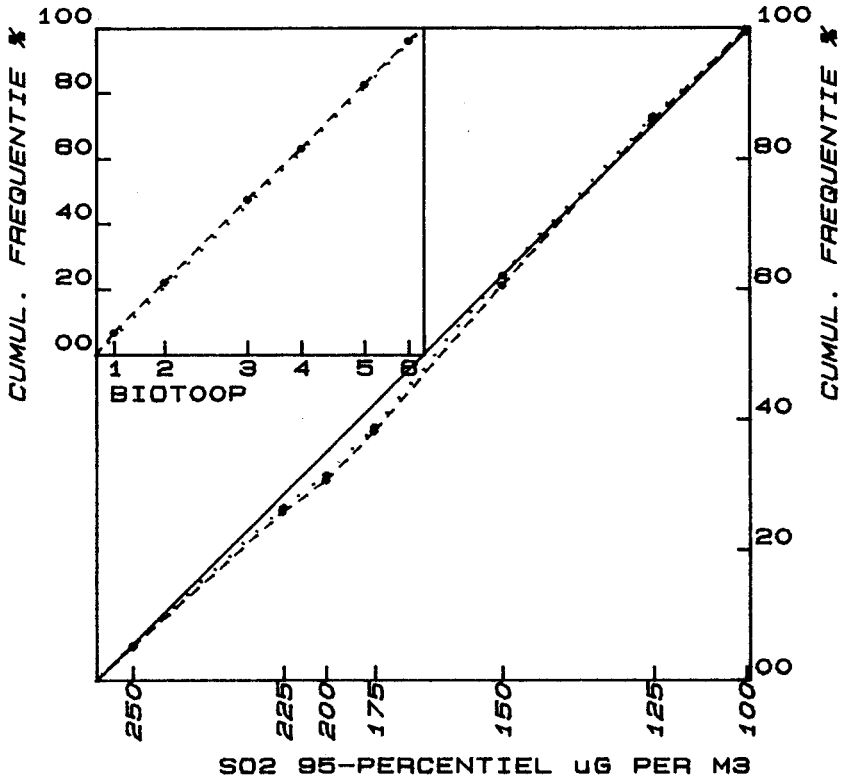


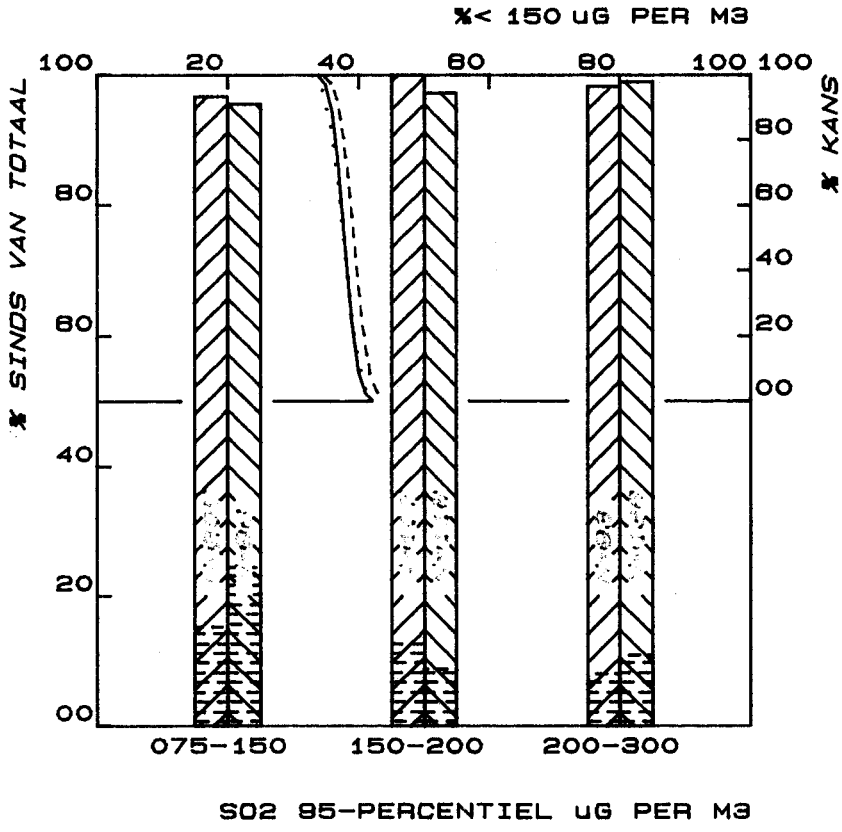


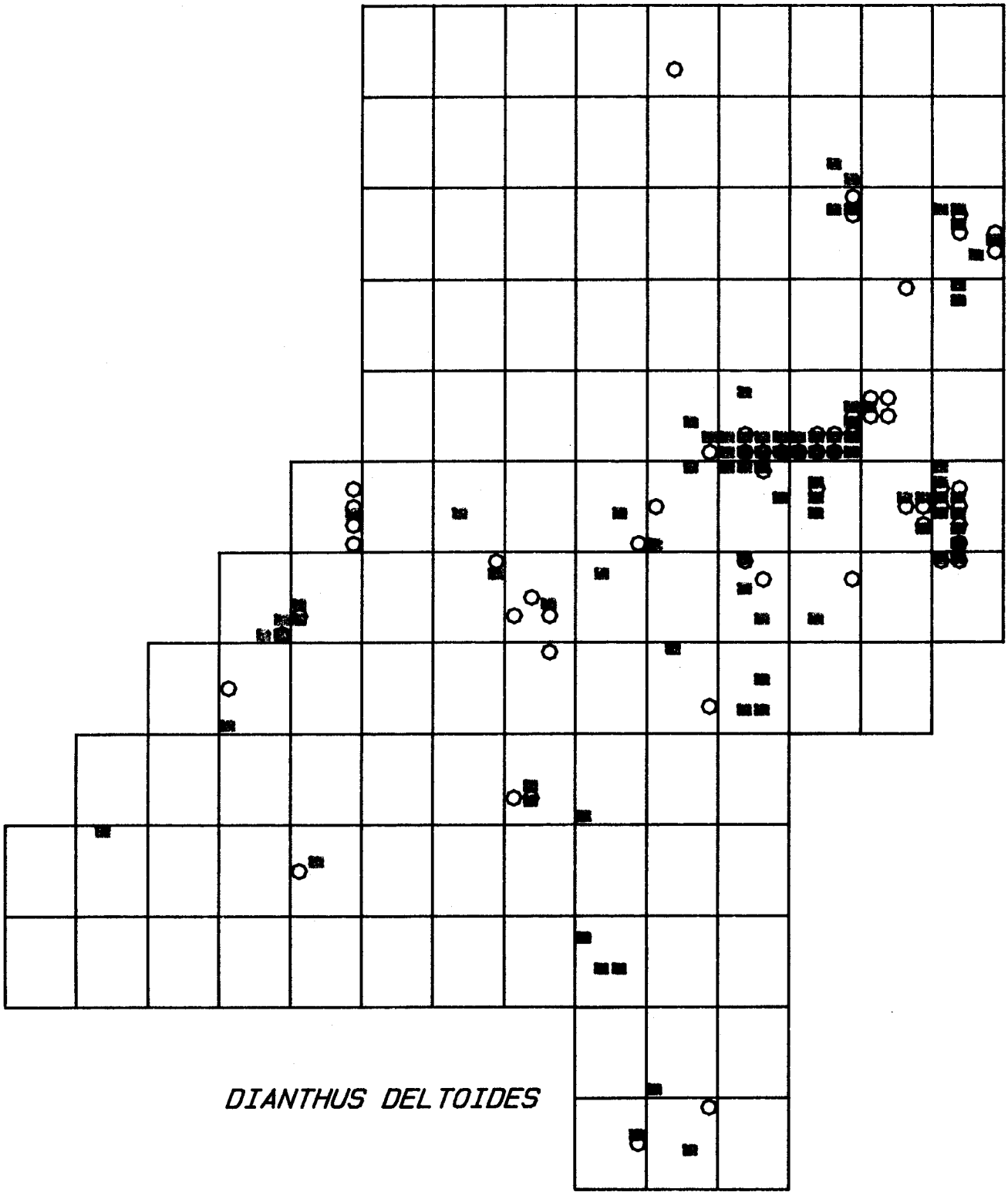


DESCHAMPSIA FLEXUOSA

DESCHAMPSIA FLEXUOSA

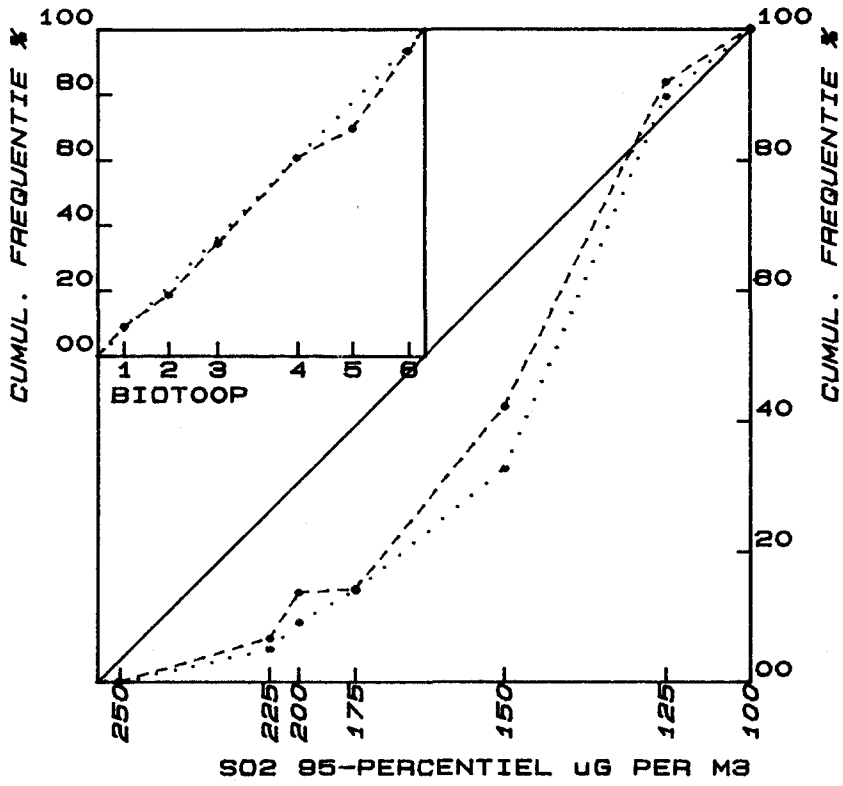


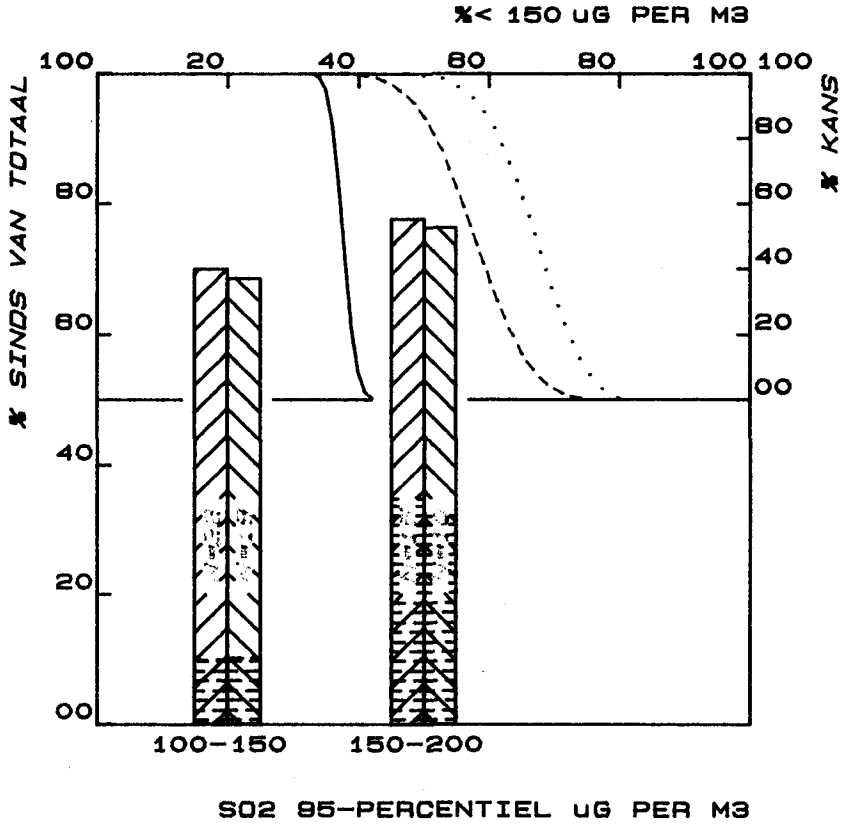


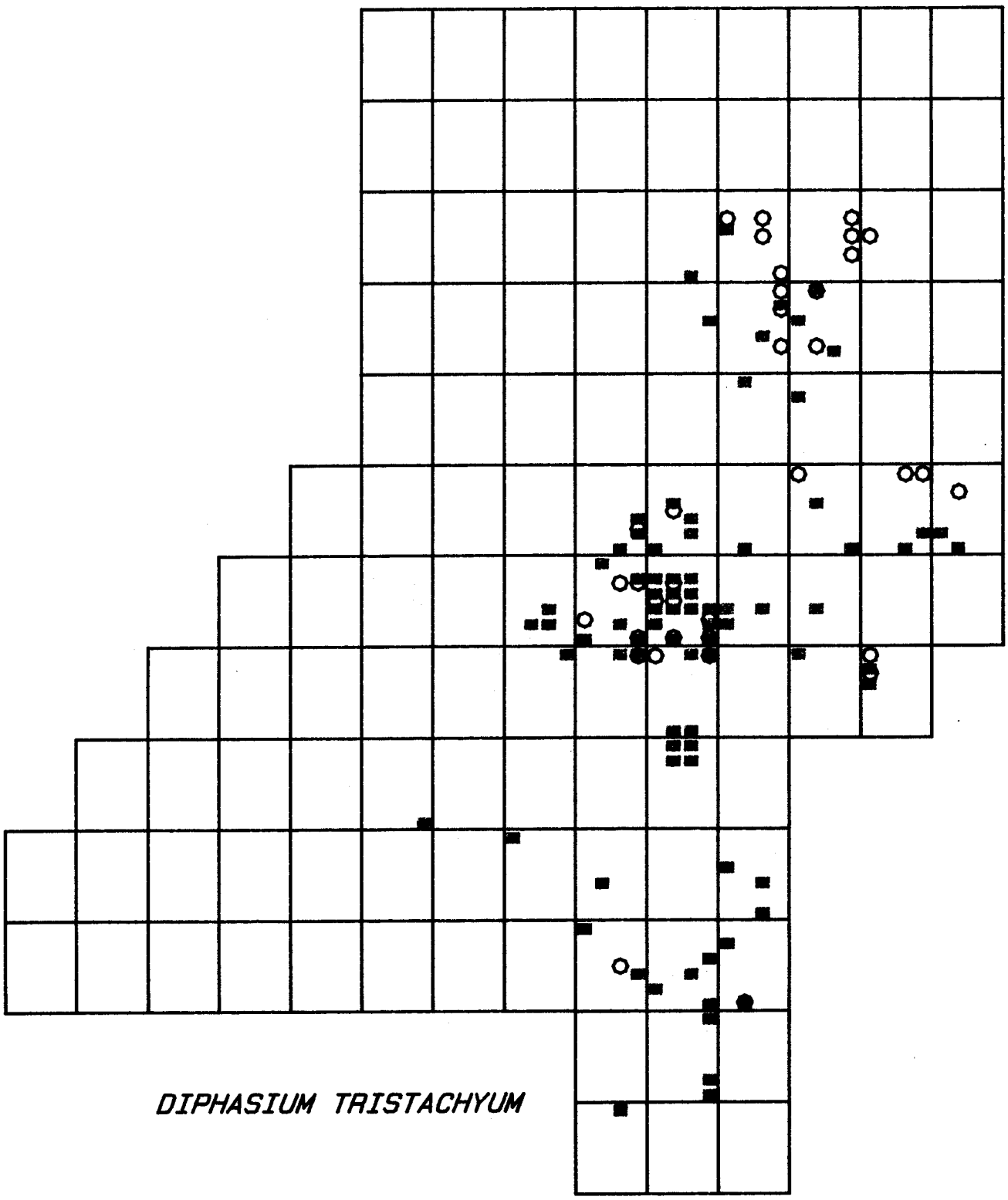


DIANTHUS DELTOIDES

DIANTHUS DELTOIDES

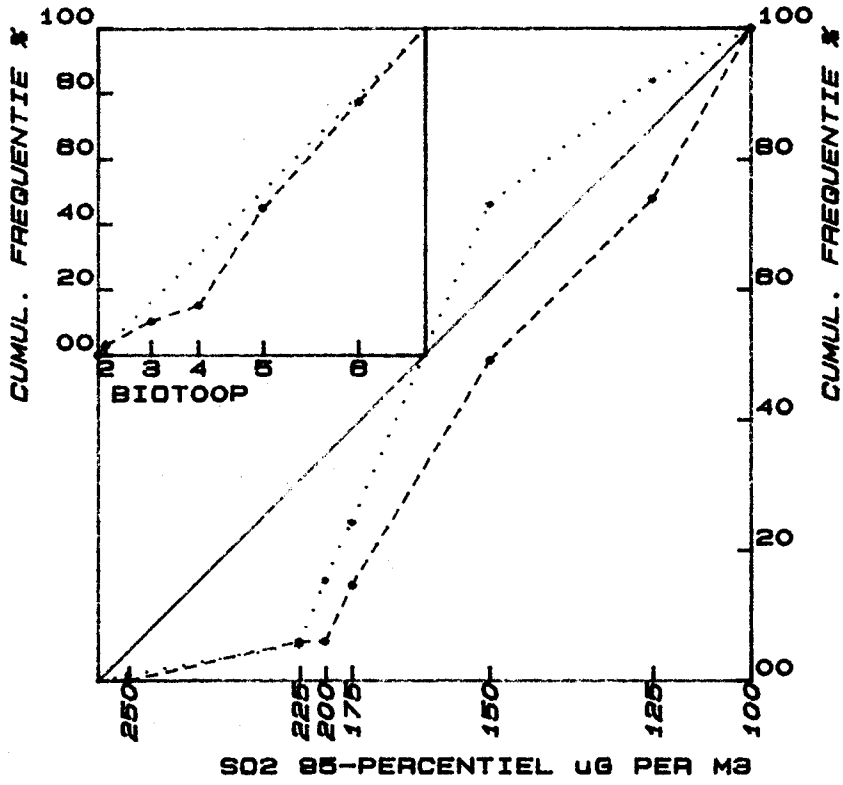


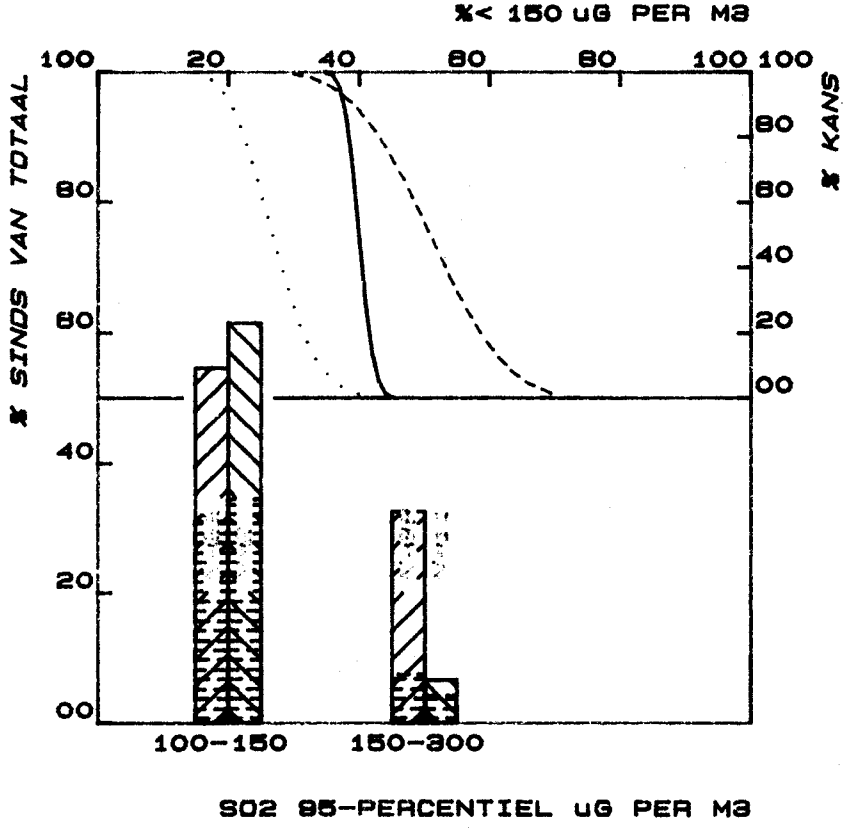


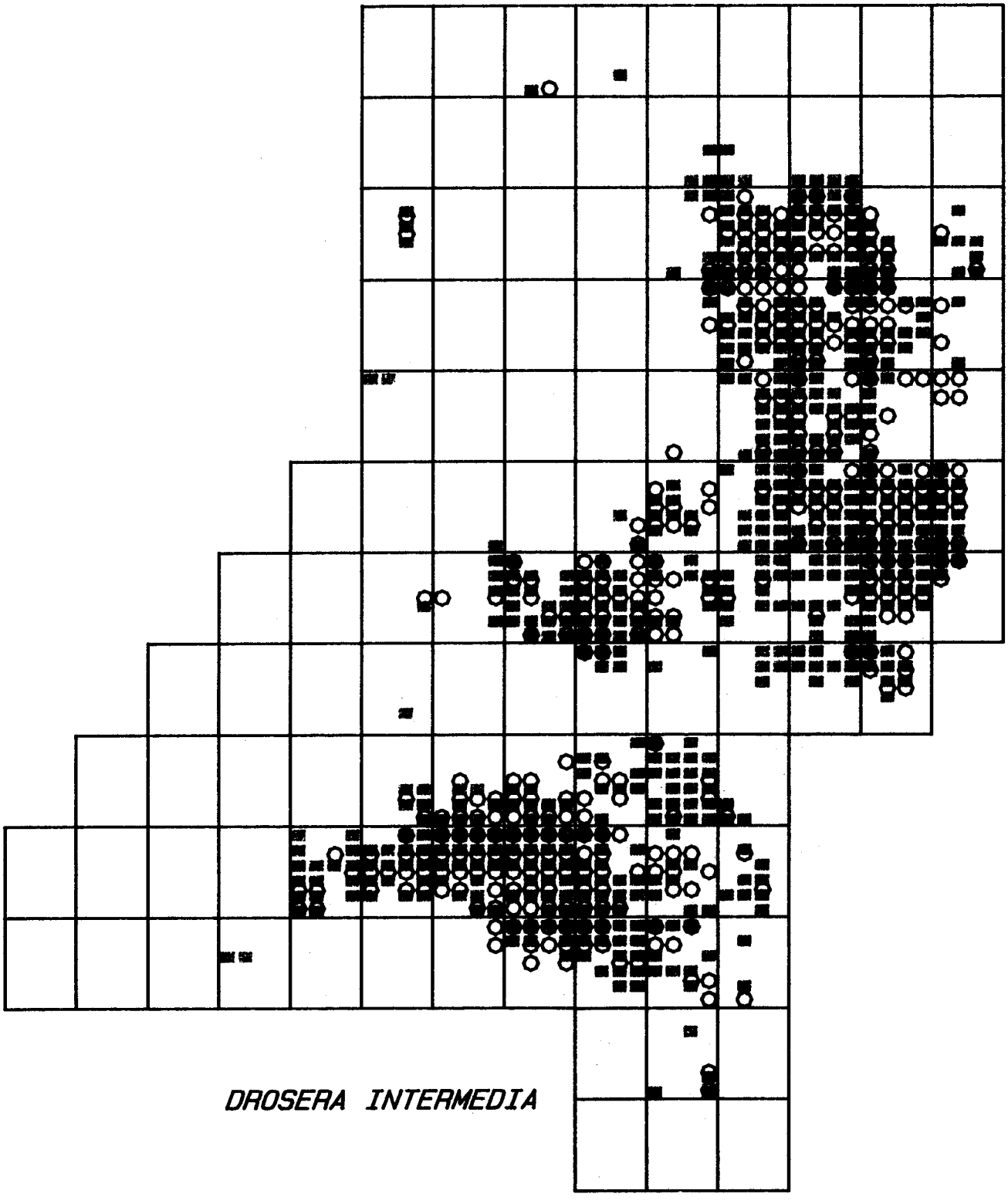


DIPHASIUM TRISTACHYUM

DIPHASIUM TRISTACHYUM

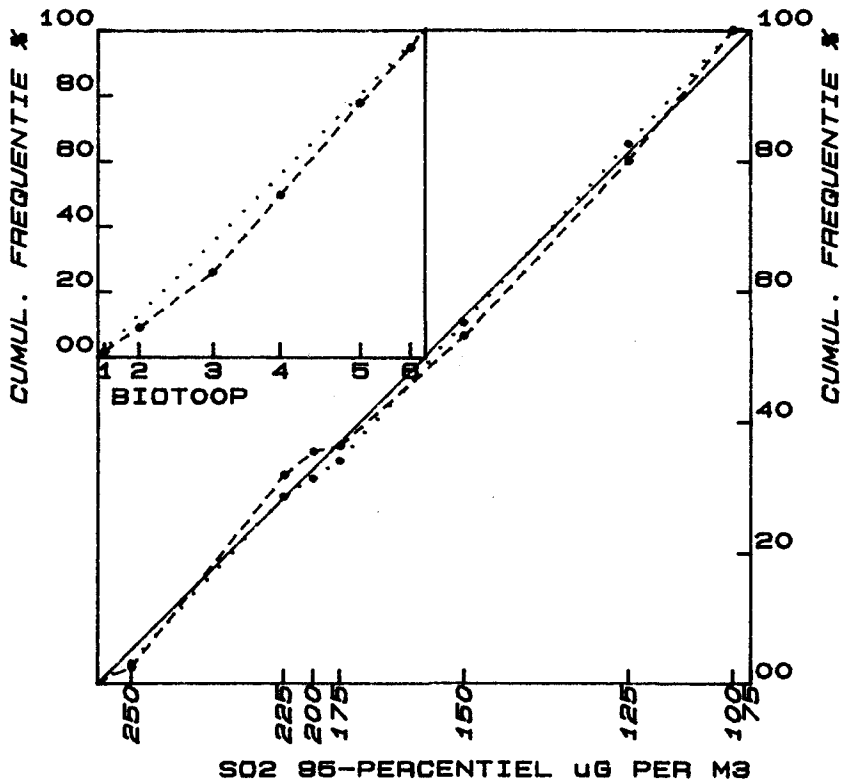


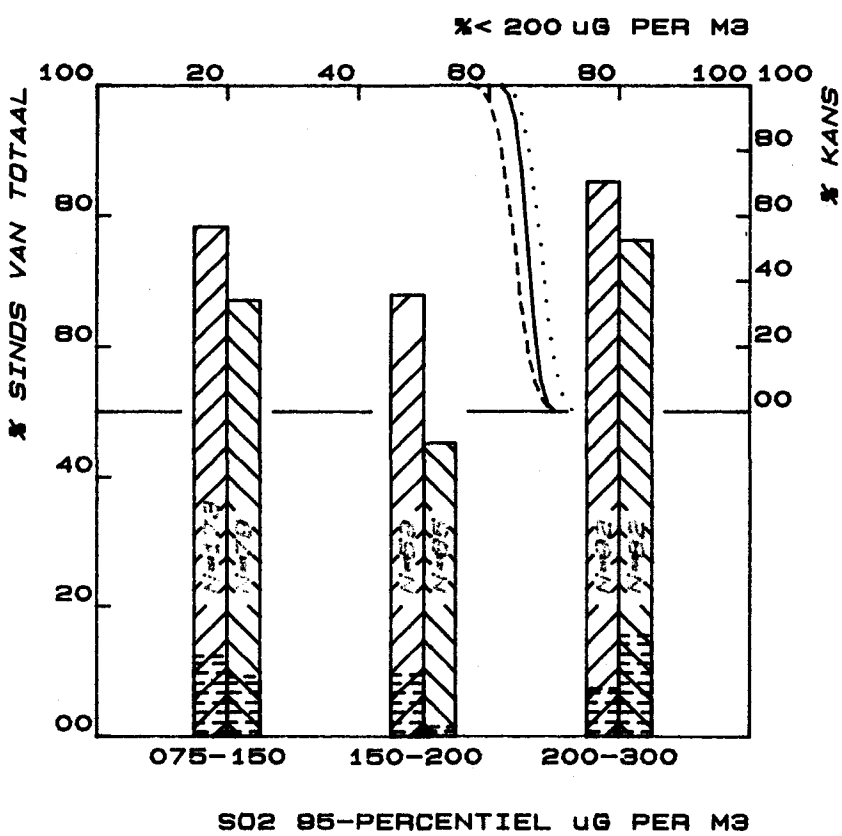


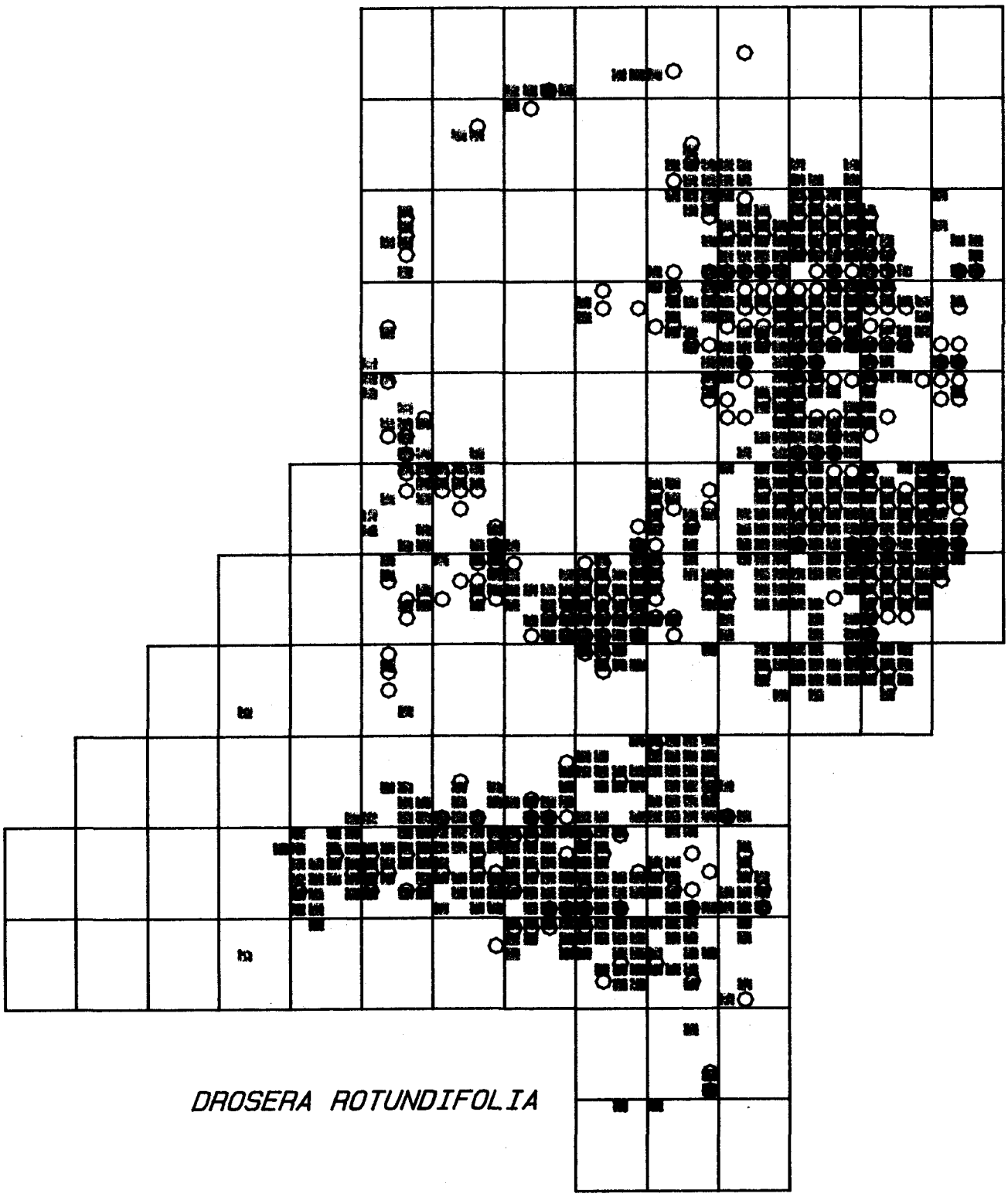


DROSERA INTERMEDIA

DROSERA INTERMEDIA

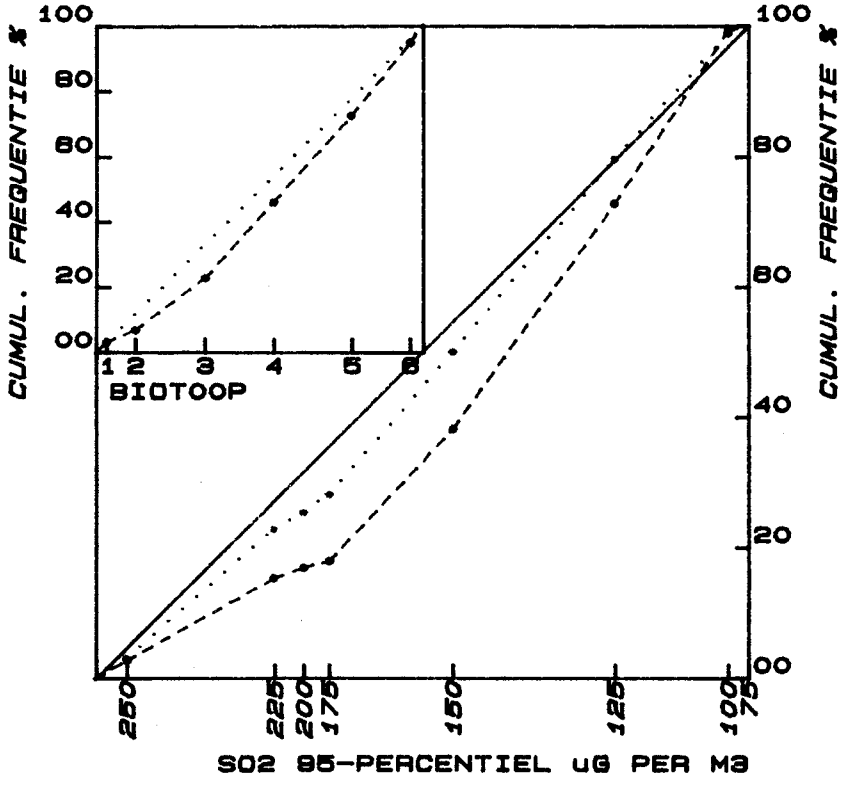


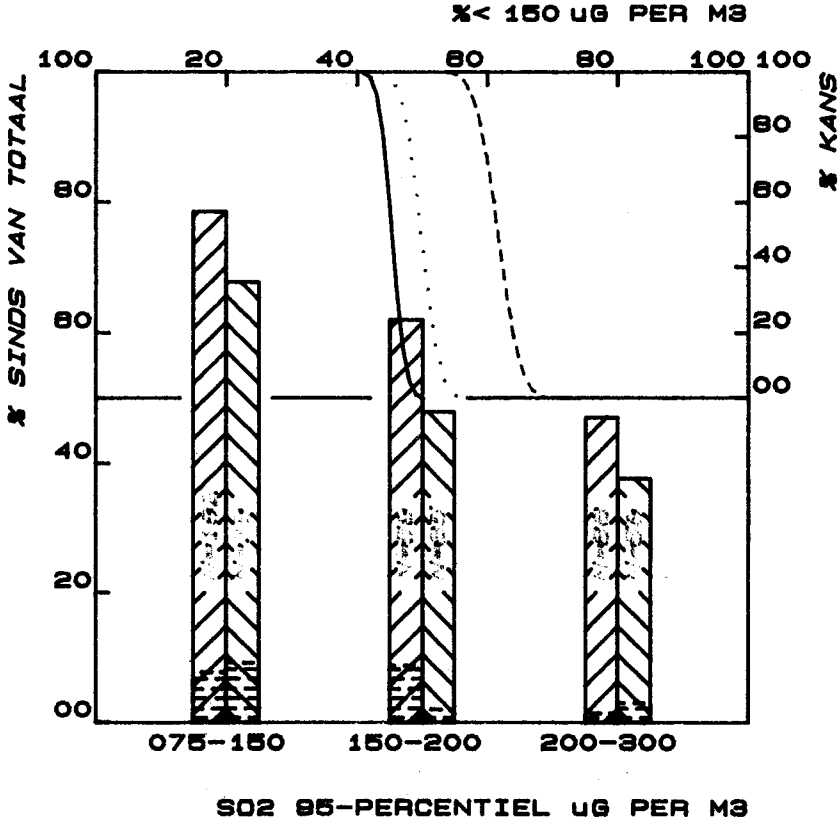


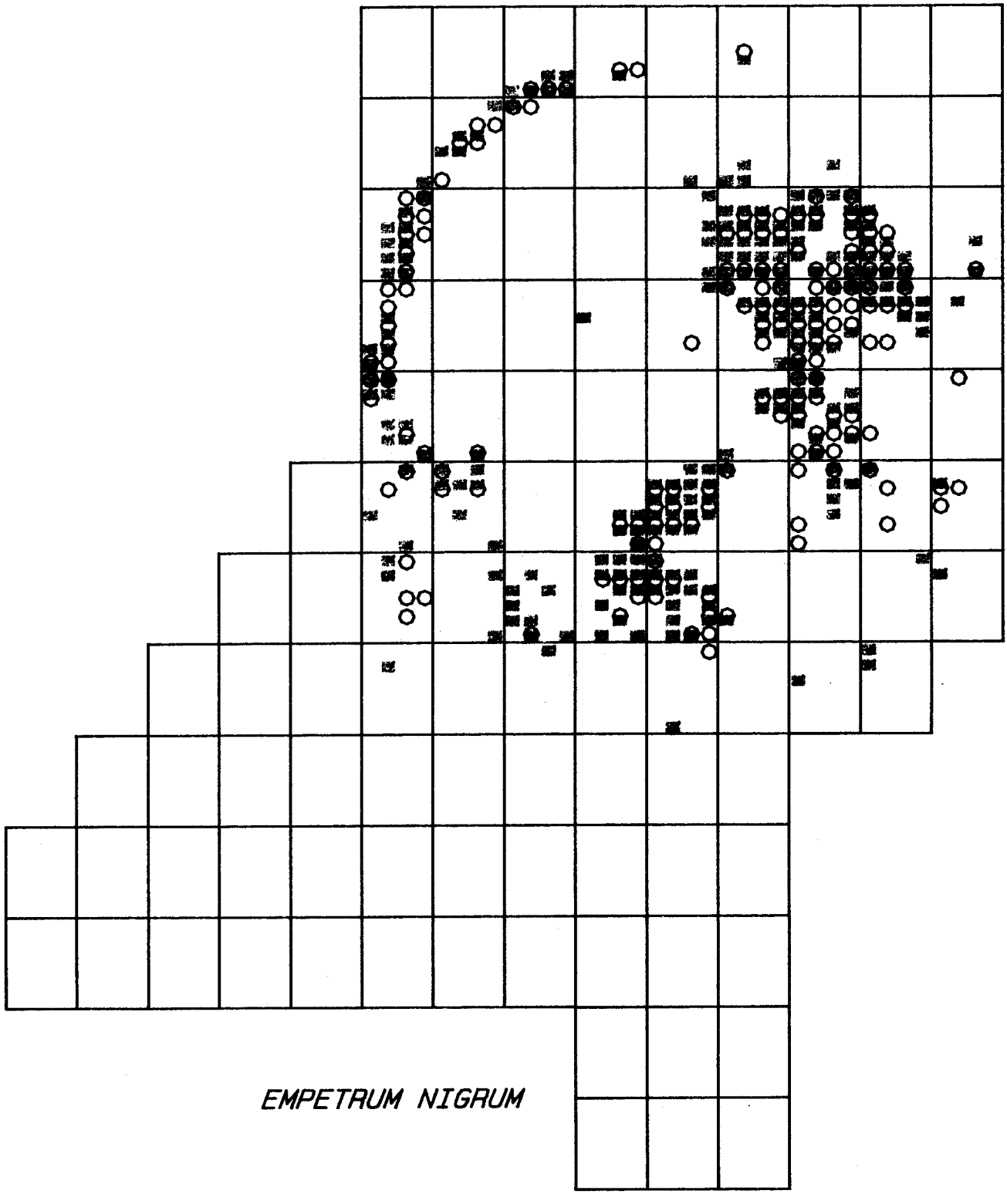


DROSERA ROTUNDIFOLIA

DROSERA ROTUNDIFOLIA

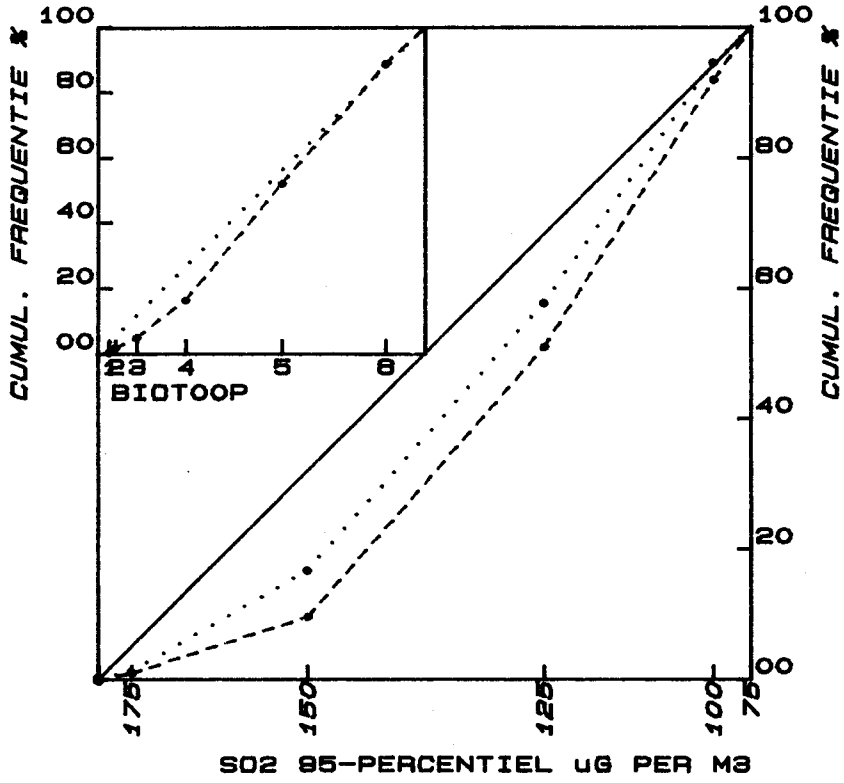


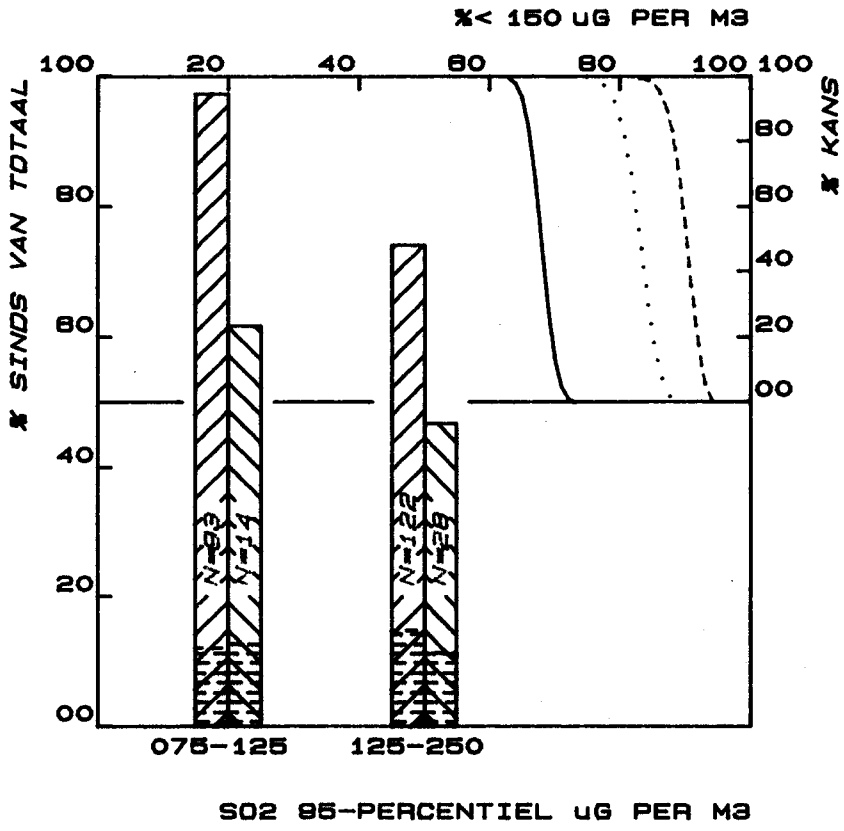


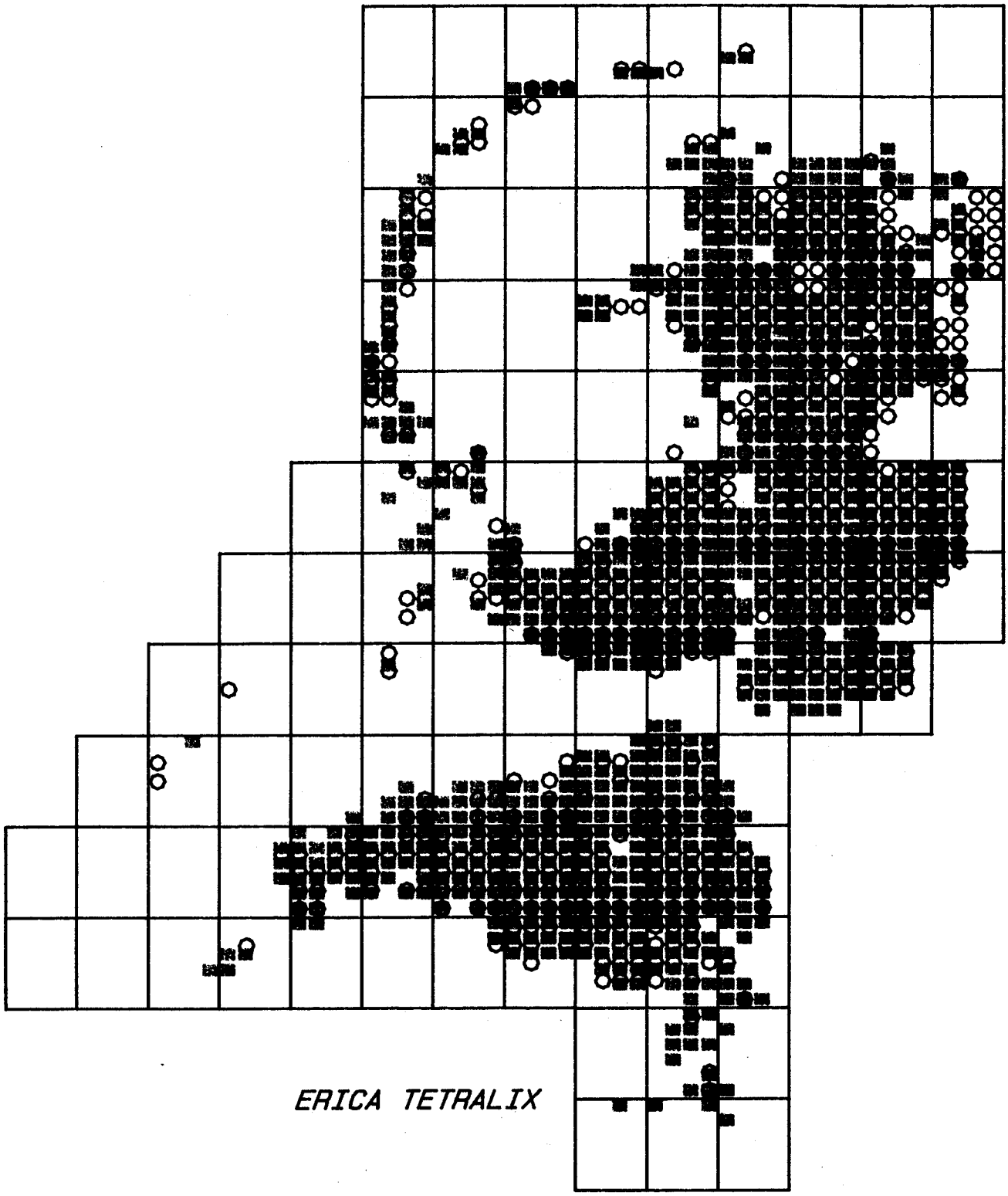


EMPETRUM NIGRUM

EMPETRUM NIGRUM

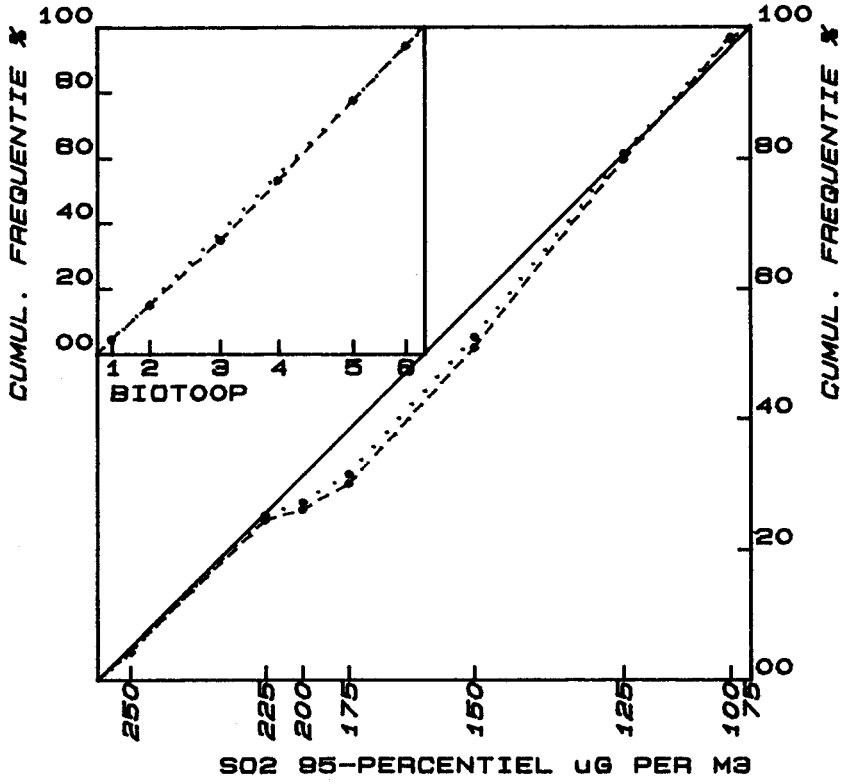


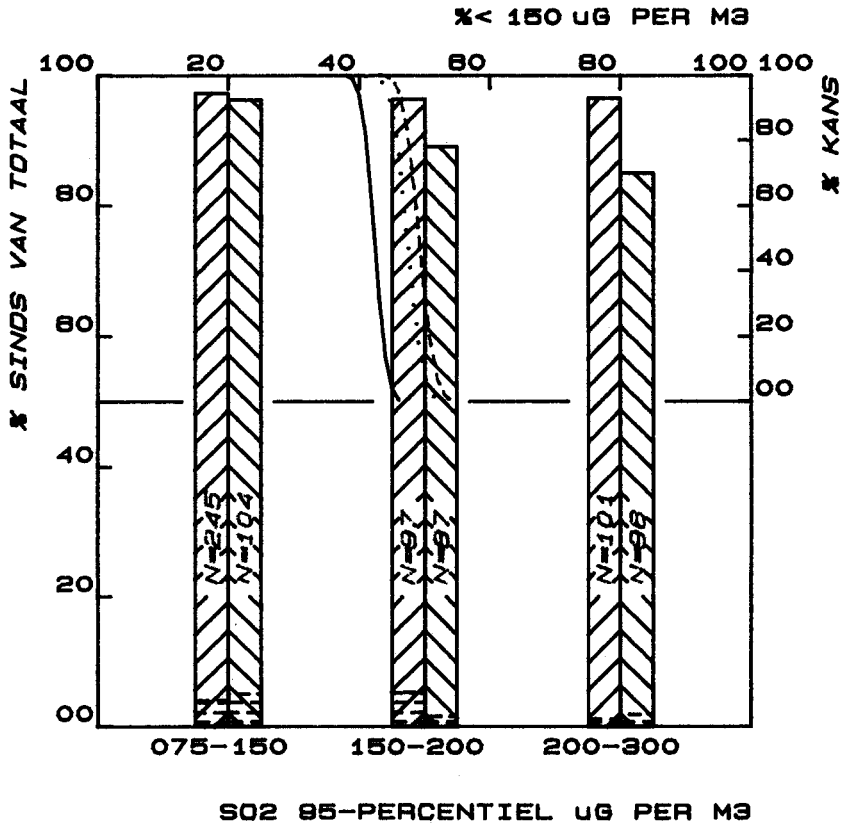


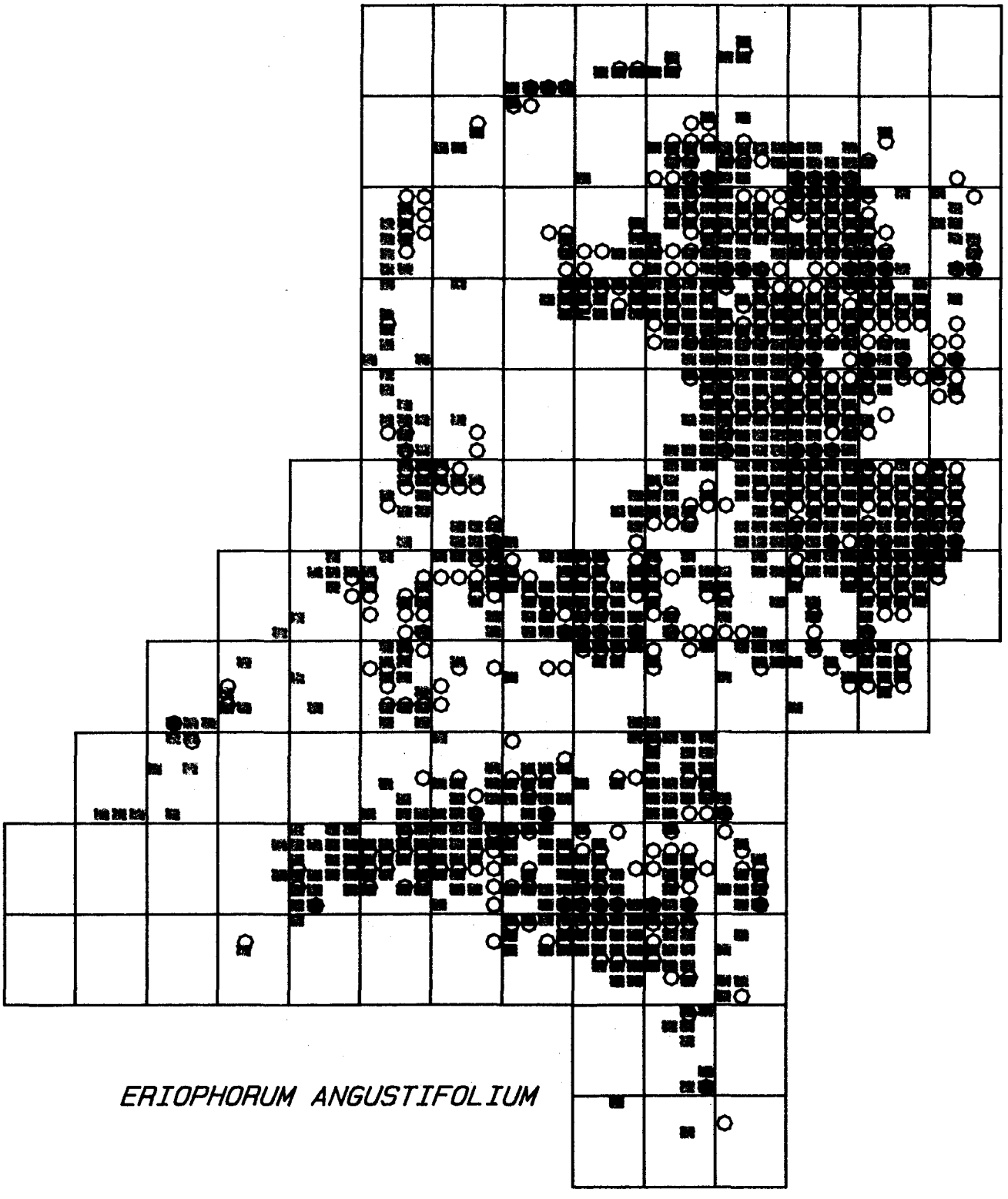


ERICA TETRALIX

ERICA TETRALIX

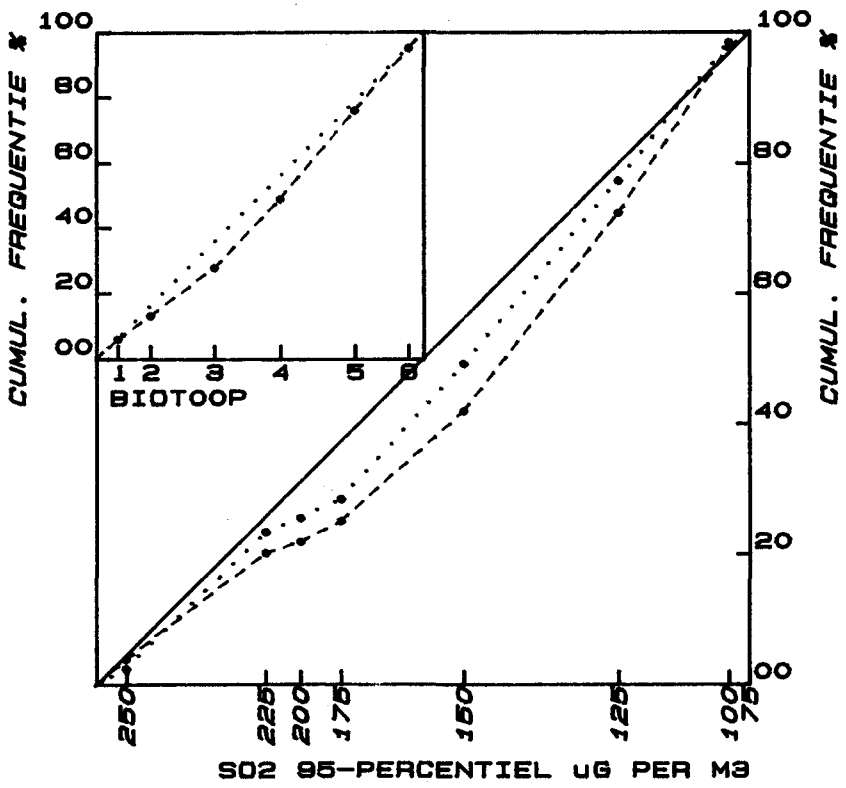


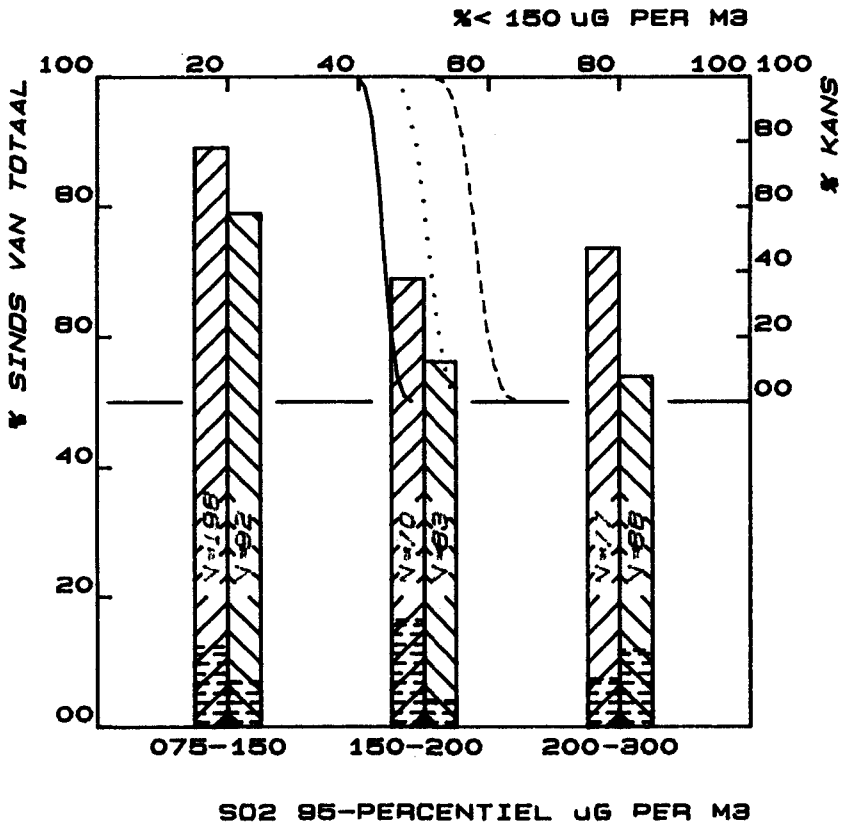


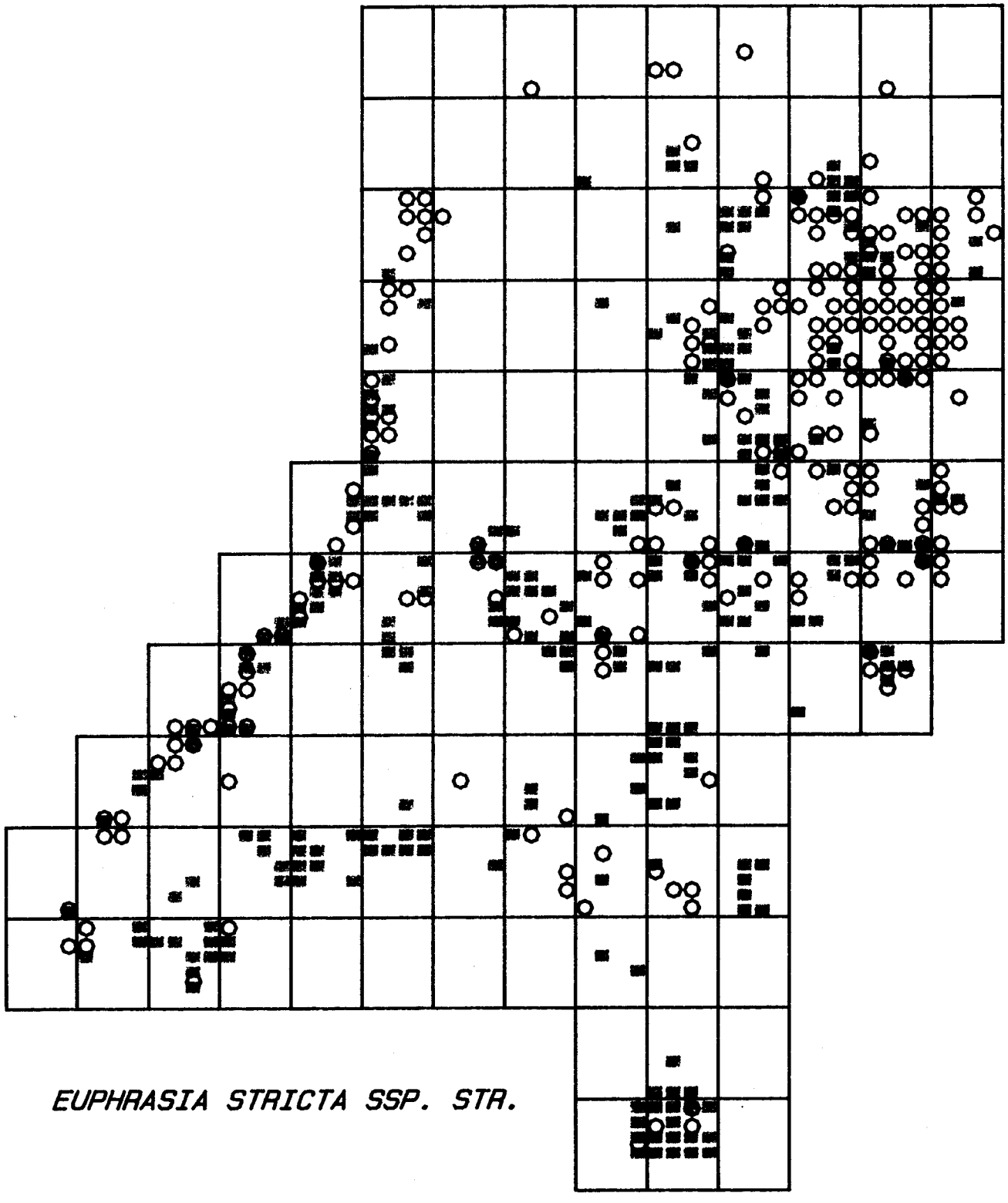


ERIOPHORUM ANGUSTIFOLIUM

FRIOPHORUM ANGUSTIFOLIUM

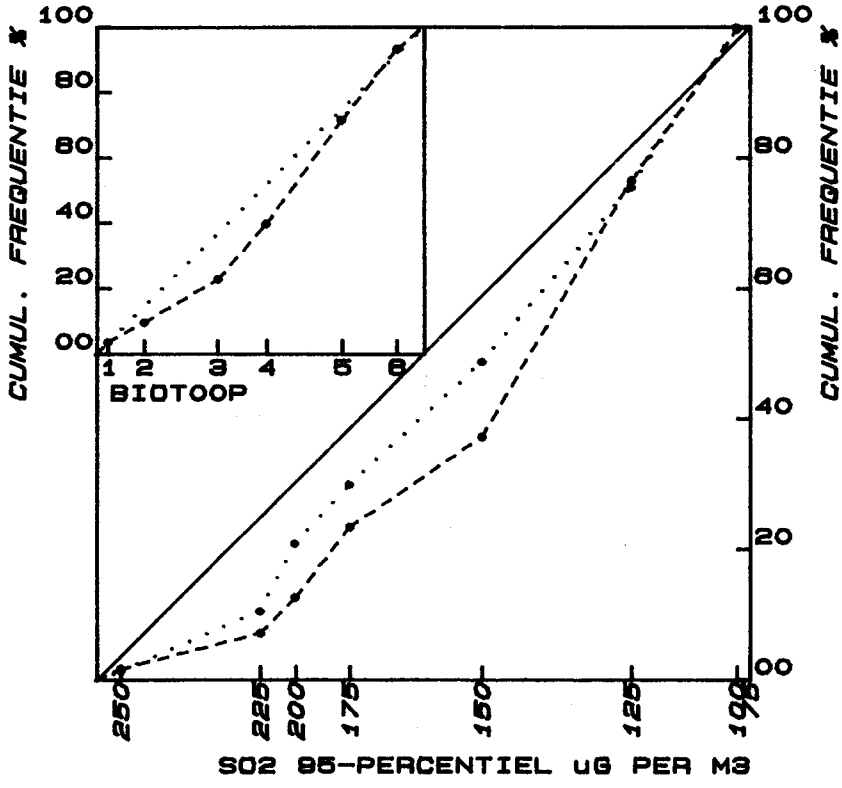


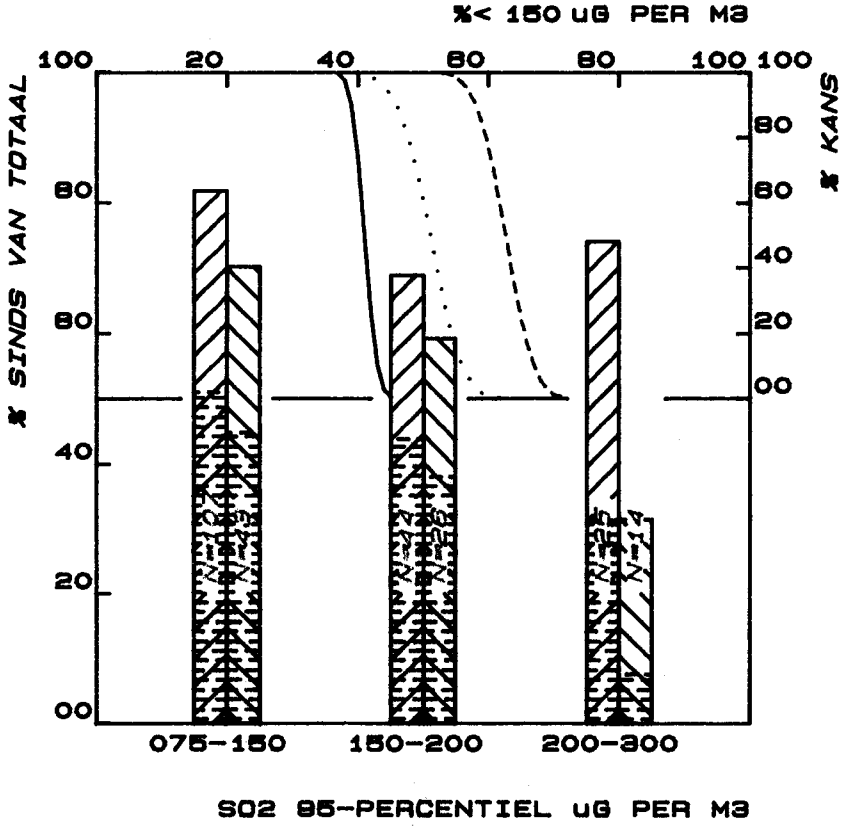


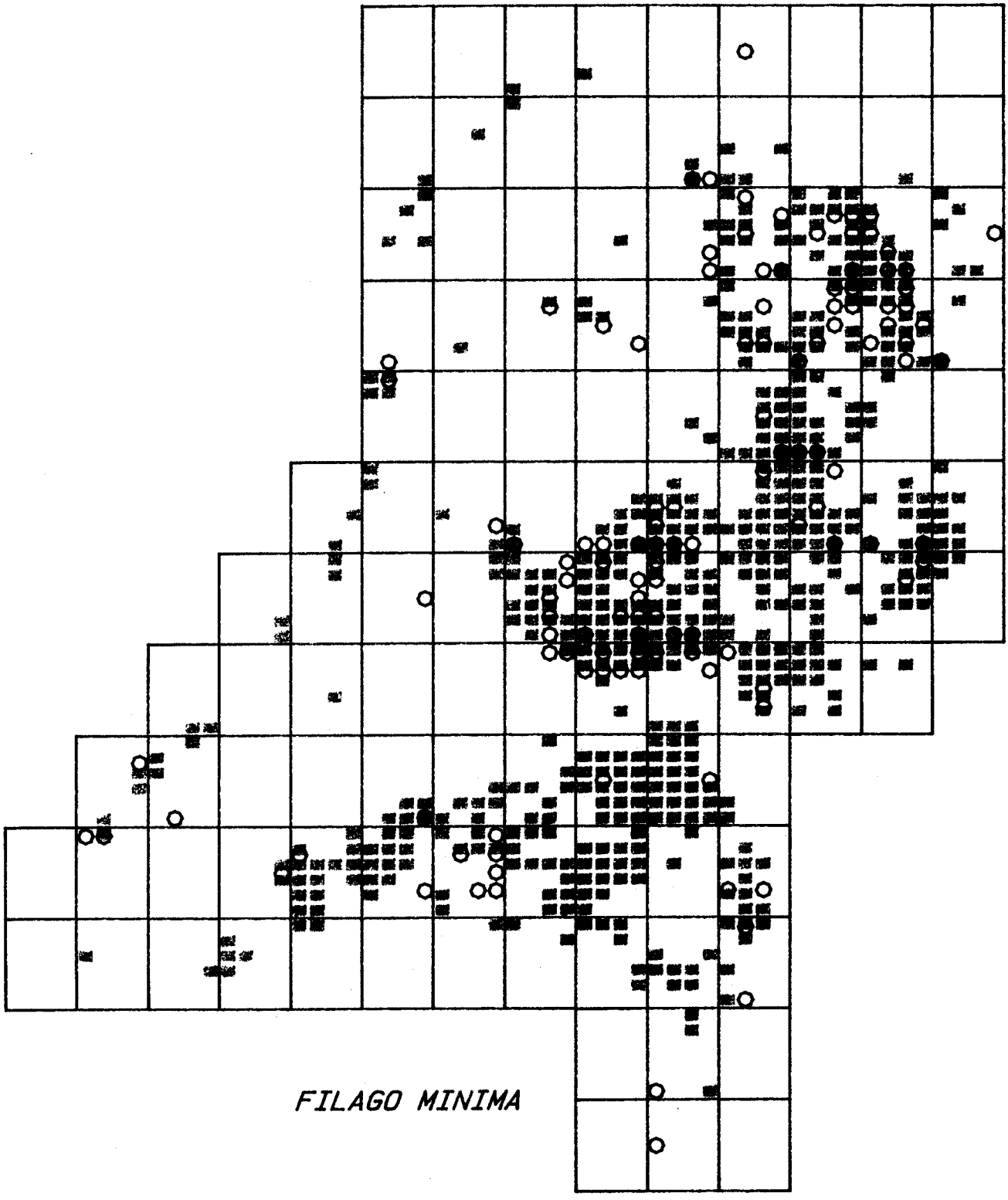


EUPHRASIA STRICTA SSP. STR.

EUPHRASIA STRICTA SSP. STR.

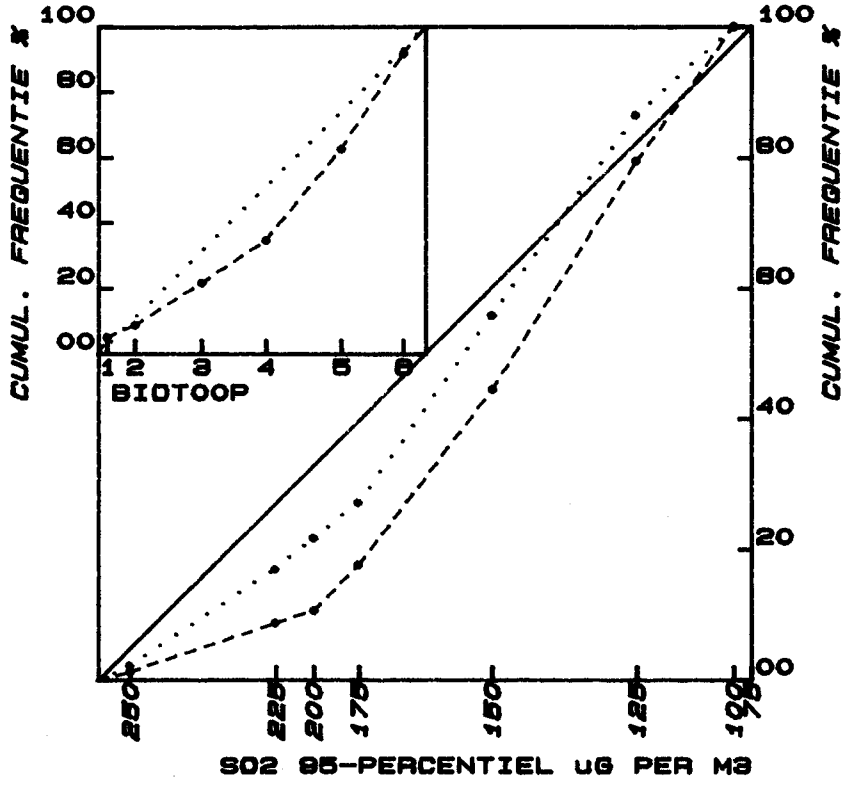


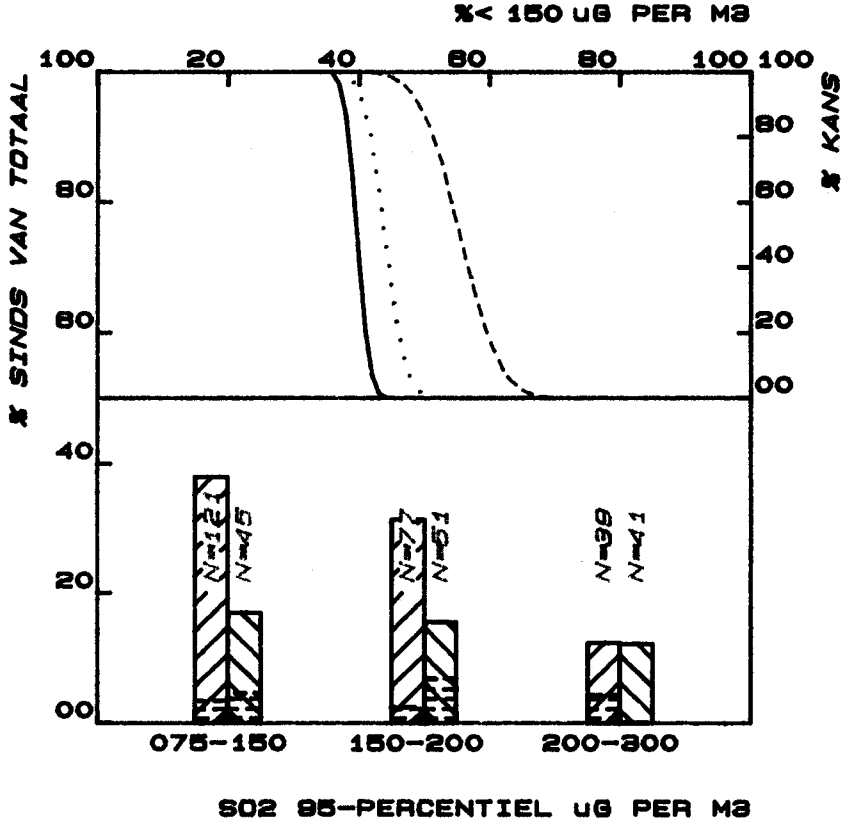


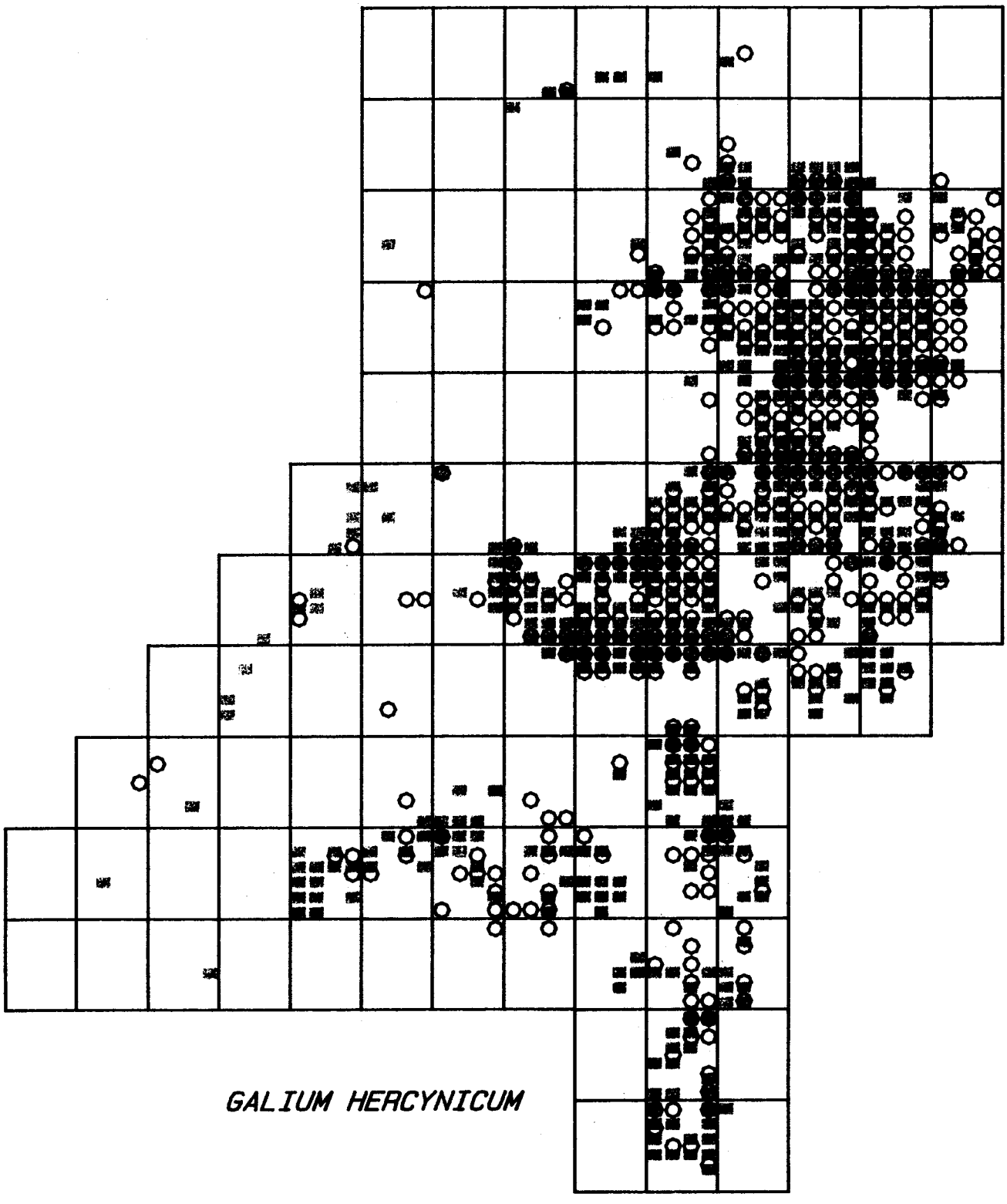


FILAGO MINIMA

FILAGO MINIMA

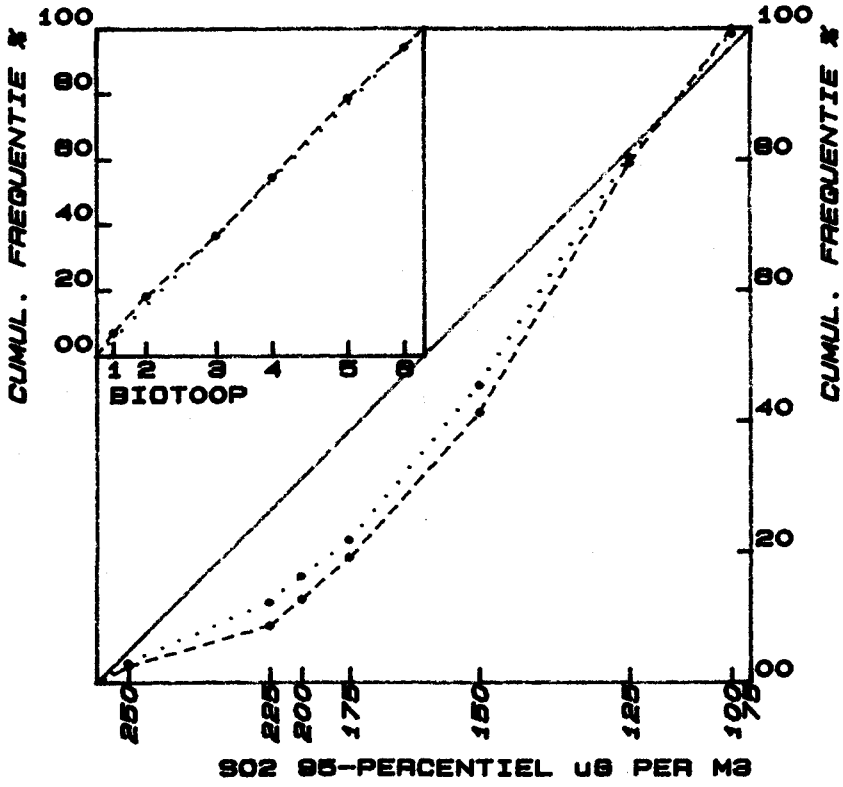


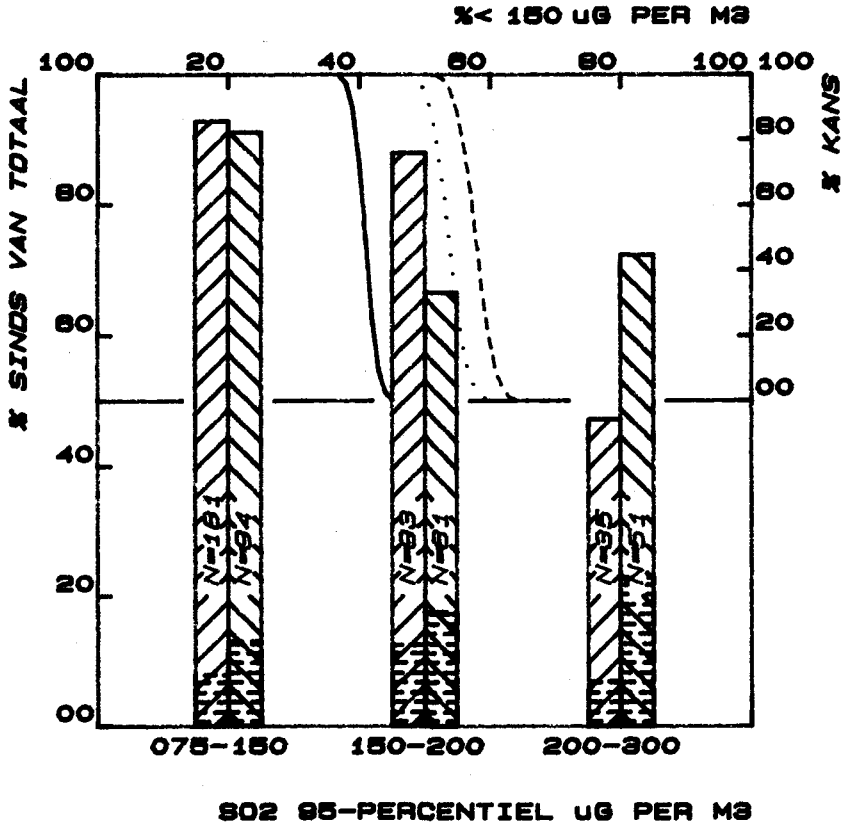


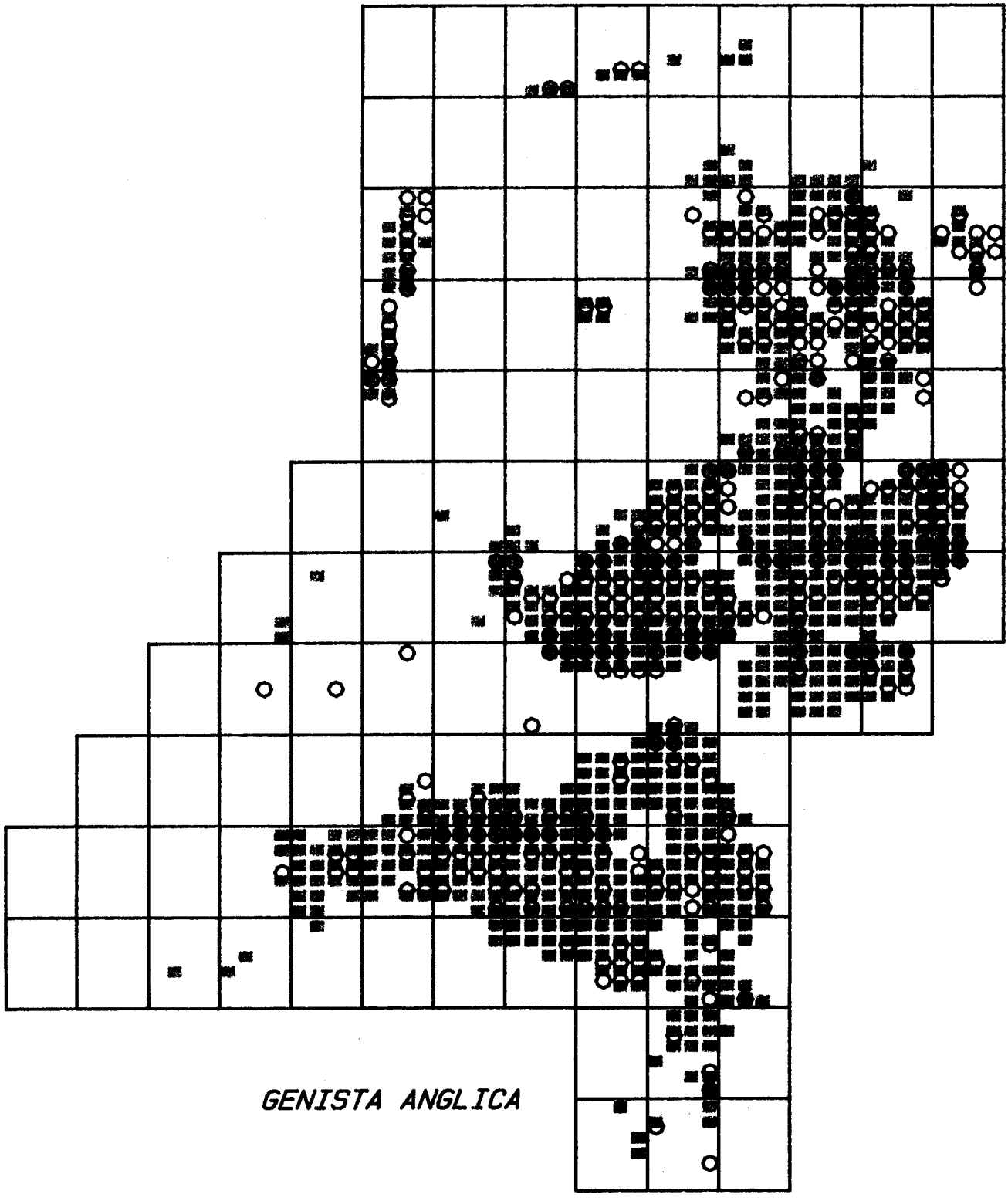


GALIUM HERCYNICUM

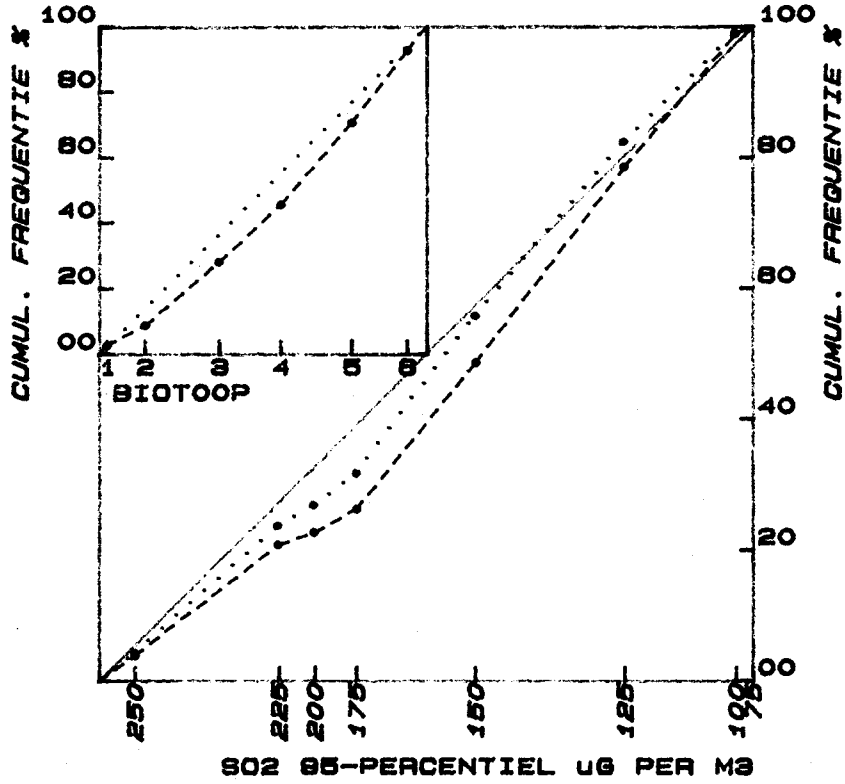
GALIUM HERCYNICUM

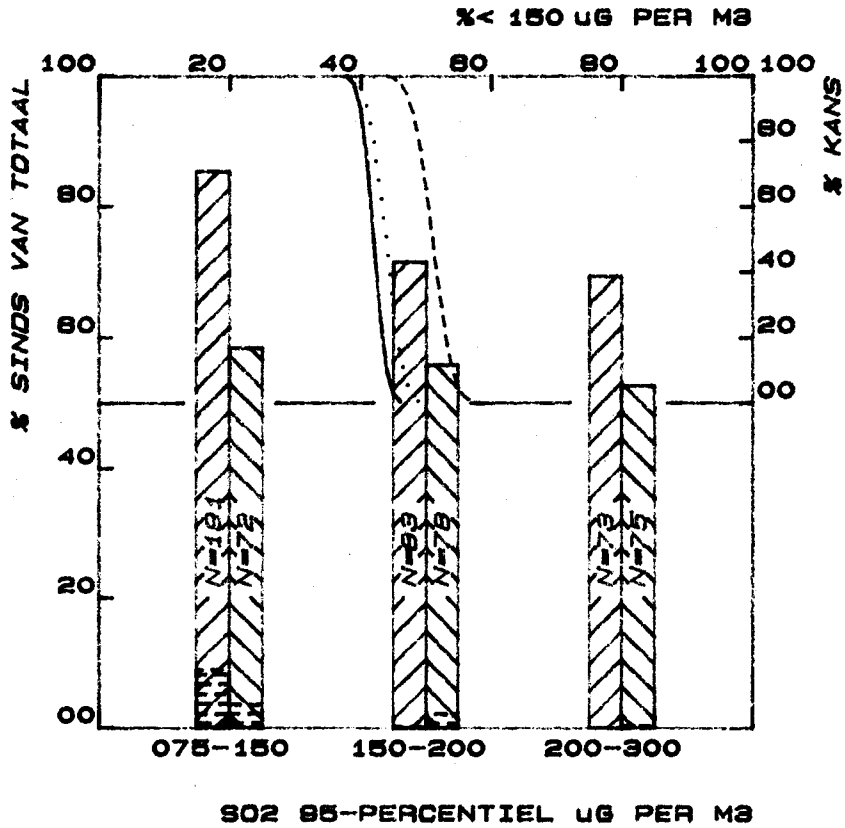


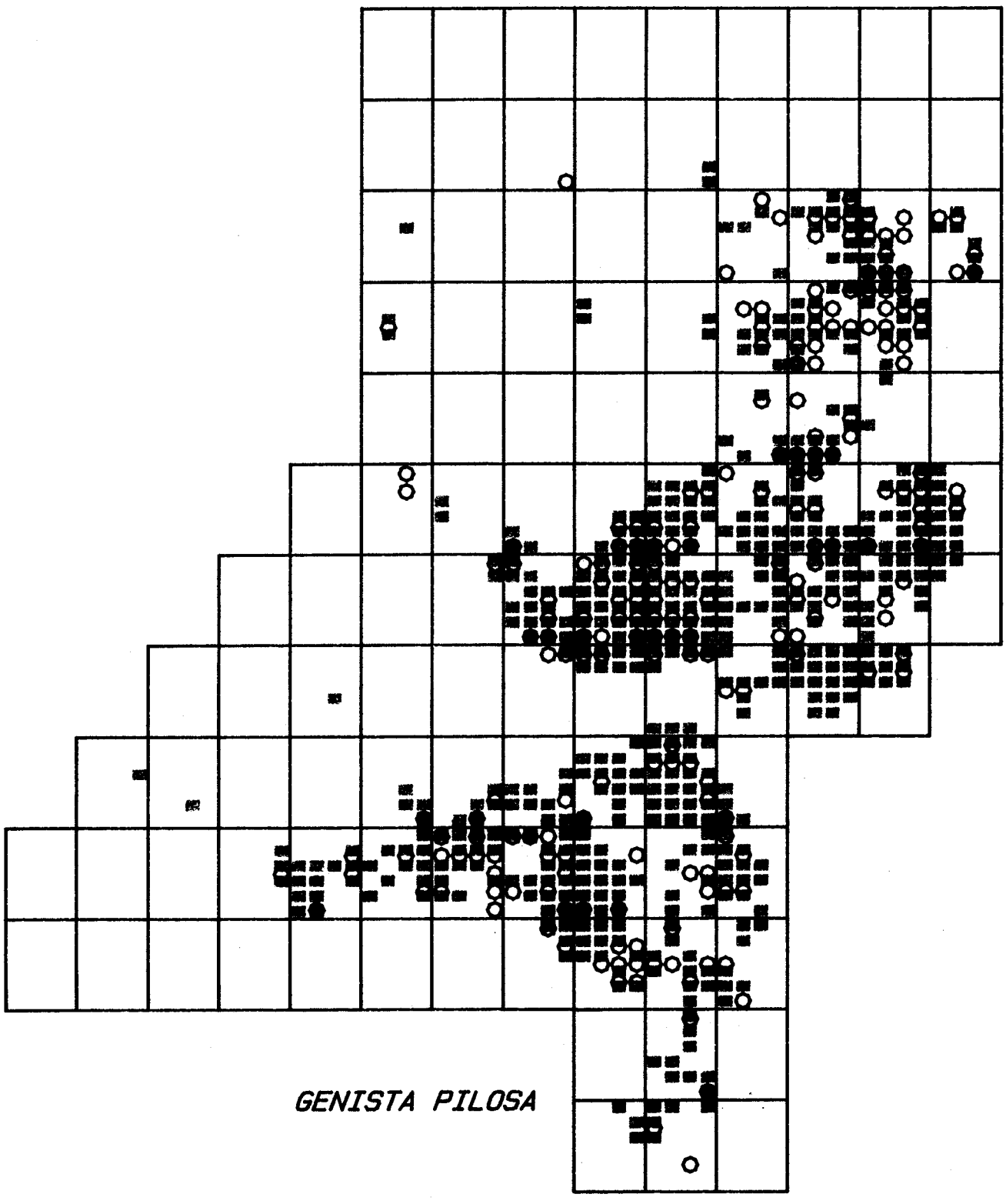



GENISTA ANGLICA

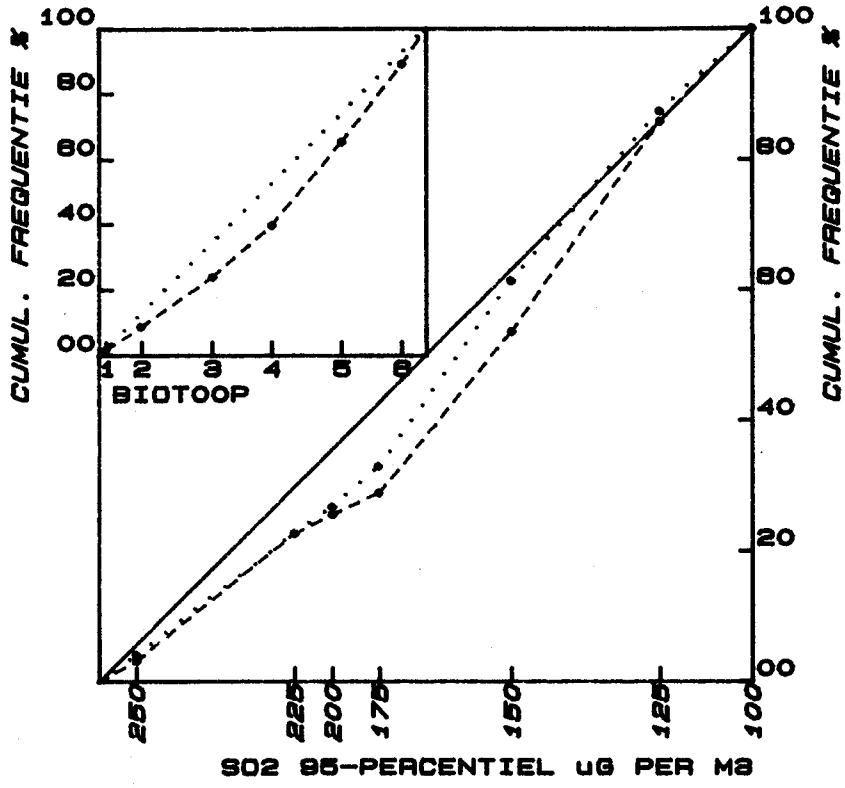
GENISTA ANGLICA

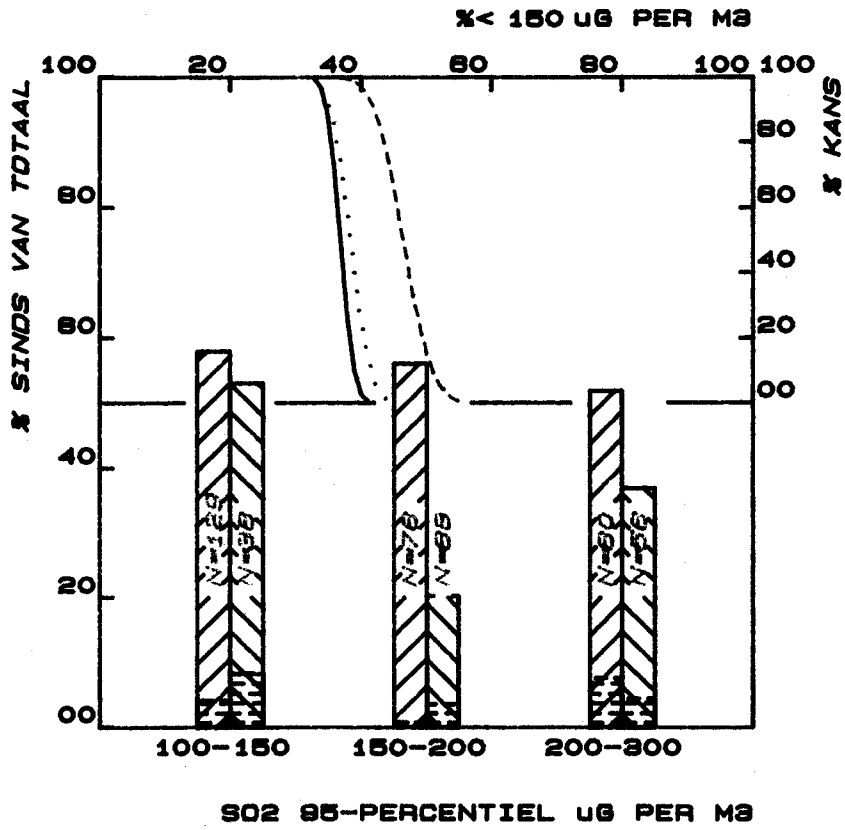


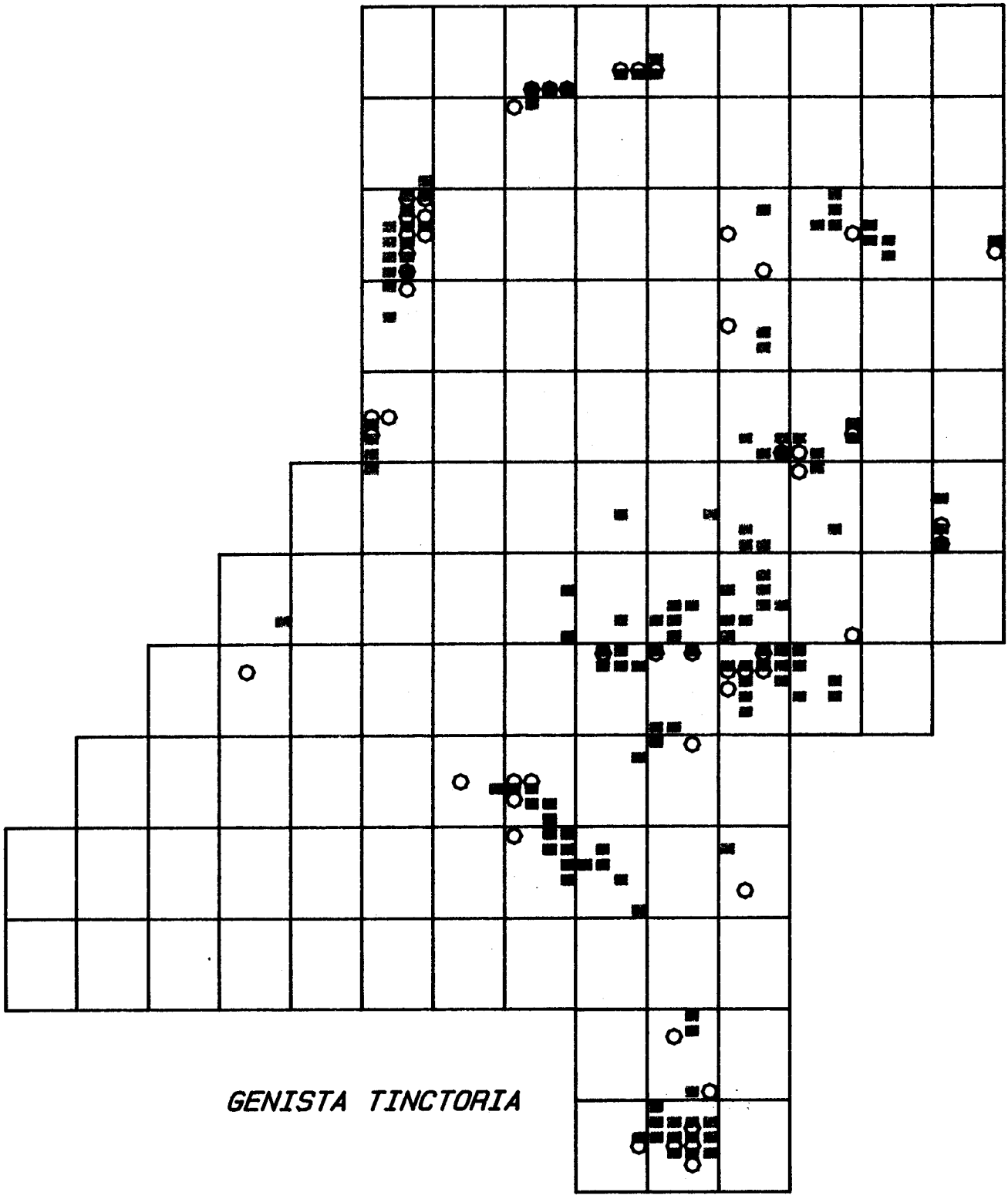



GENISTA PILOSA

GENISTA PILOSA

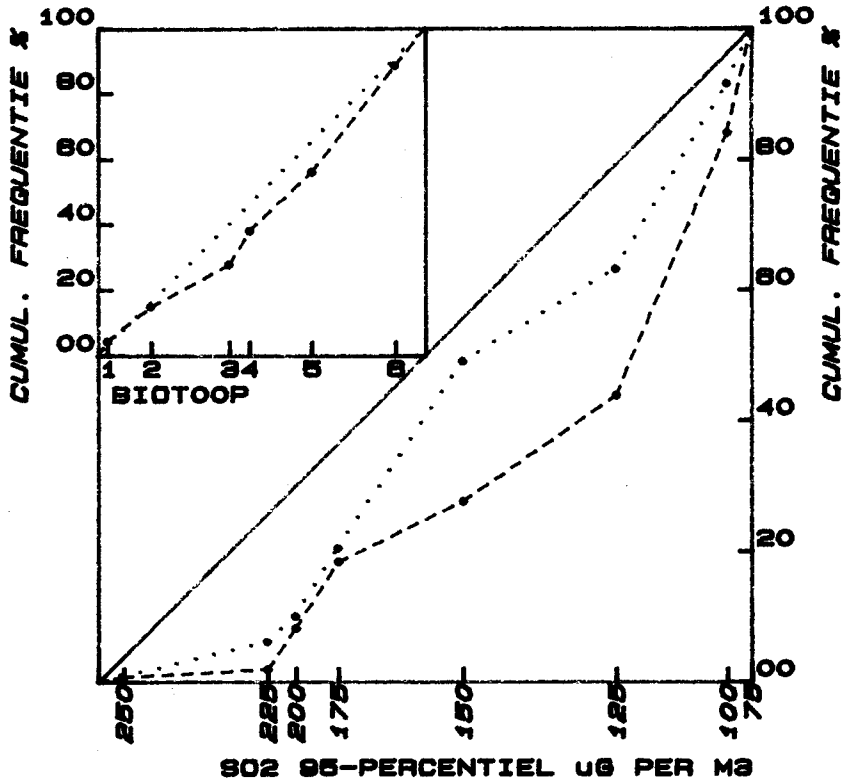


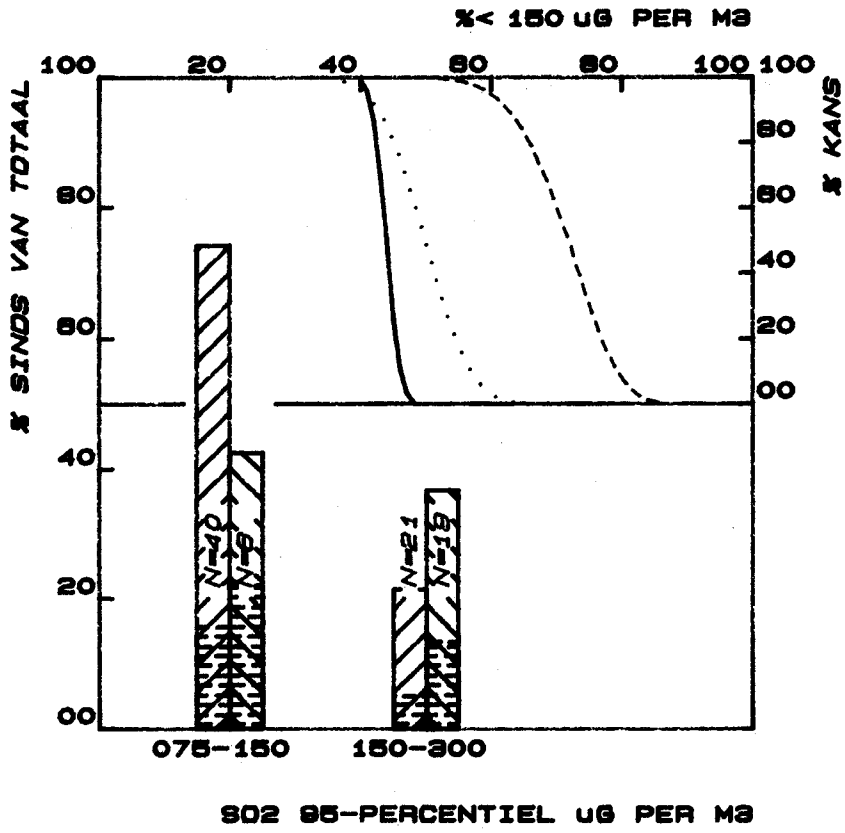


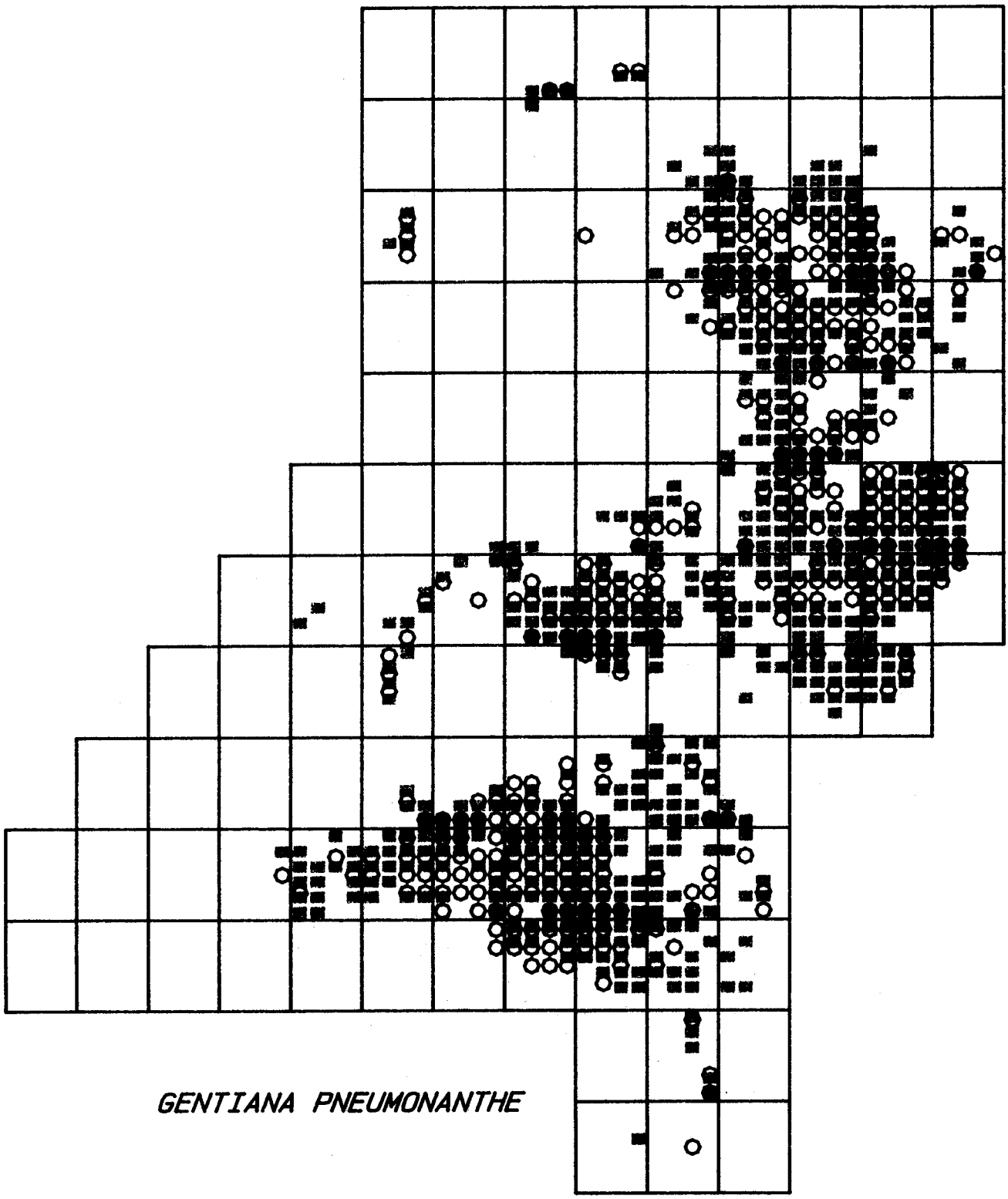


GENISTA TINCTORIA

GENISTA TINCTORIA

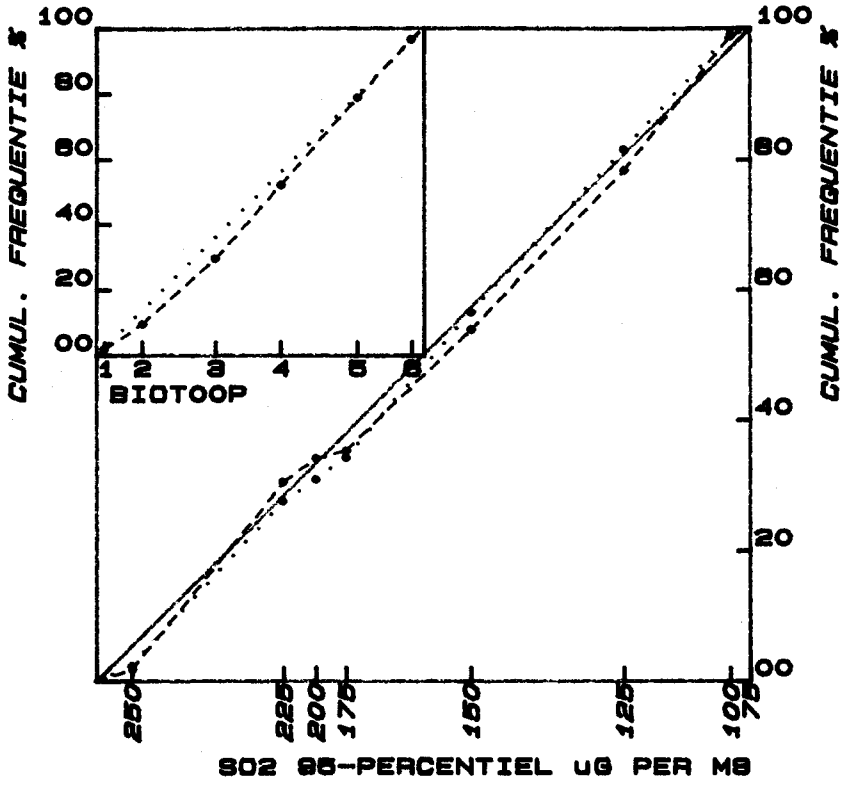


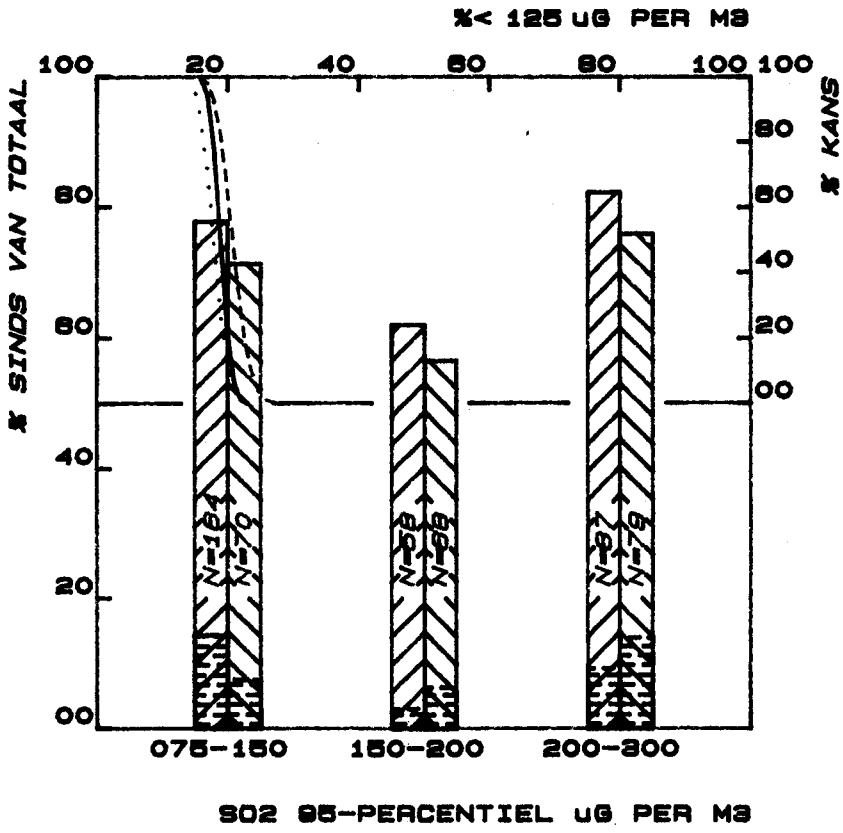


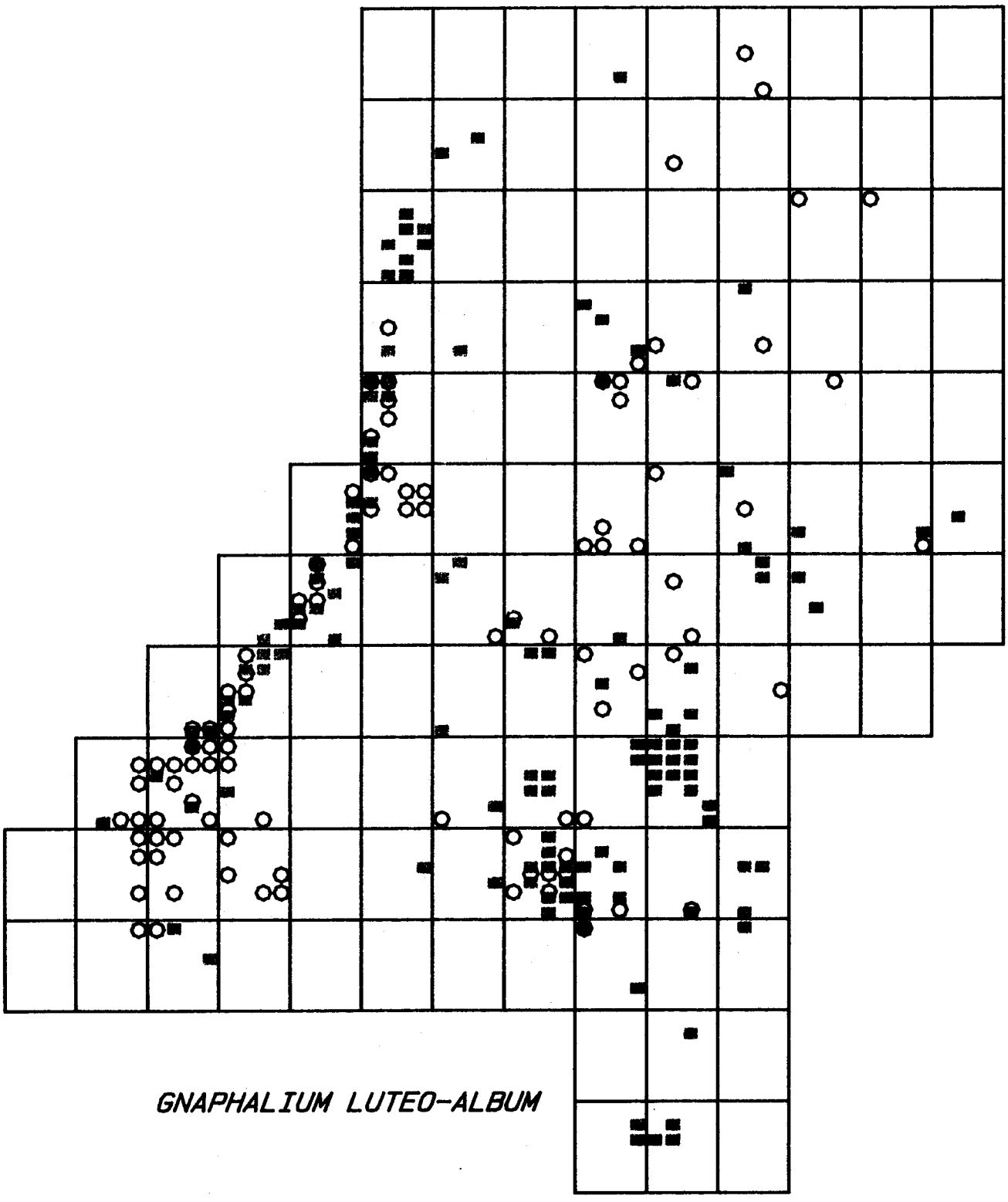


GENTIANA PNEUMONANTHE

GENTIANA PNEUMONANTHE

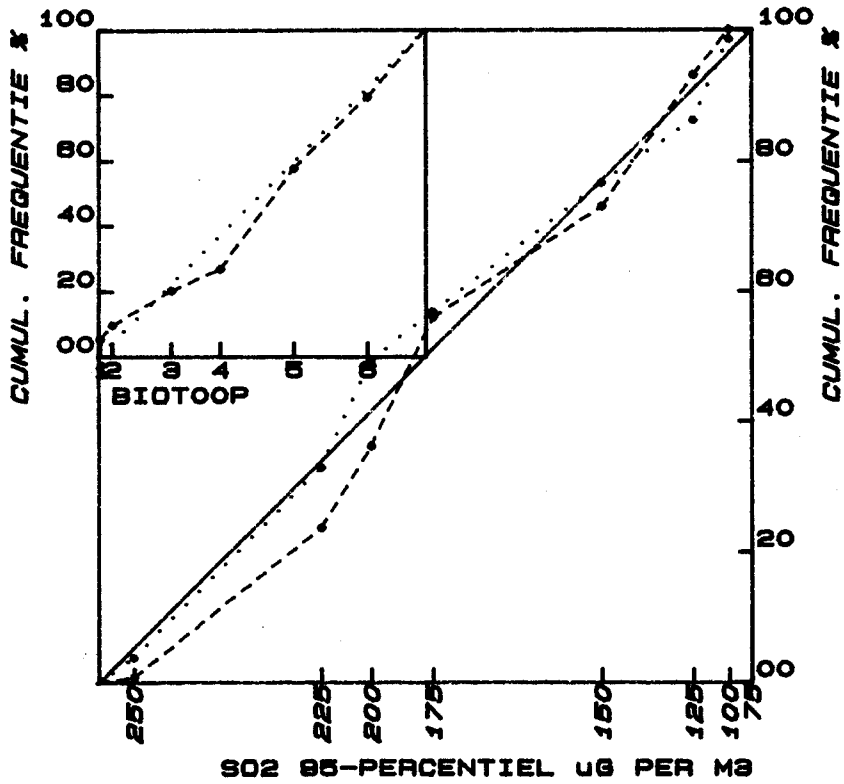


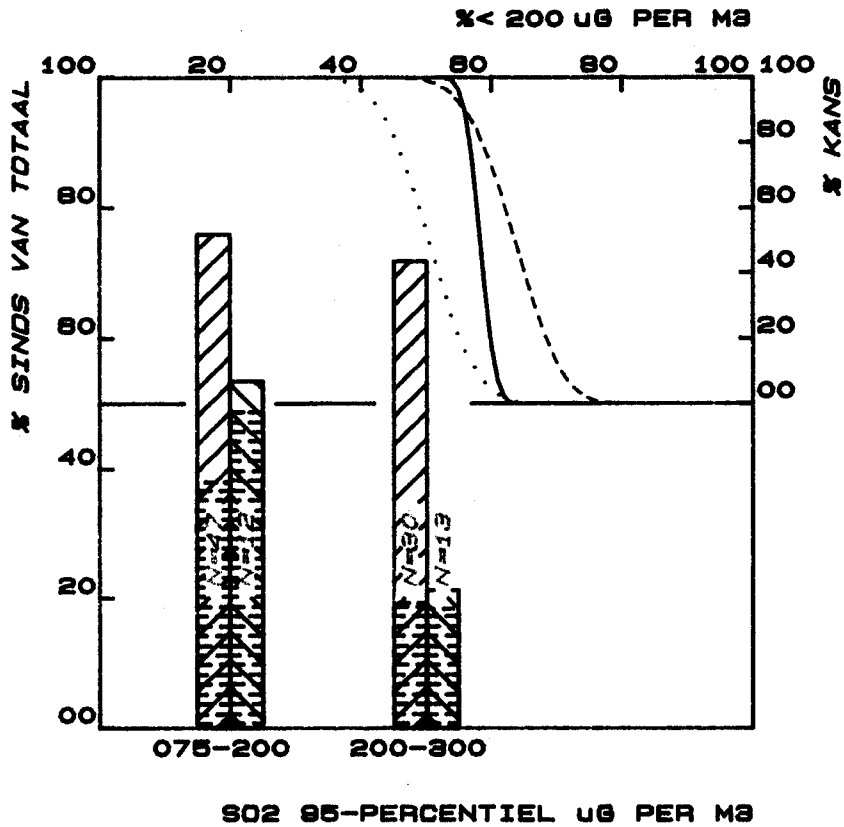


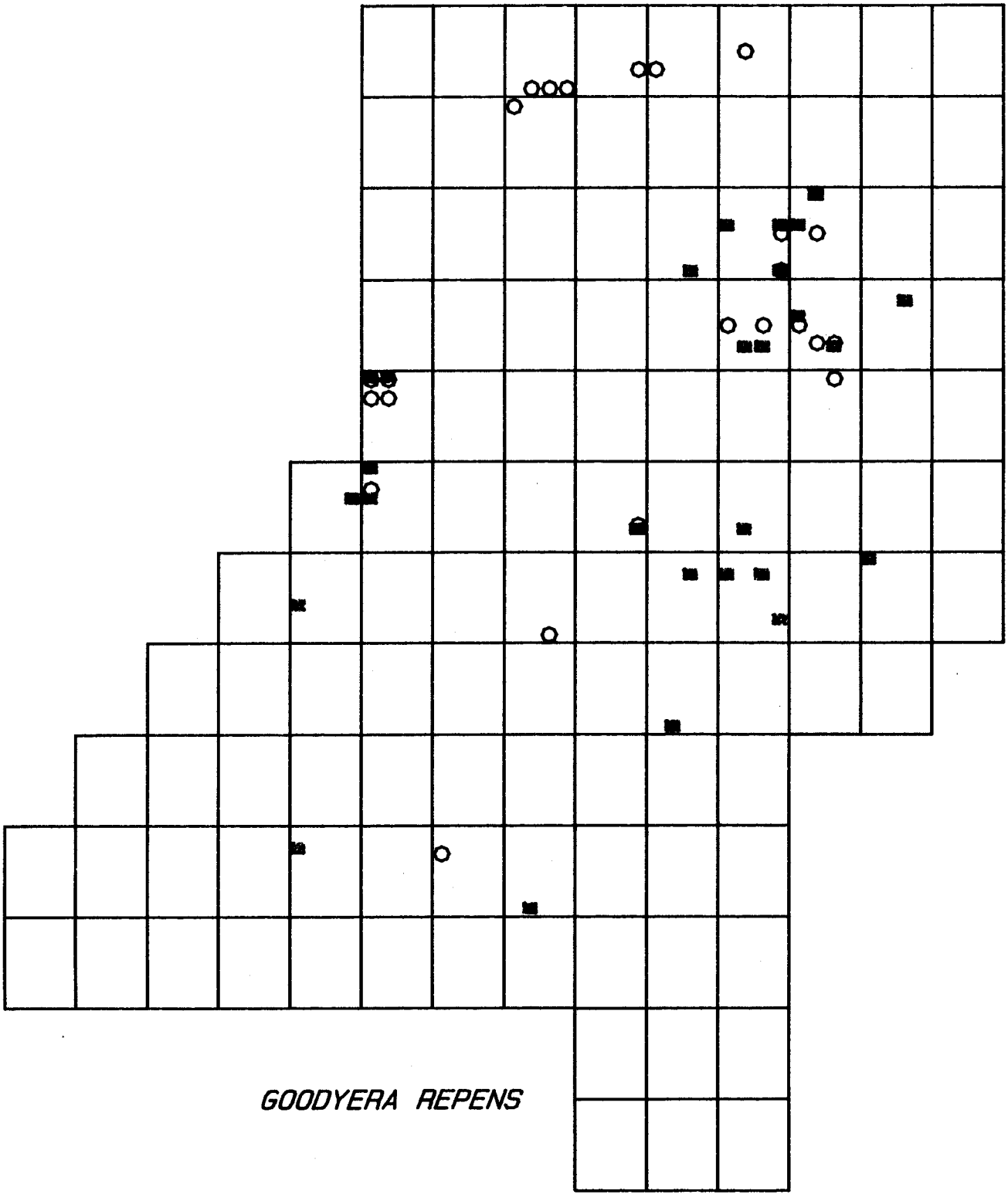


GNAPHALIUM LUTEO-ALBUM

GNAPHALIUM LUTEO-ALBUM

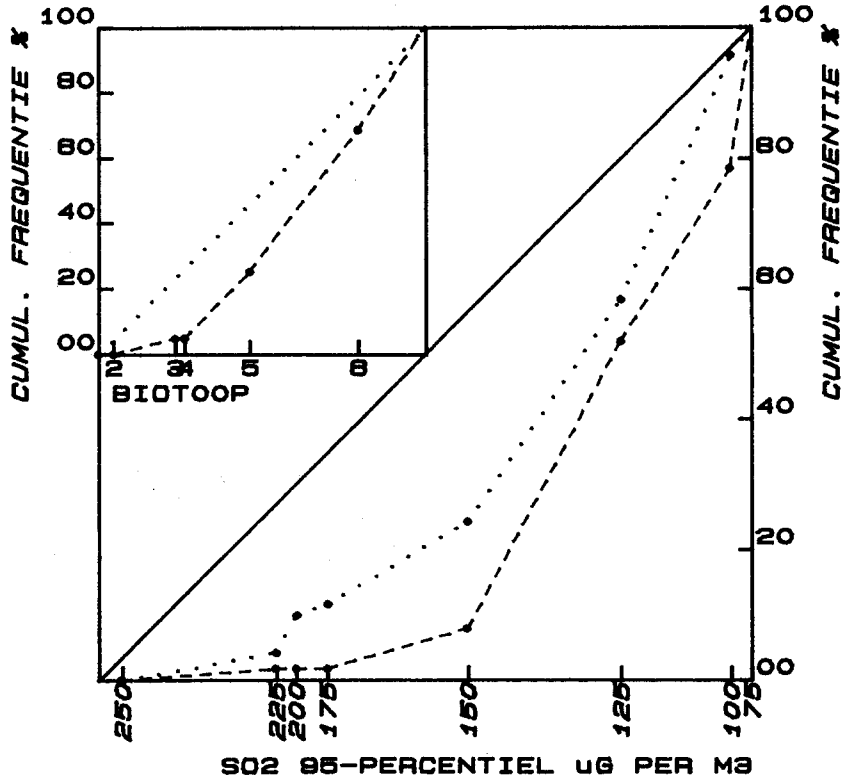


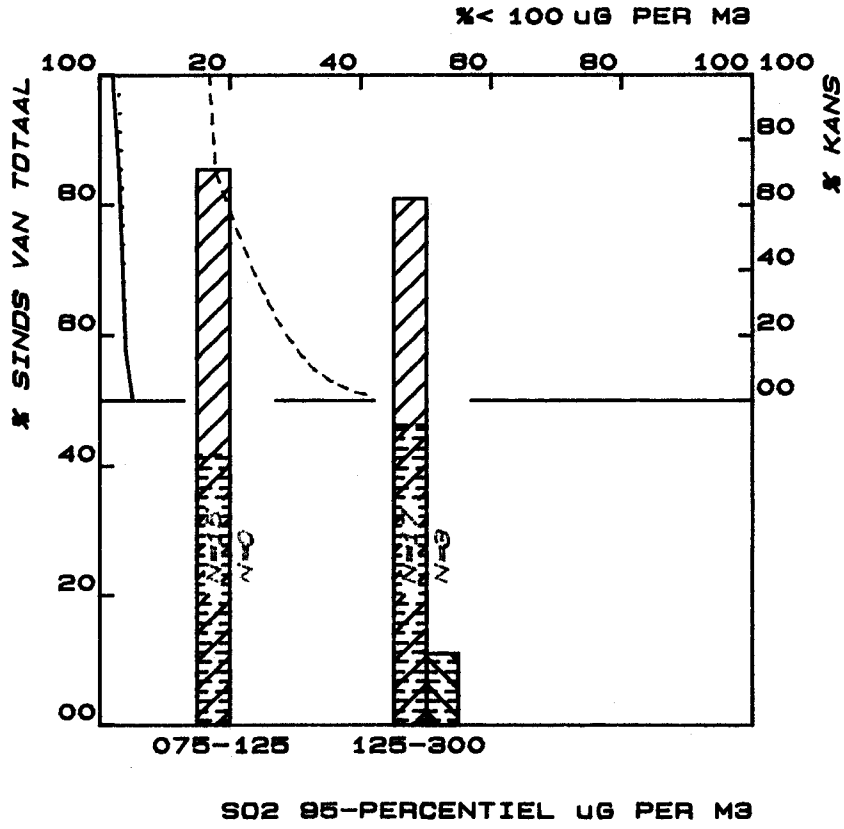


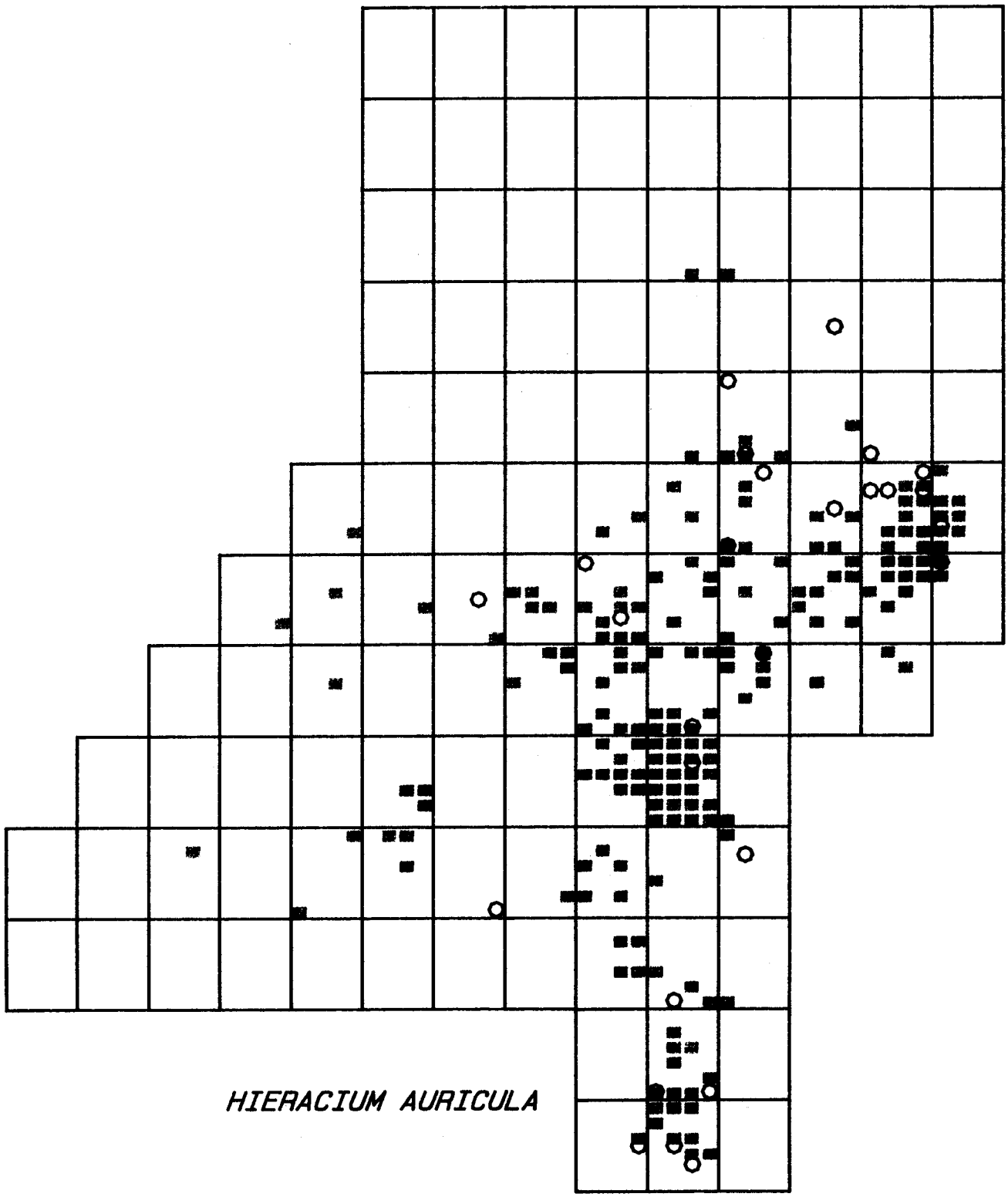


GOODYERA REPENS

GOODYERA REPENS

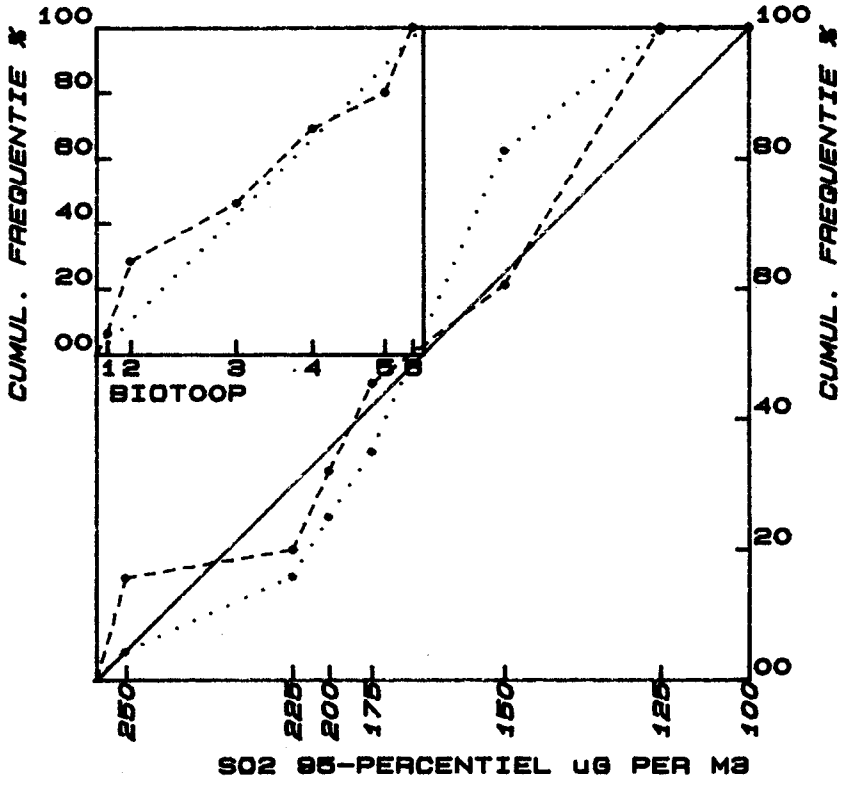


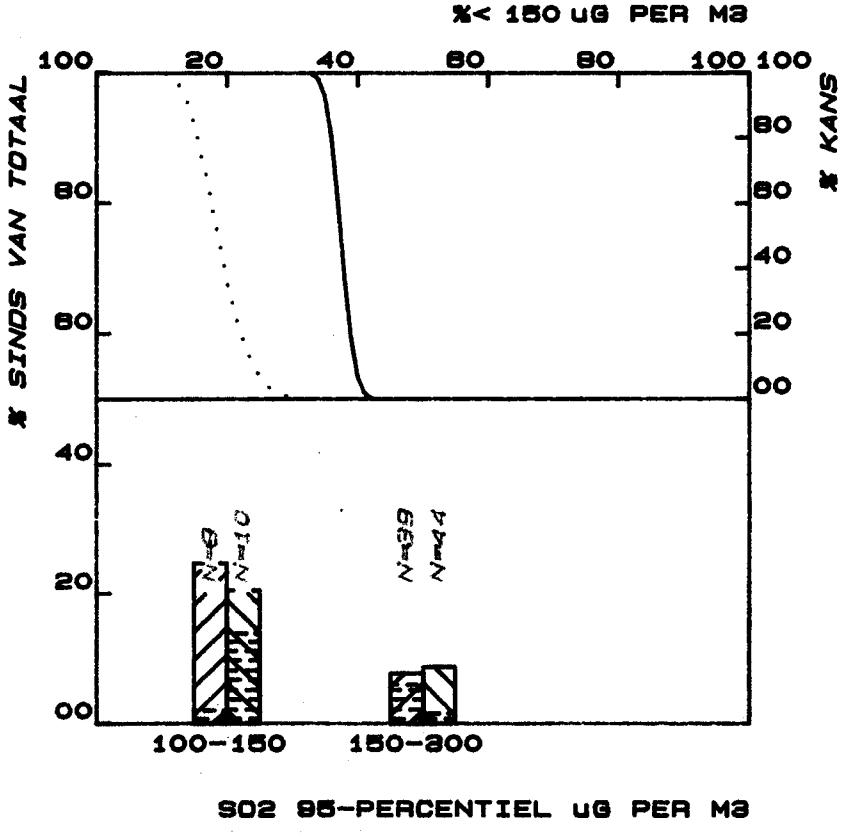


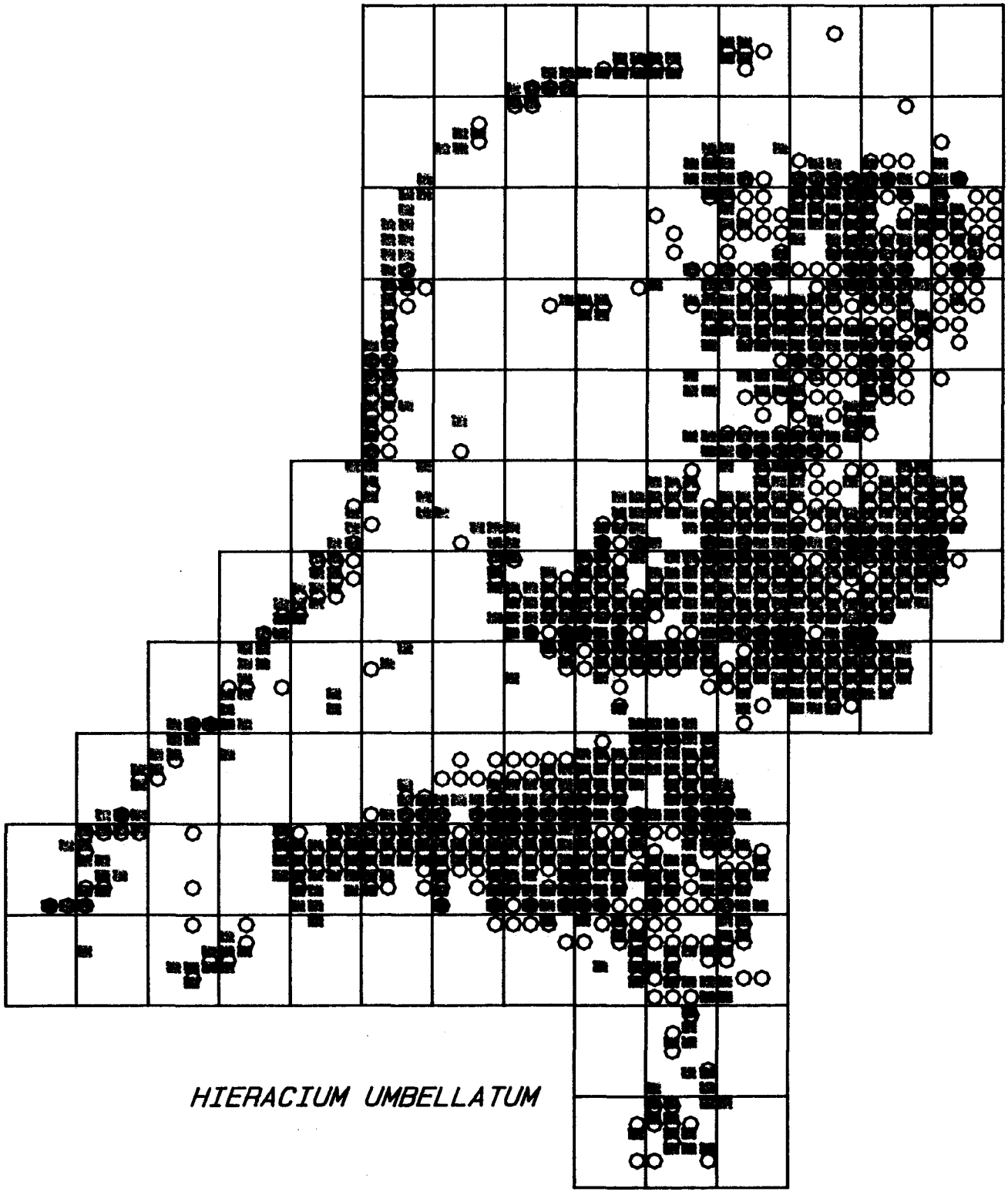


HIERACIUM AURICULA

HIERACIUM AURICULA

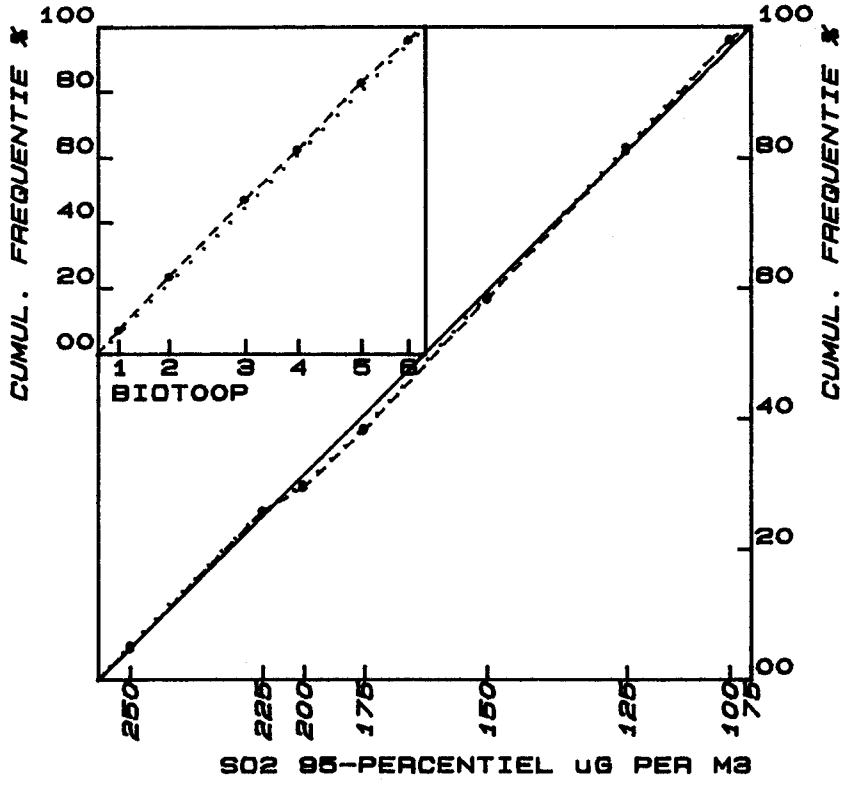


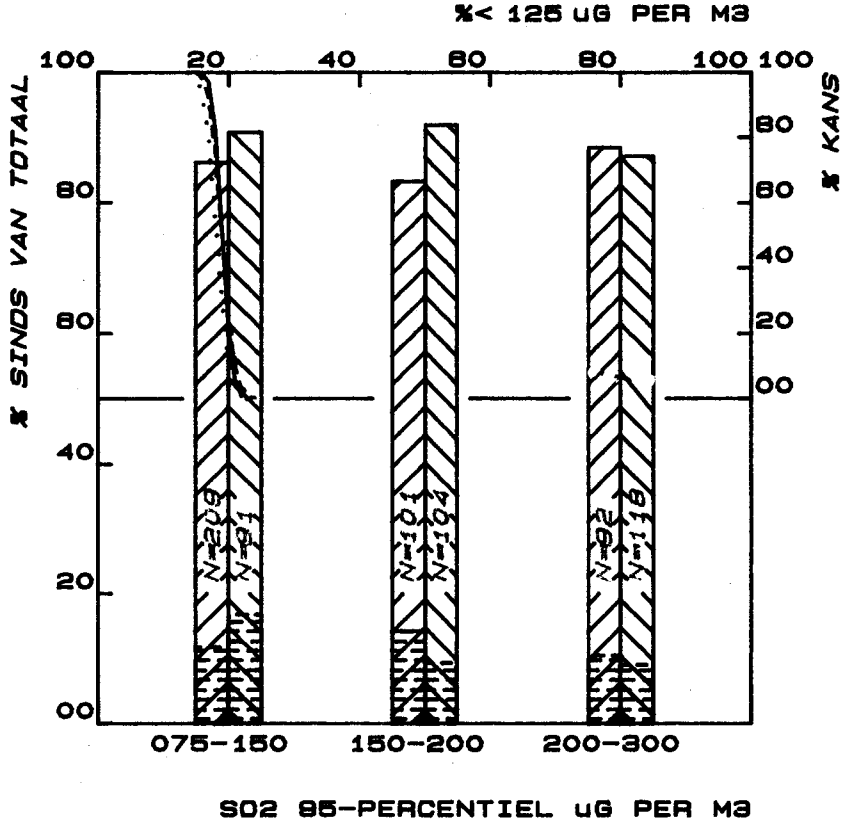


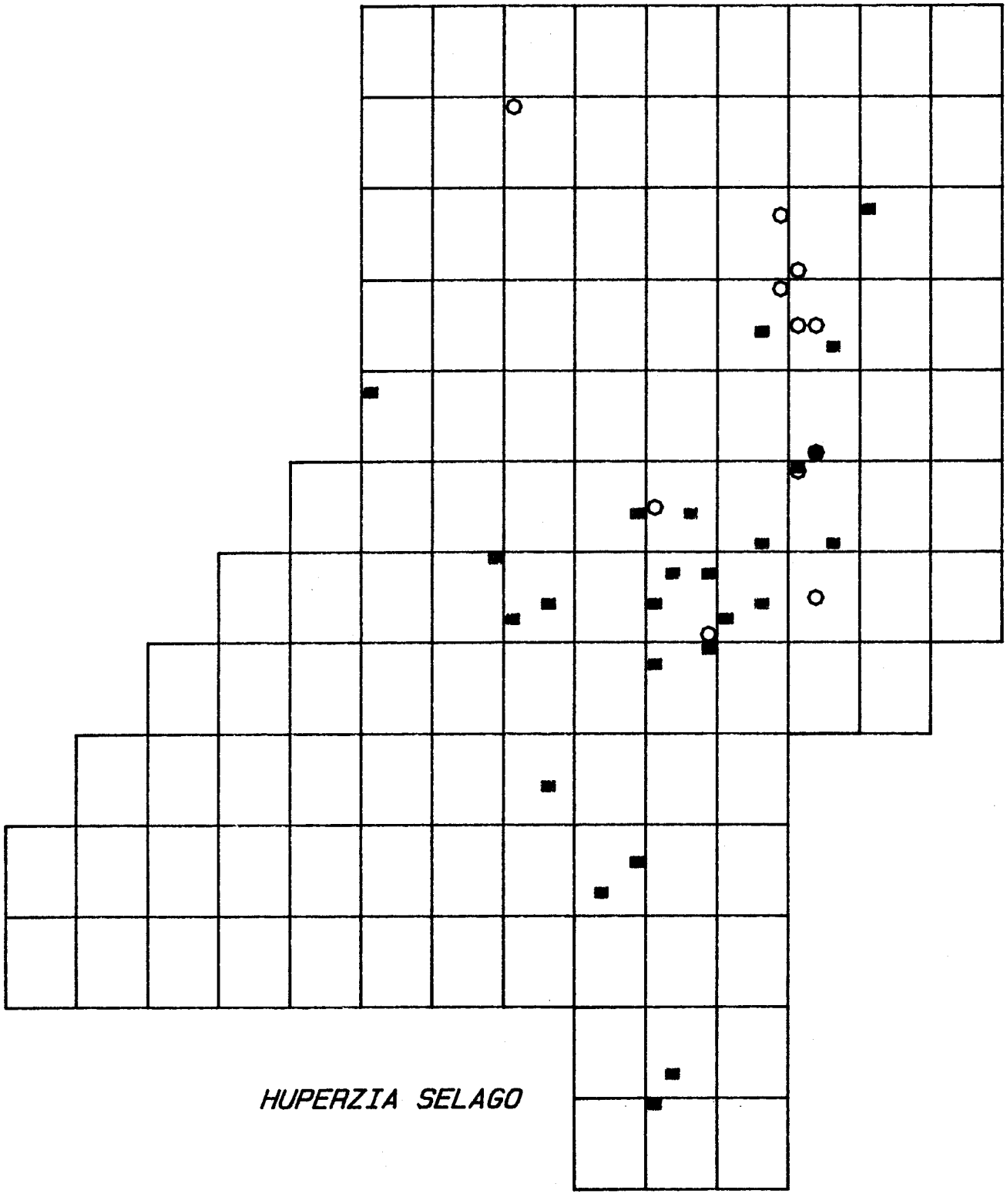


HIERACIUM UMBELLATUM

HIERACIUM UMBELLATUM

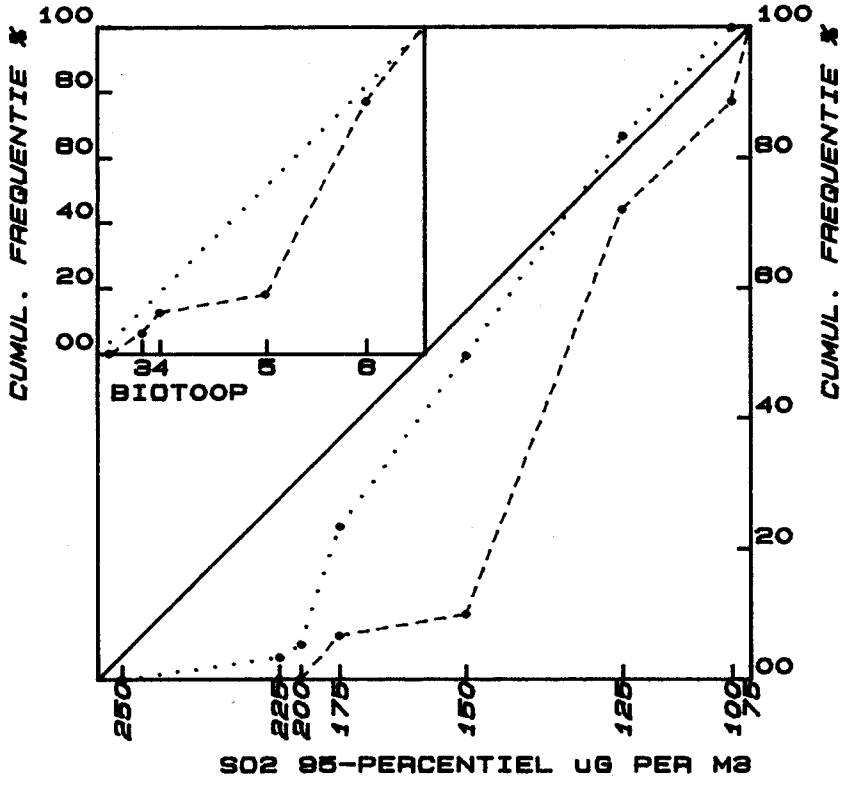


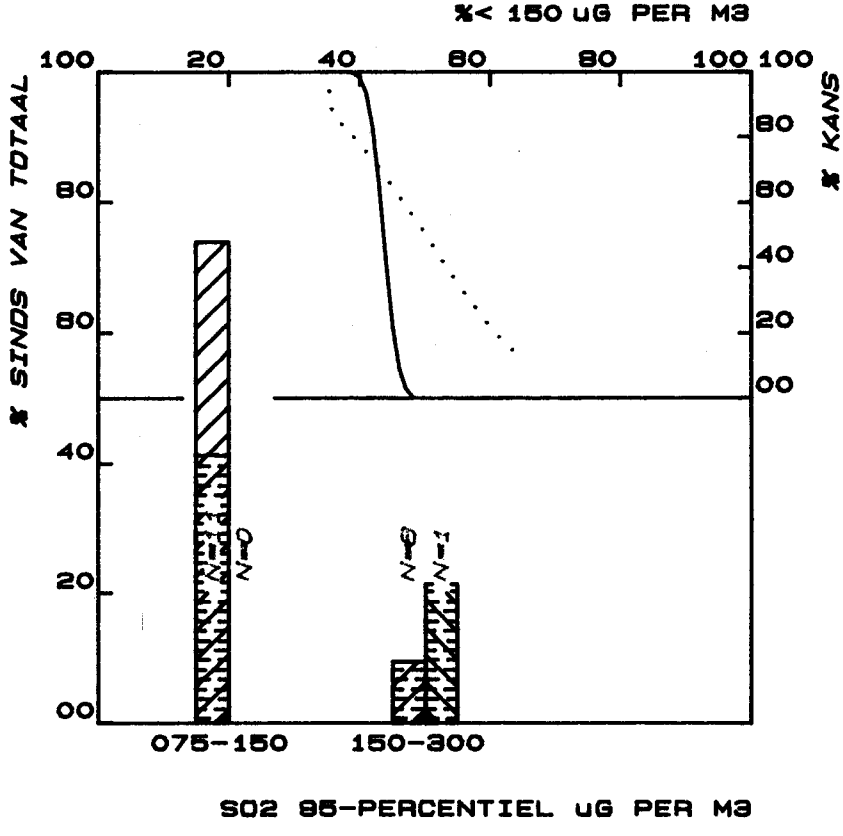


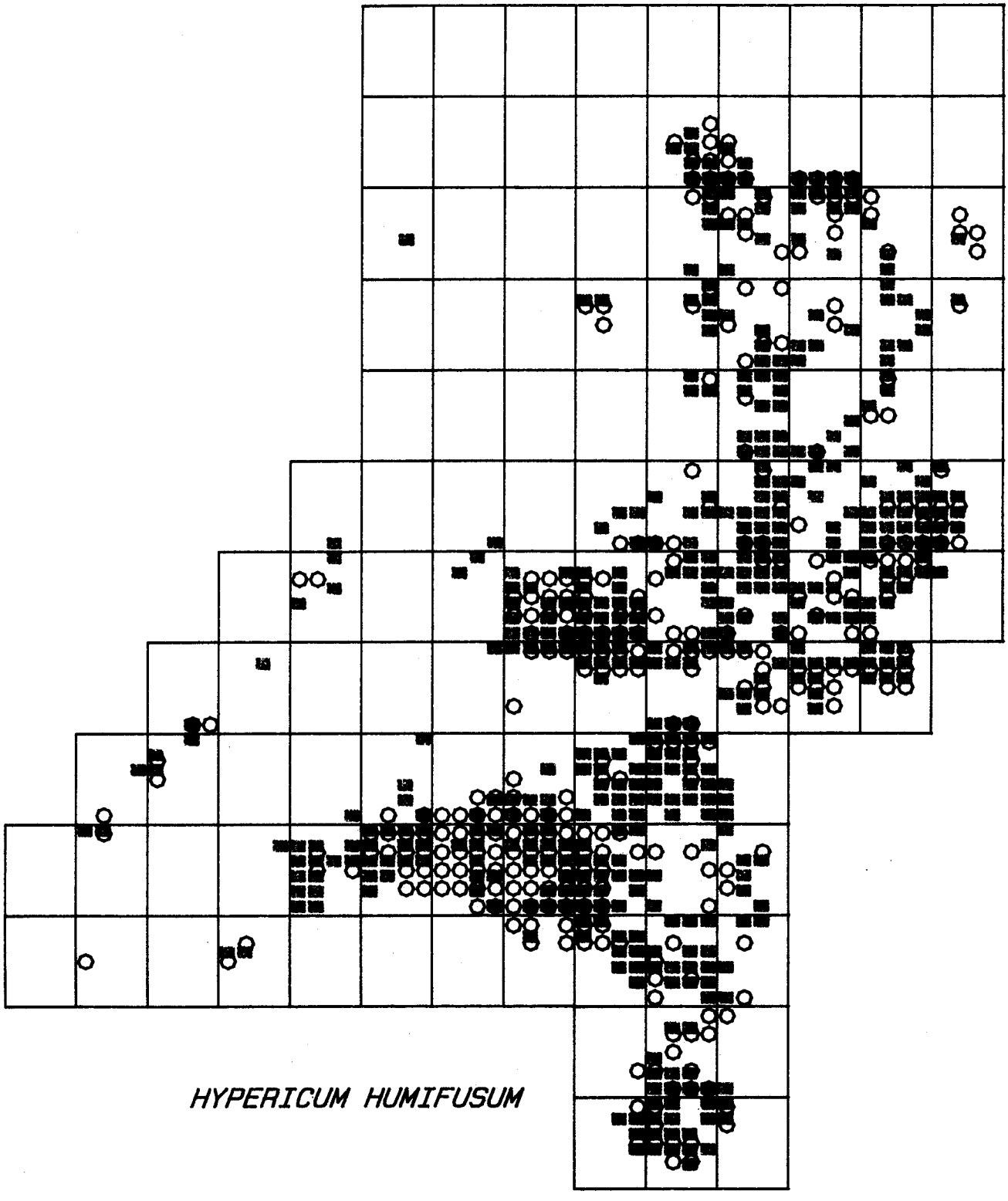


HUPERZIA SELAGO

HUPERZIA SELAGO

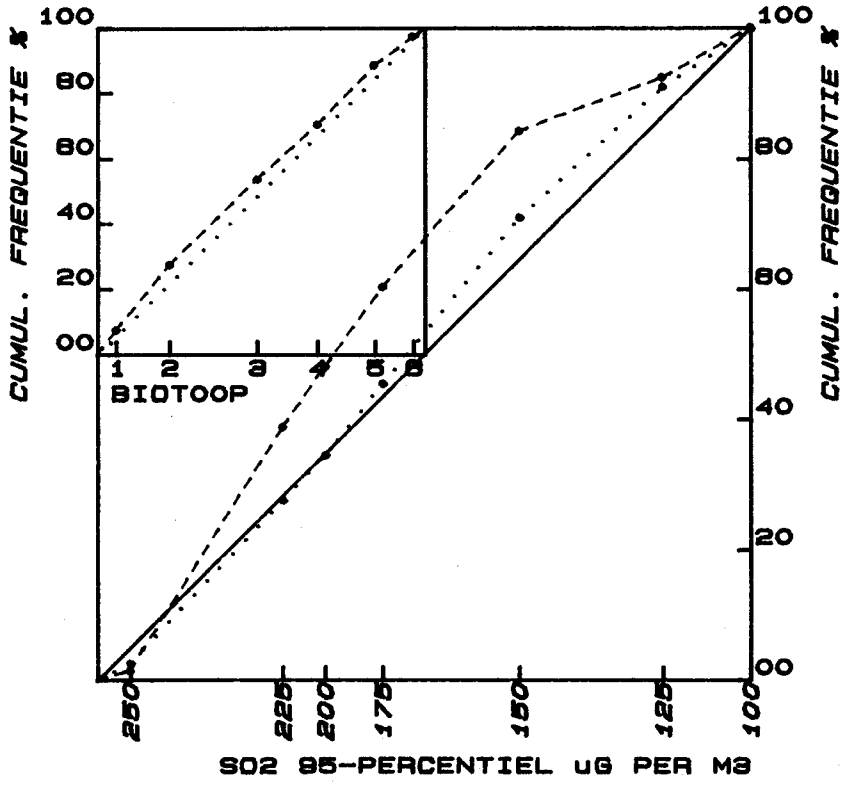


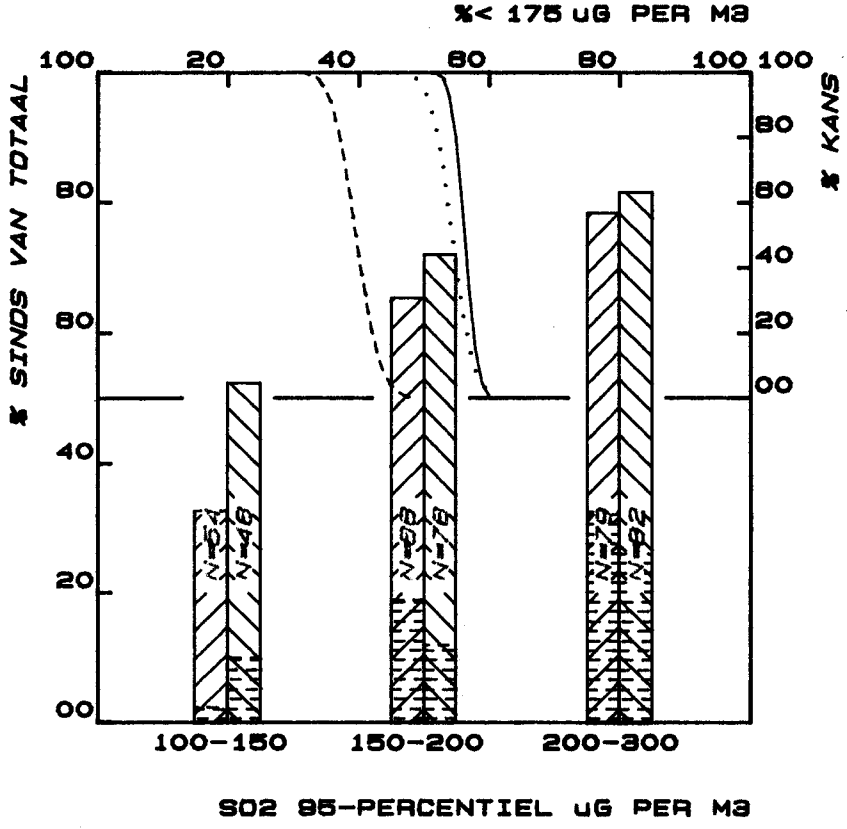


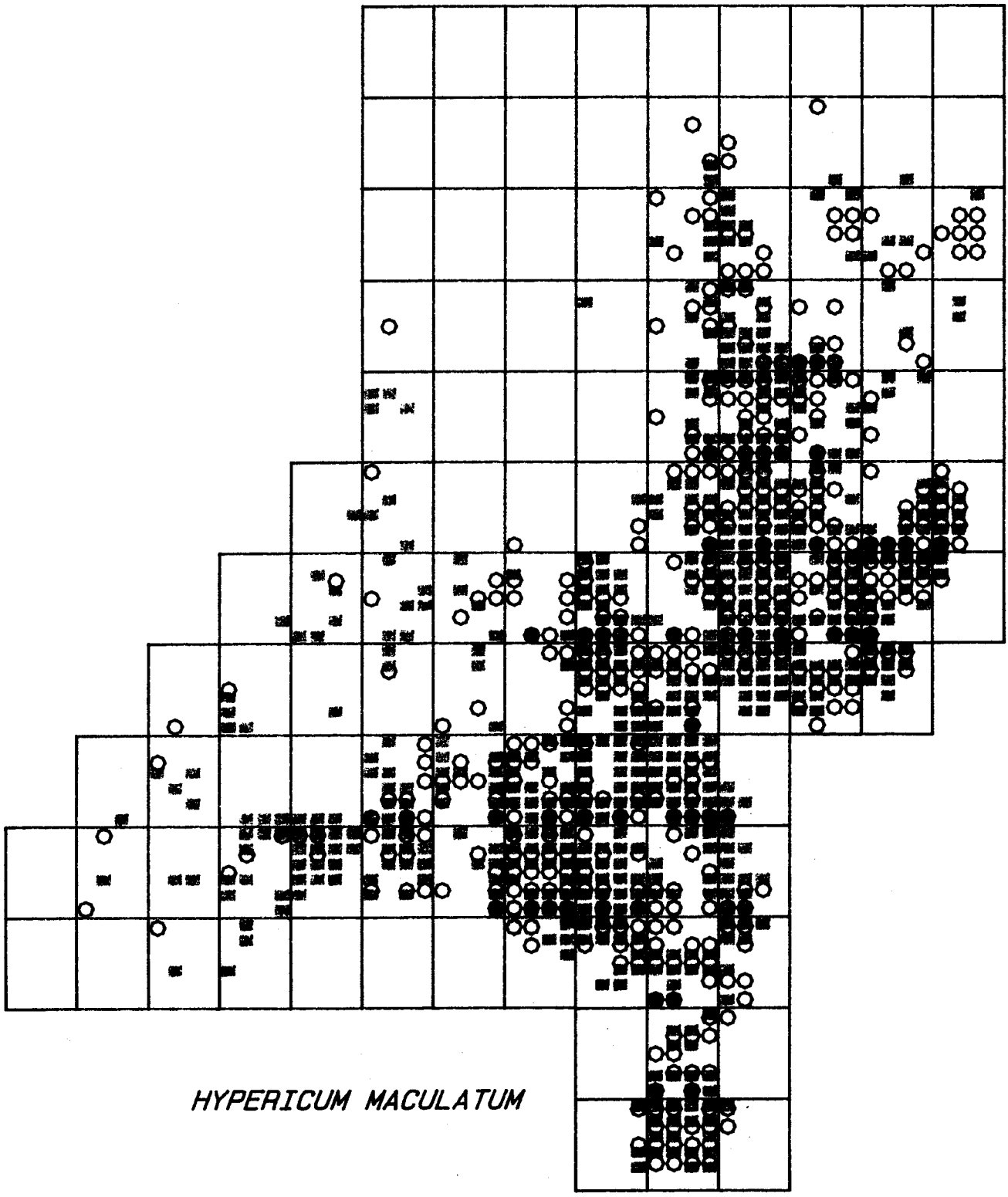


HYPERICUM HUMIFUSUM

HYPERICUM HUMIFUSUM

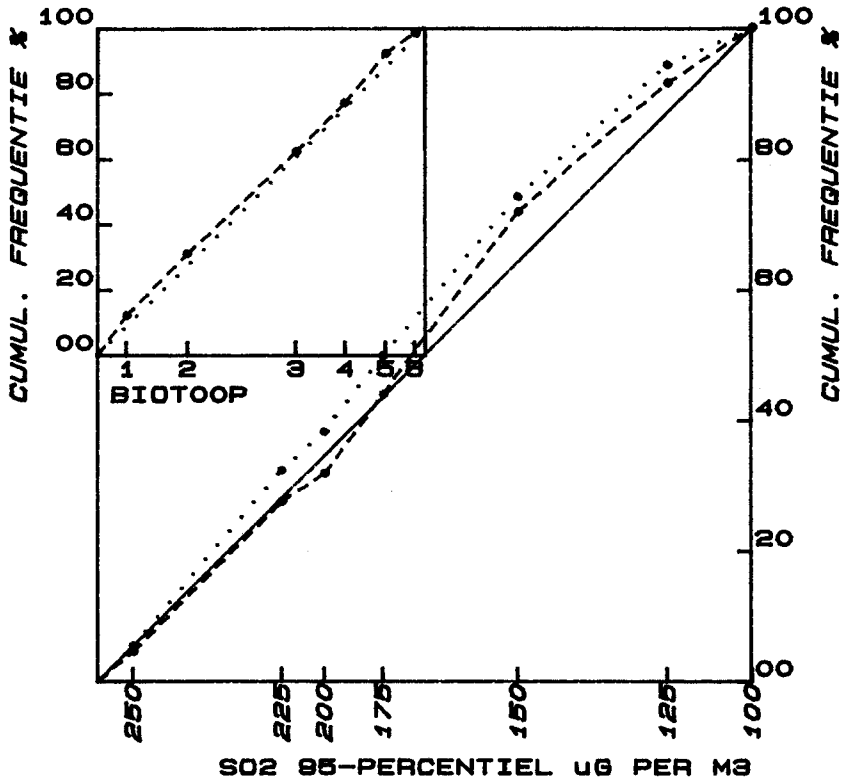


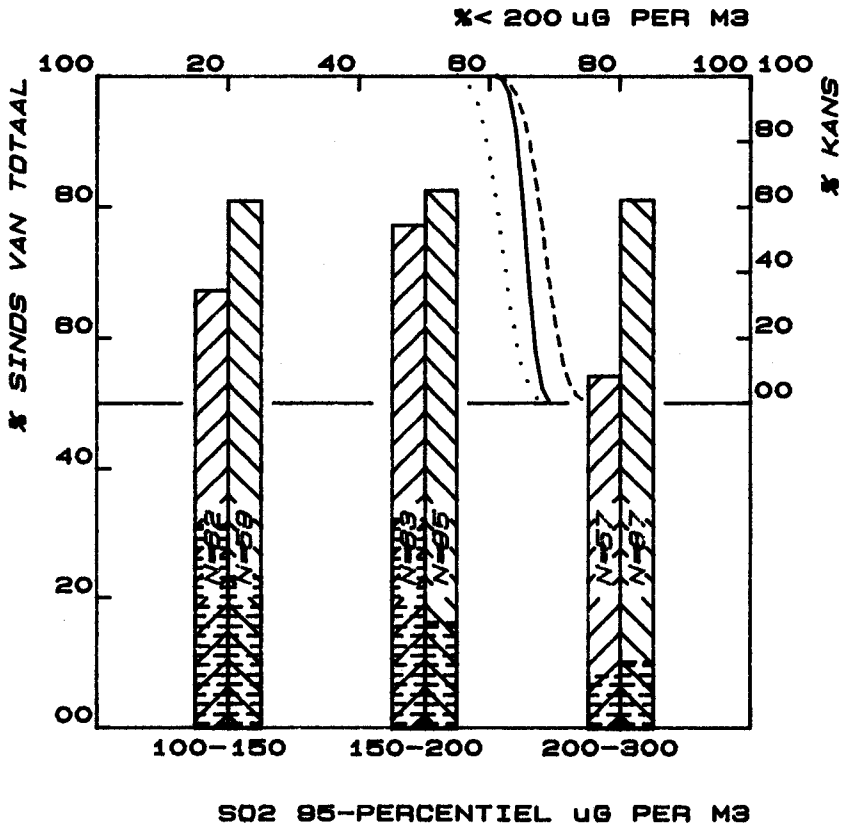


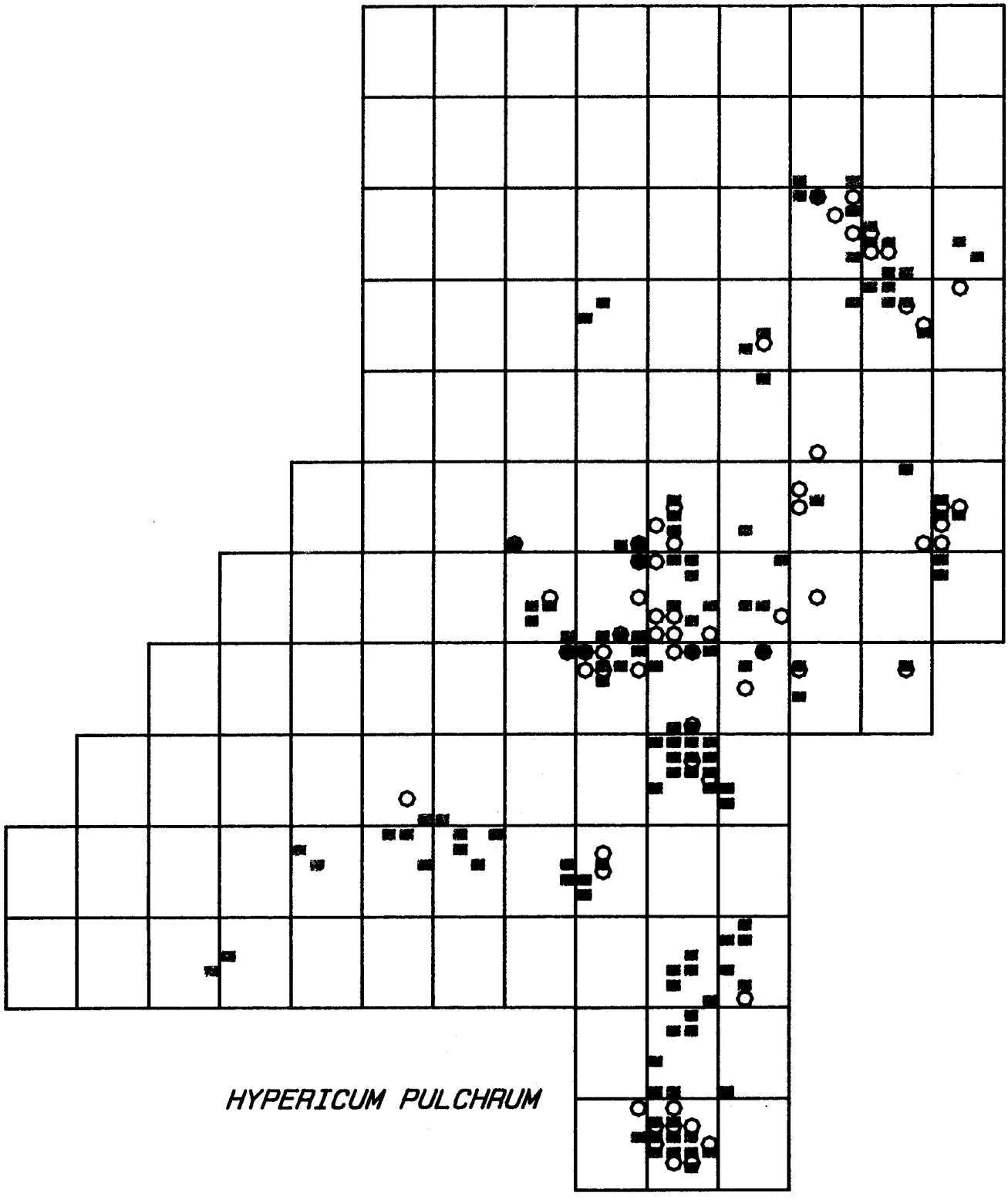


HYPERICUM MACULATUM

HYPERICUM MACULATUM

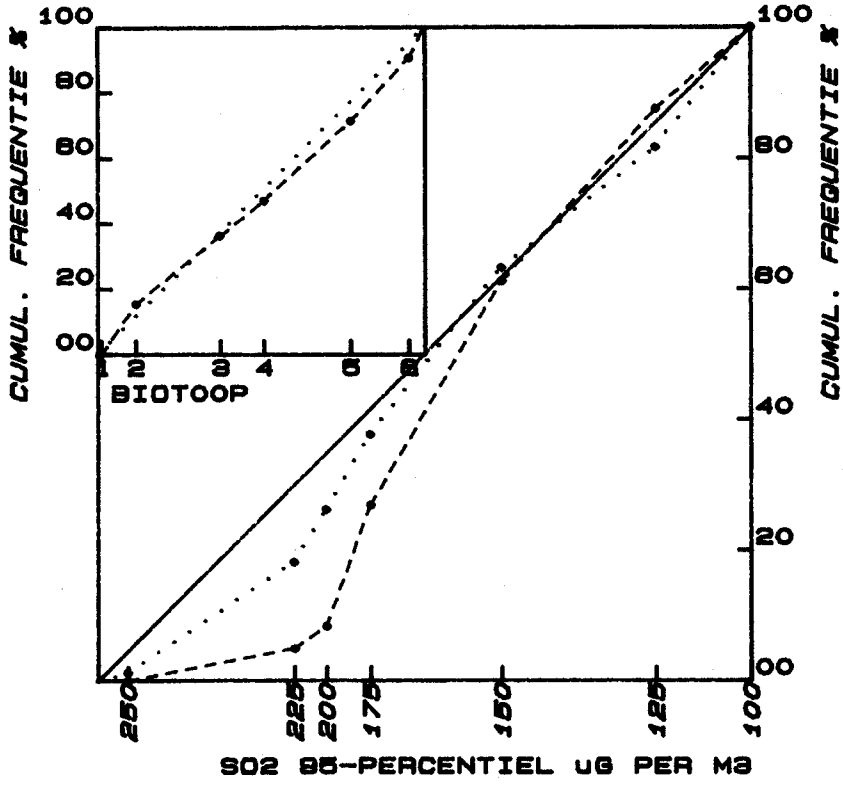


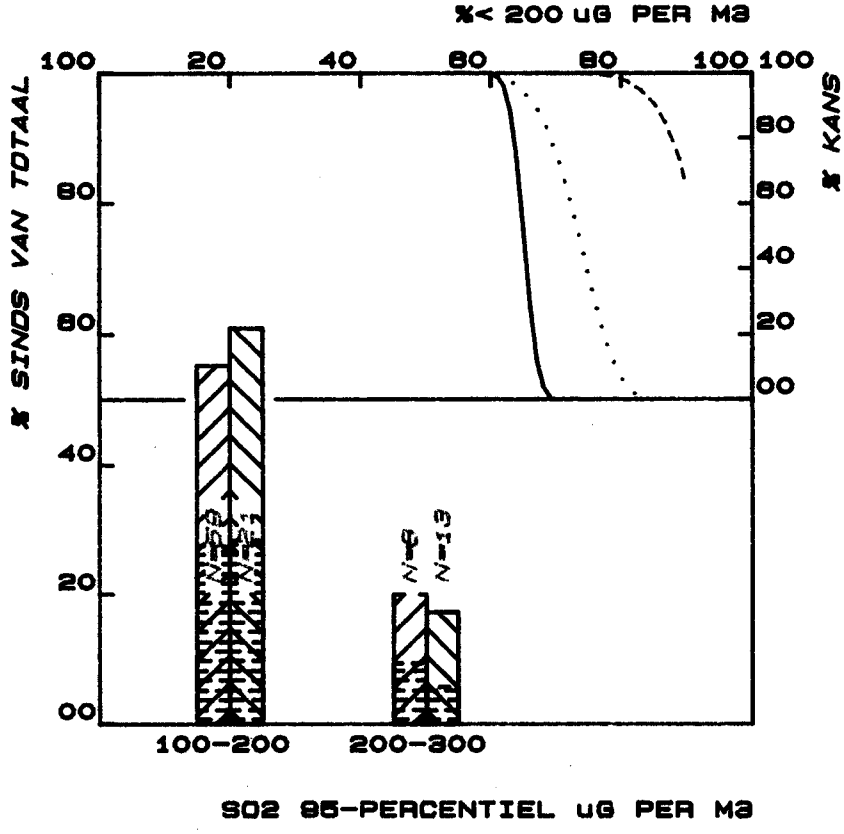


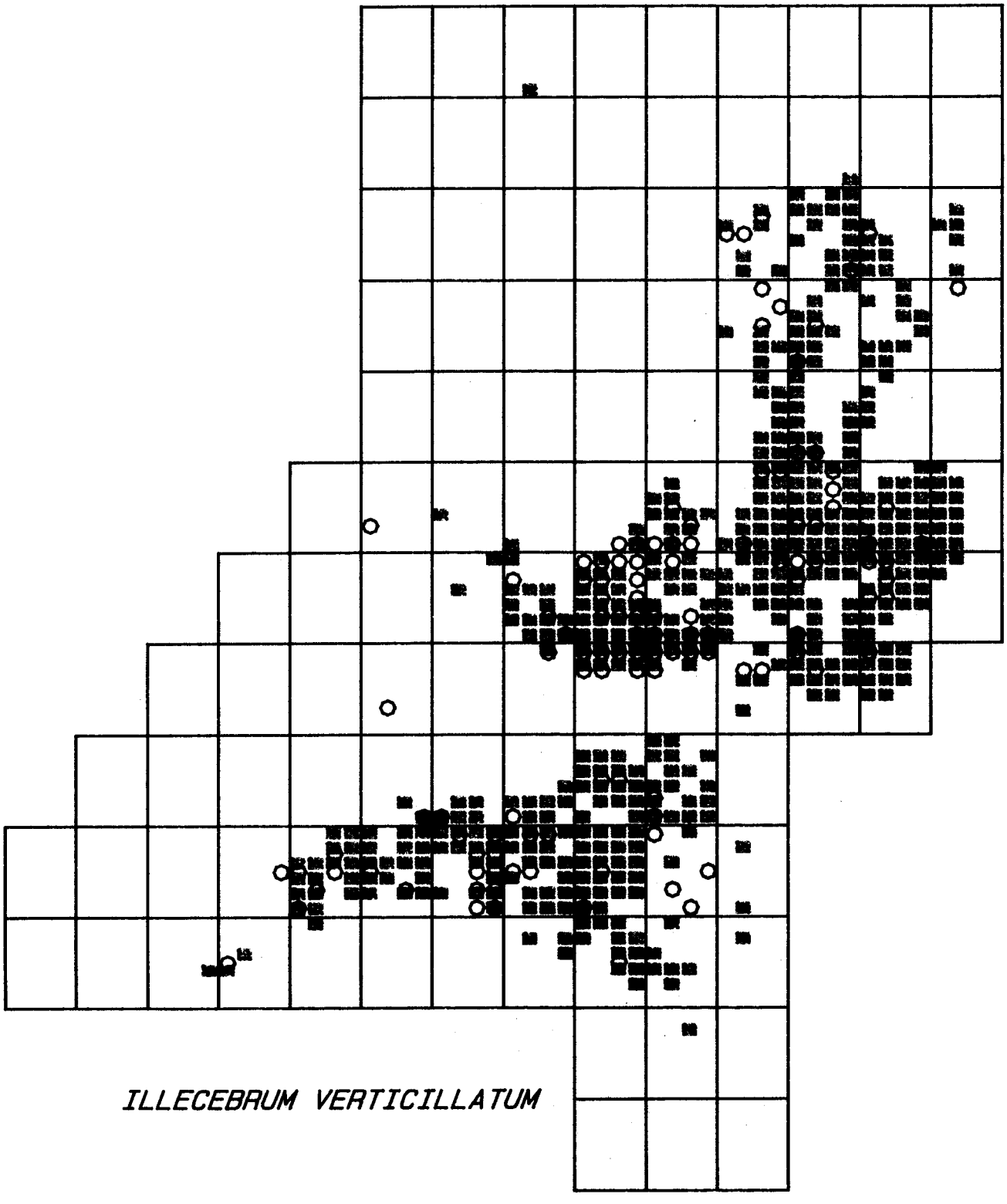


HYPERICUM PULCHRUM

HYPERICUM PULCHRUM

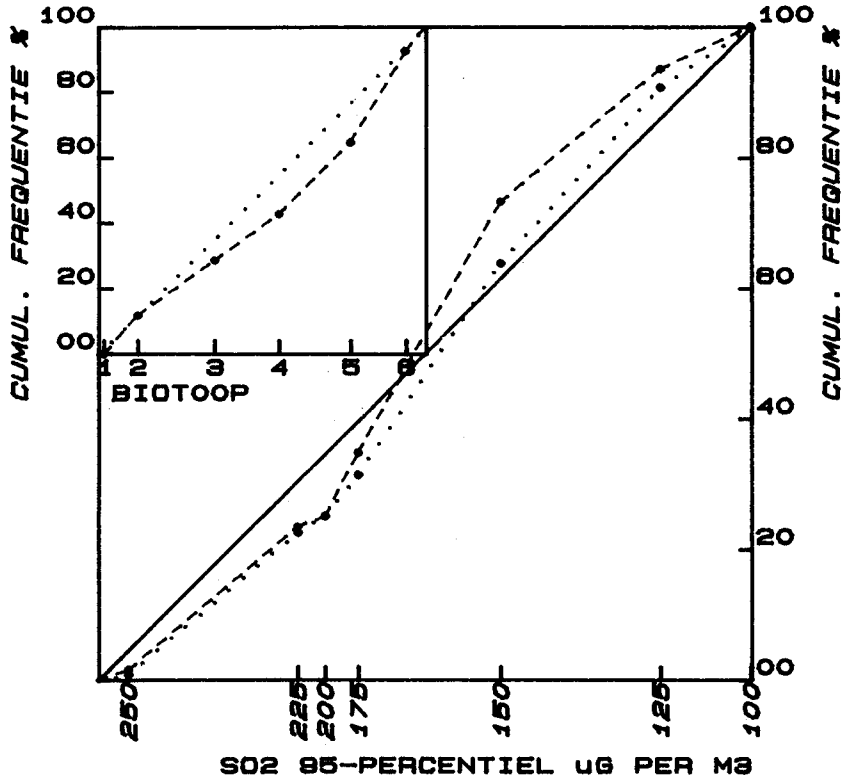


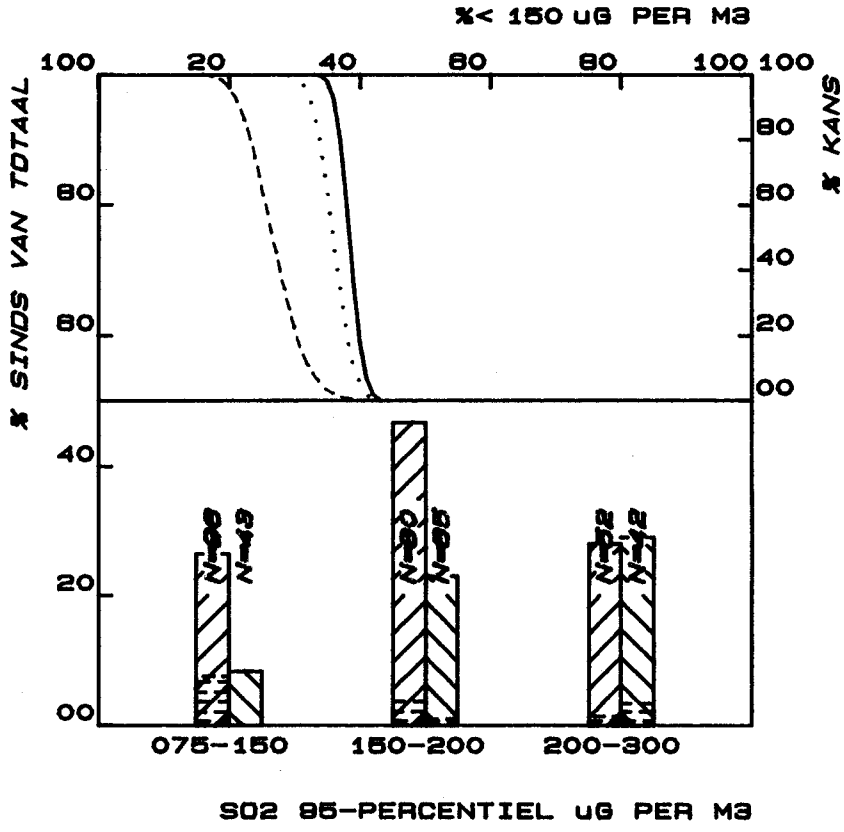


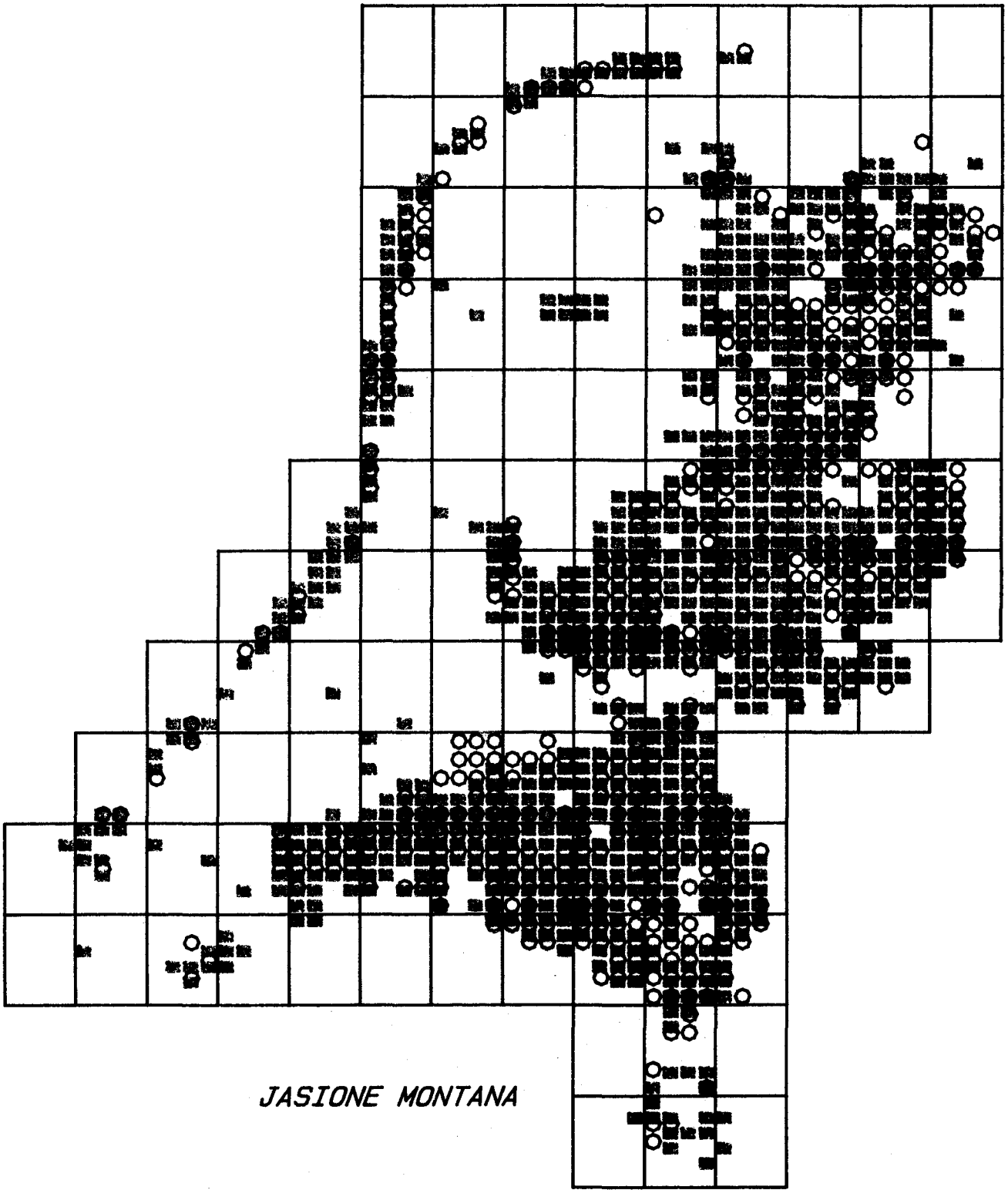


ILLECEBRUM VERTICILLATUM

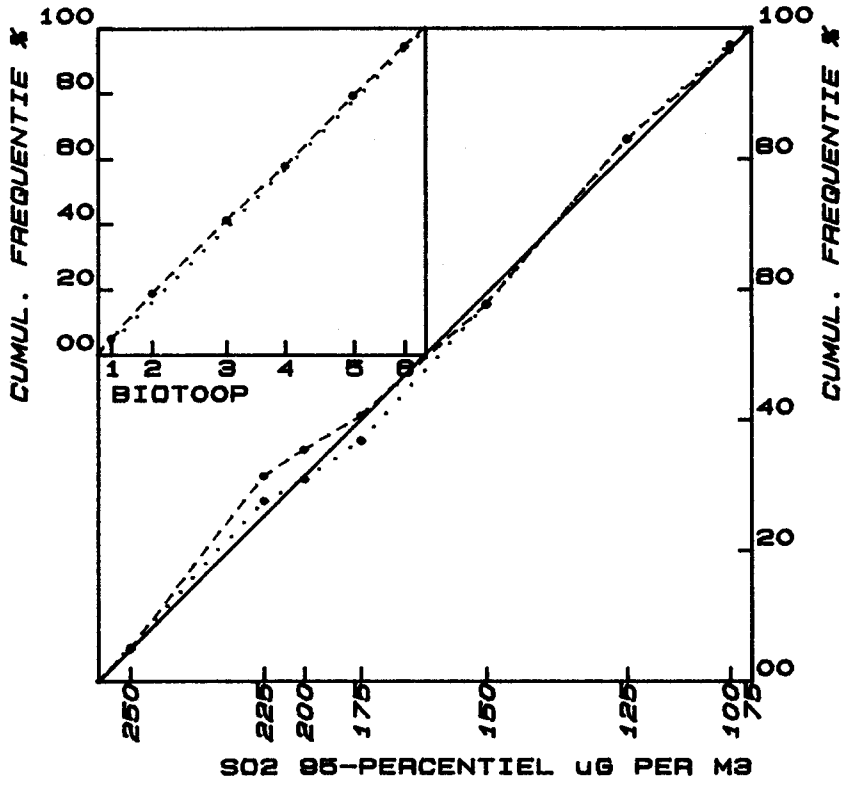
ILLECEBRUM VERTICILLATUM

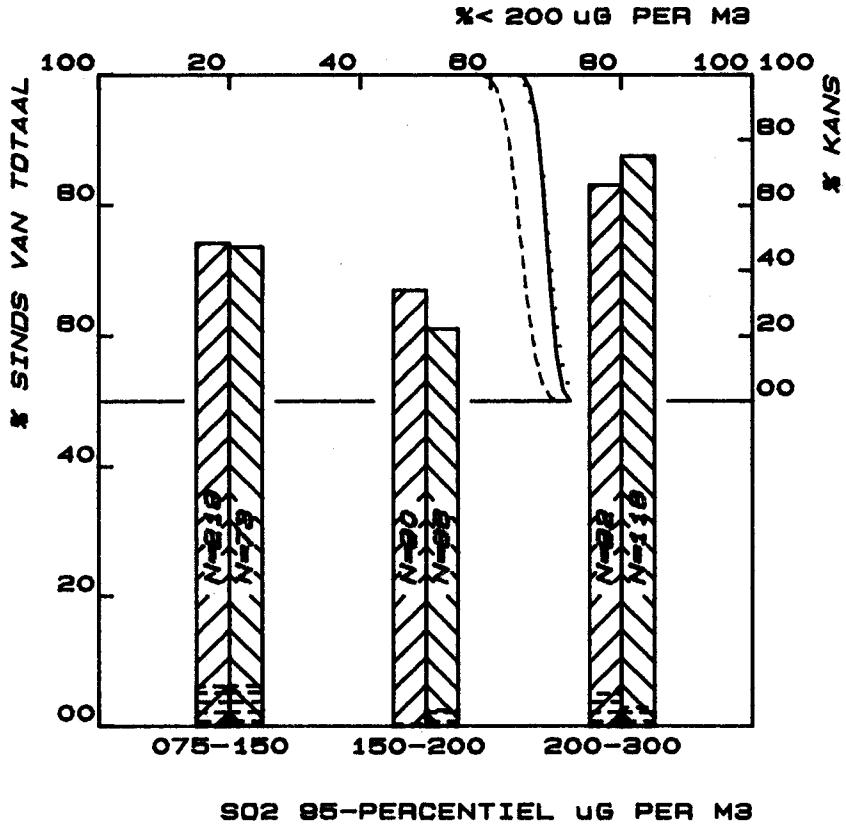


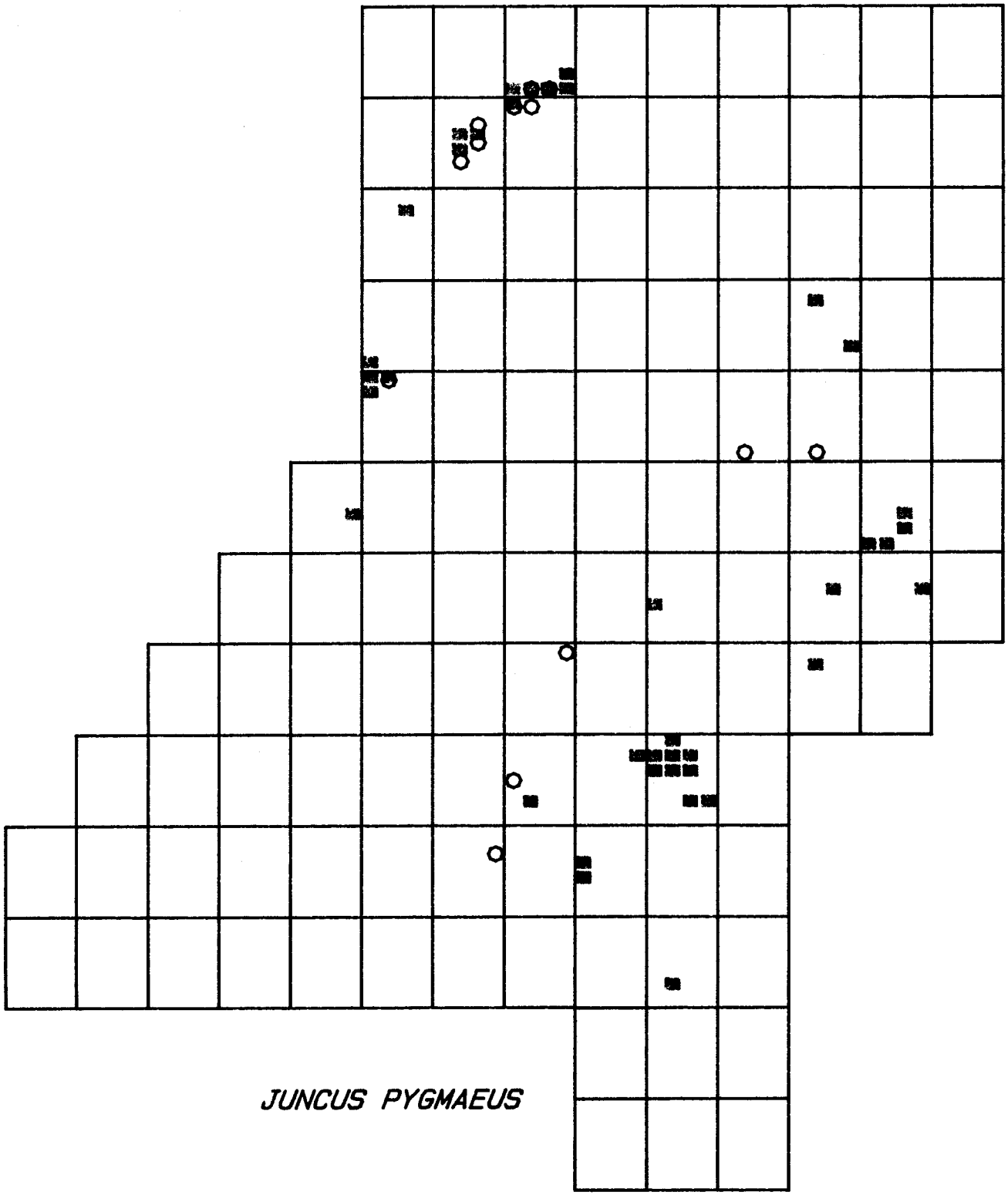



JASIONE MONTANA

JASIONE MONTANA

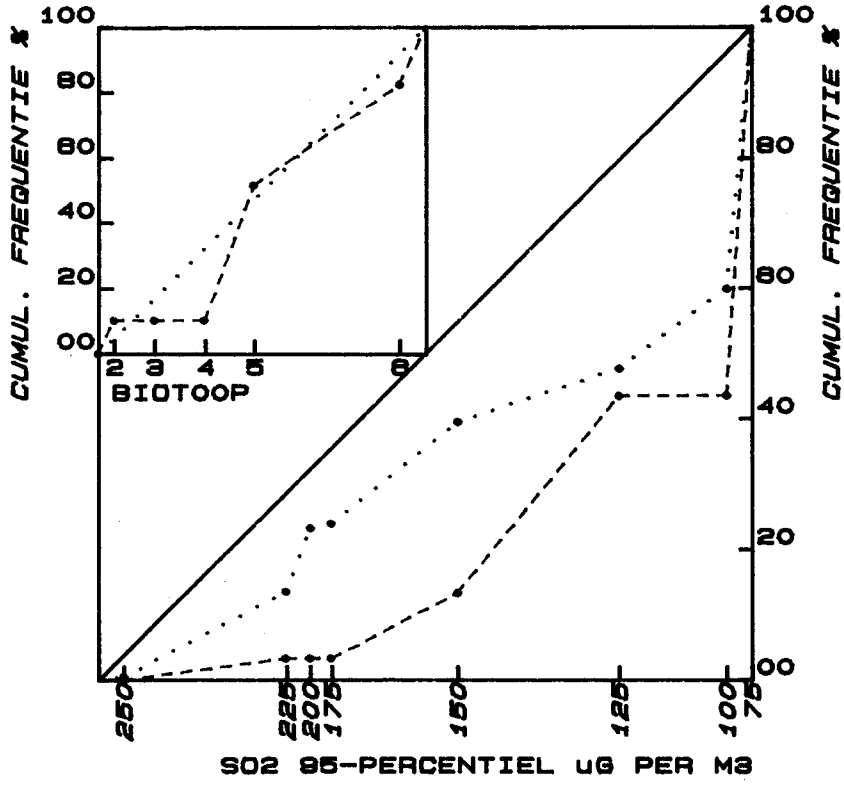


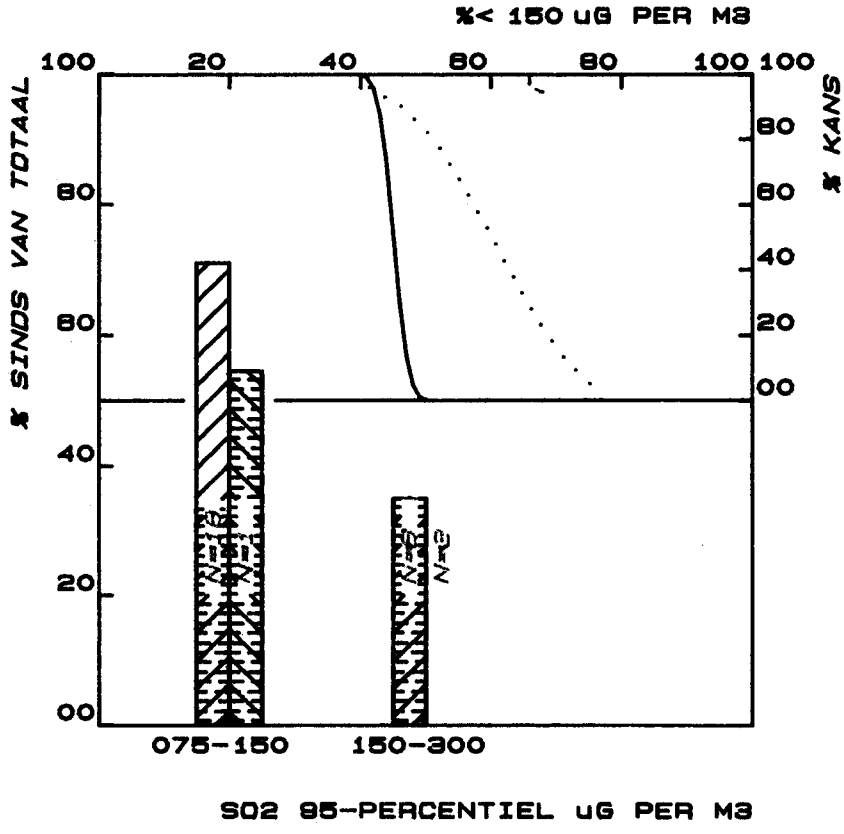


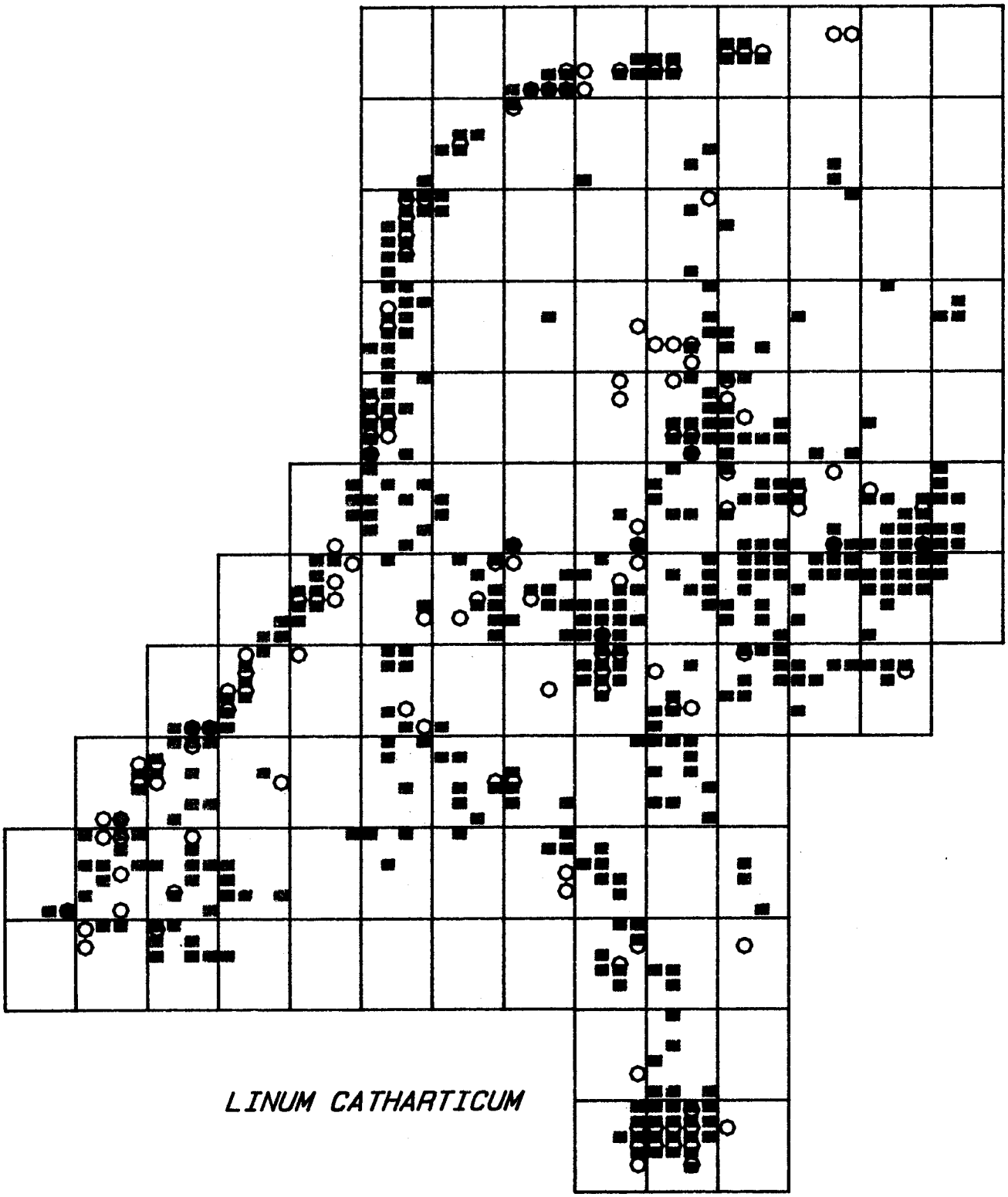


JUNCUS PYGMAEUS

JUNCUS PYGMAEUS

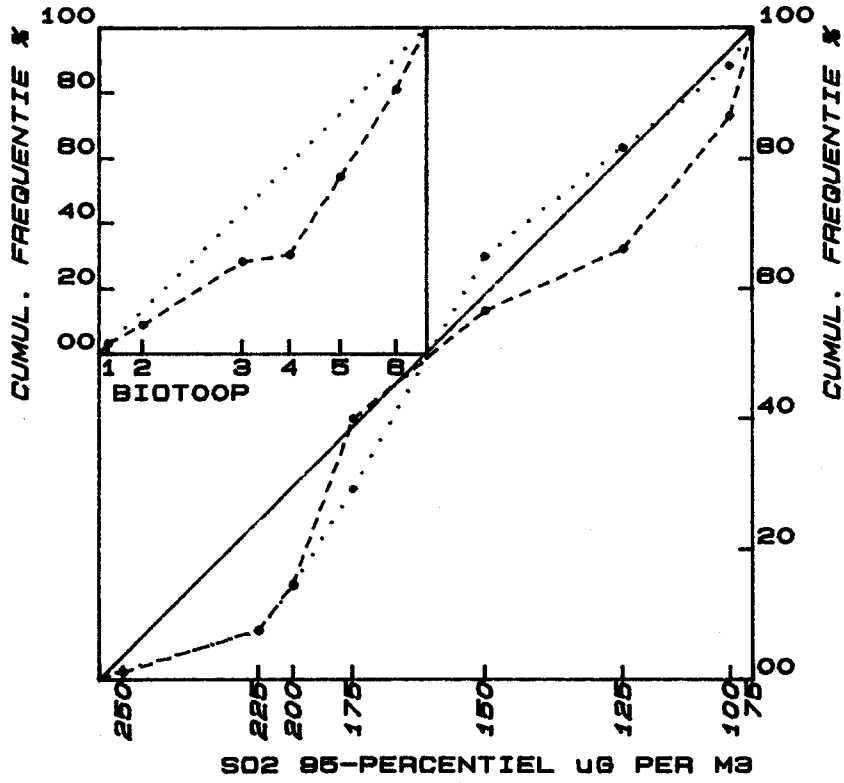


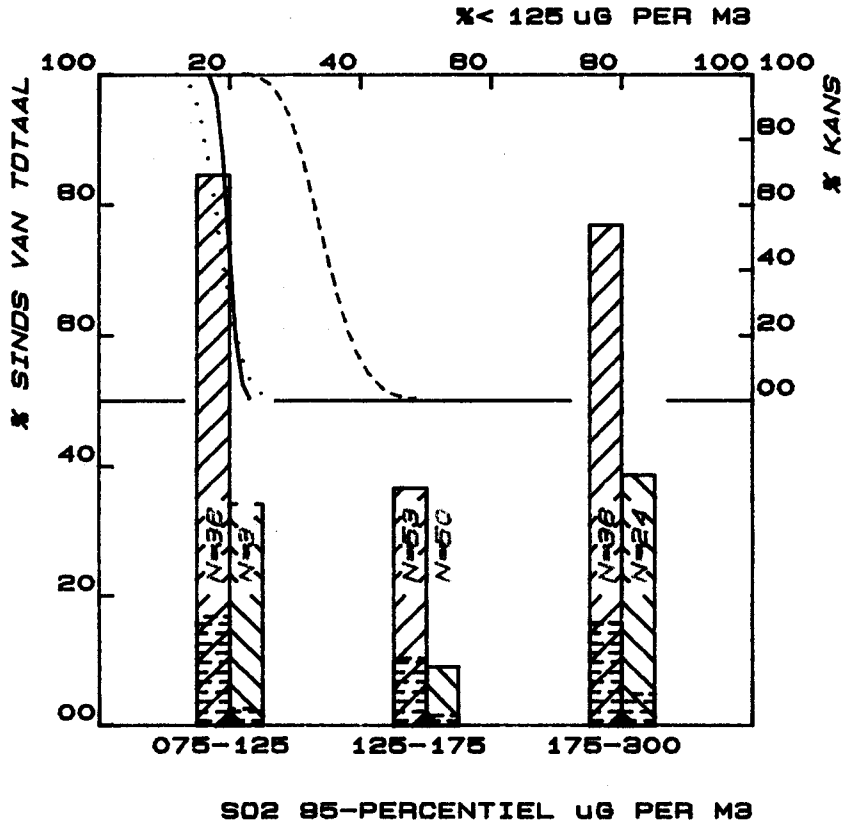


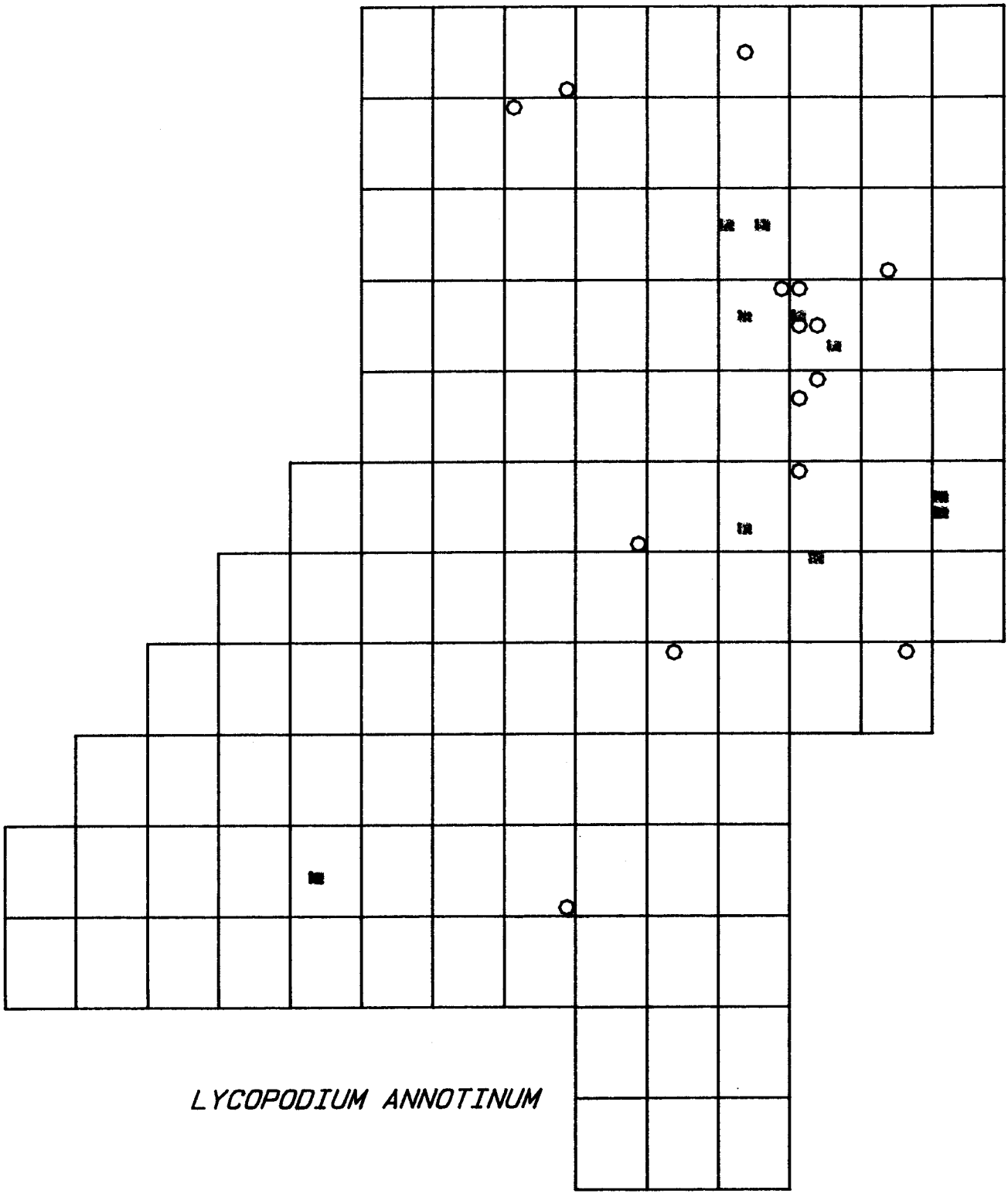


LINUM CATHARTICUM

LINUM CATHARTICUM

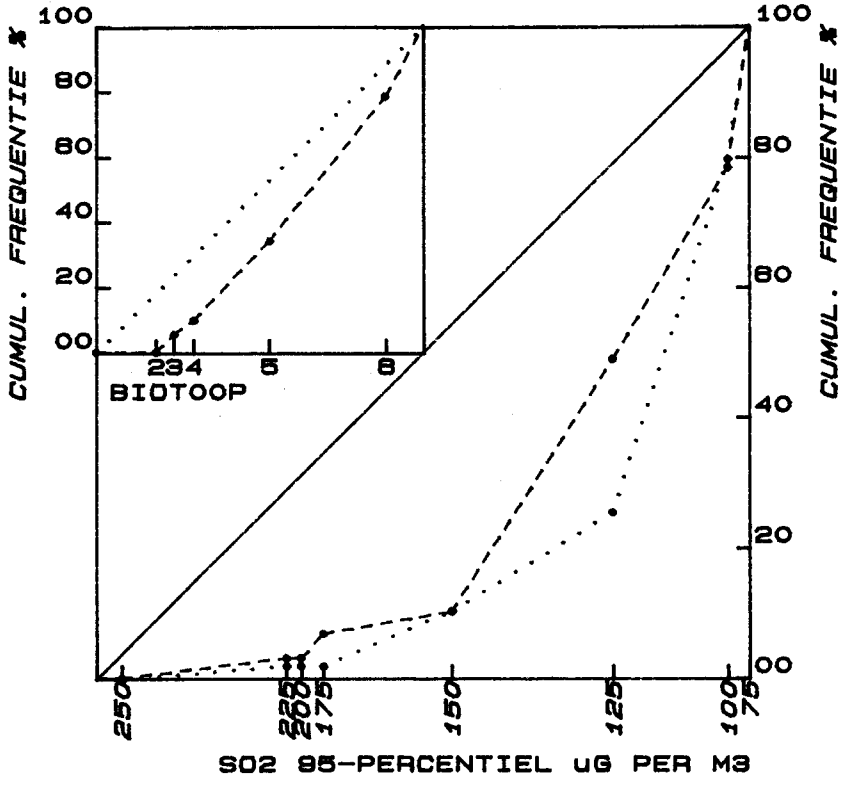


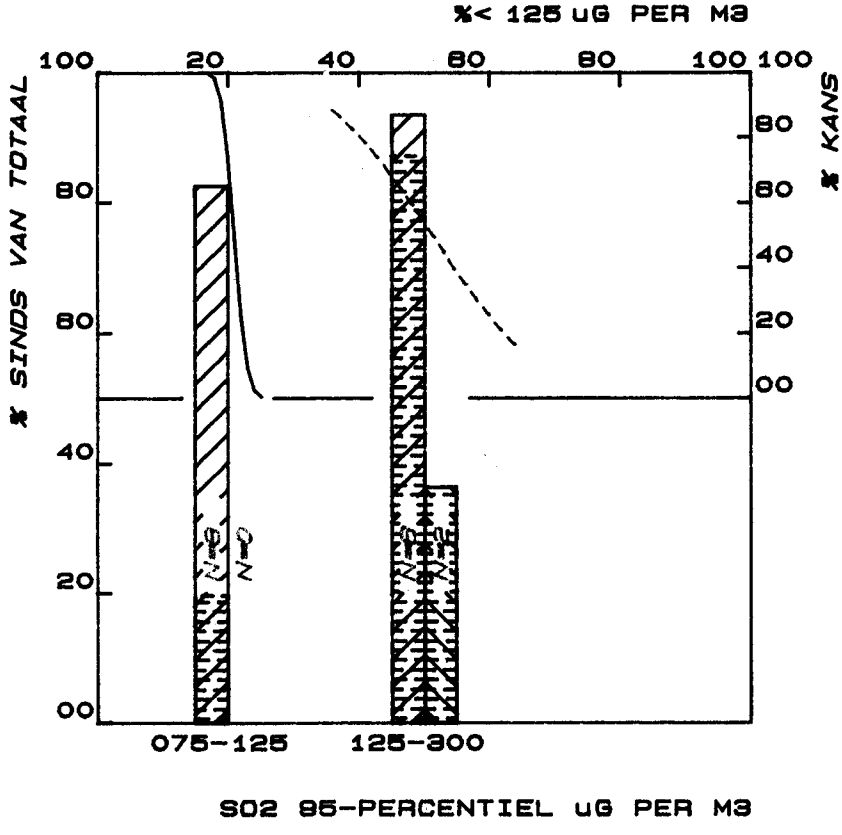


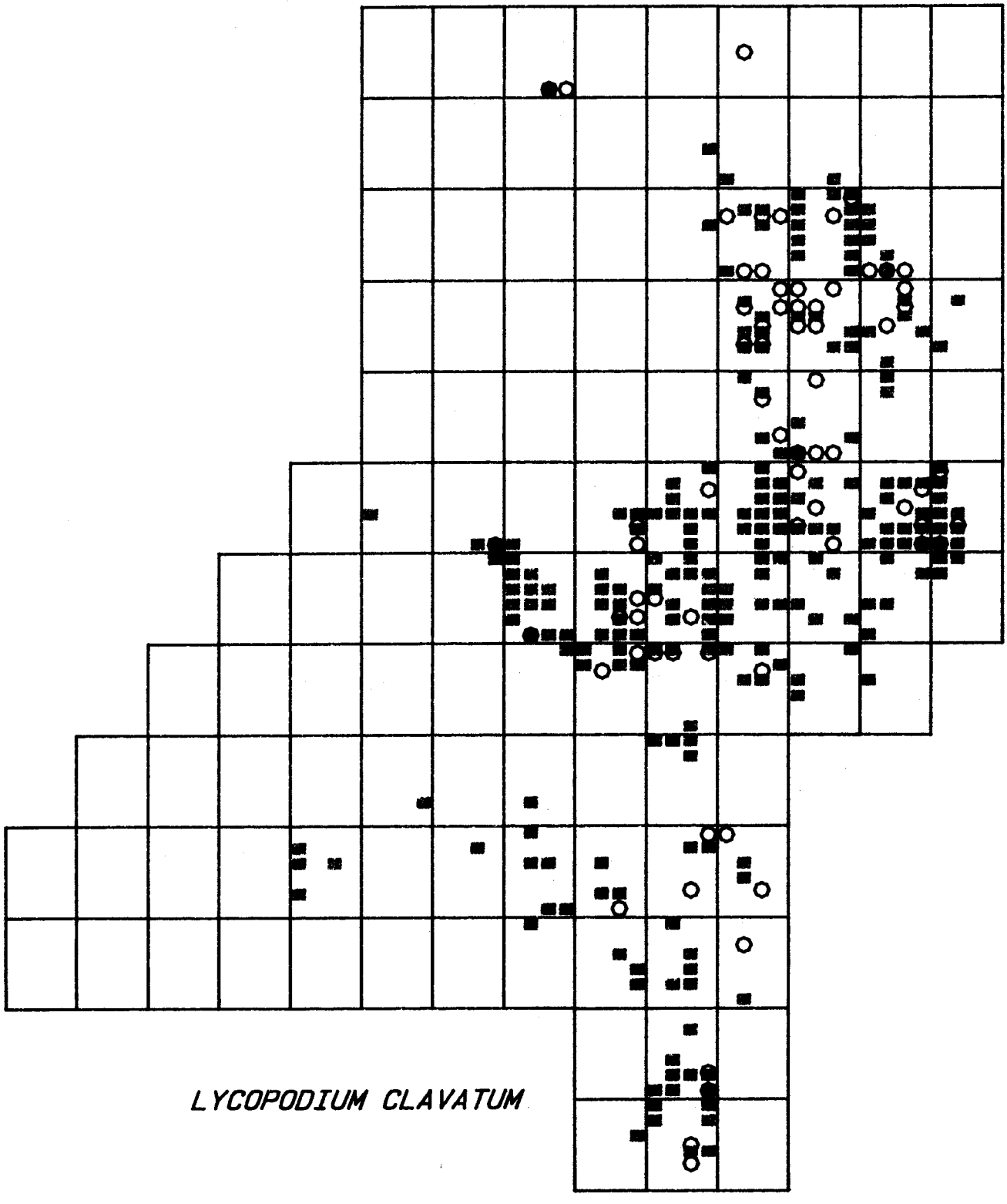


LYCOPODIUM ANNOTINUM

LYCOPODIUM ANNOTINUM

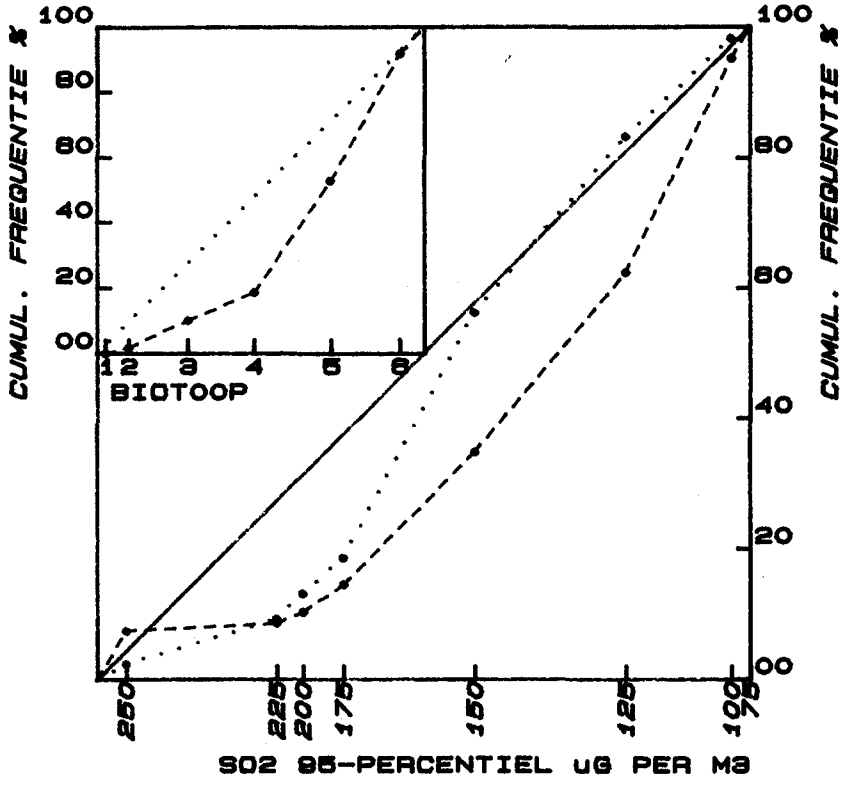


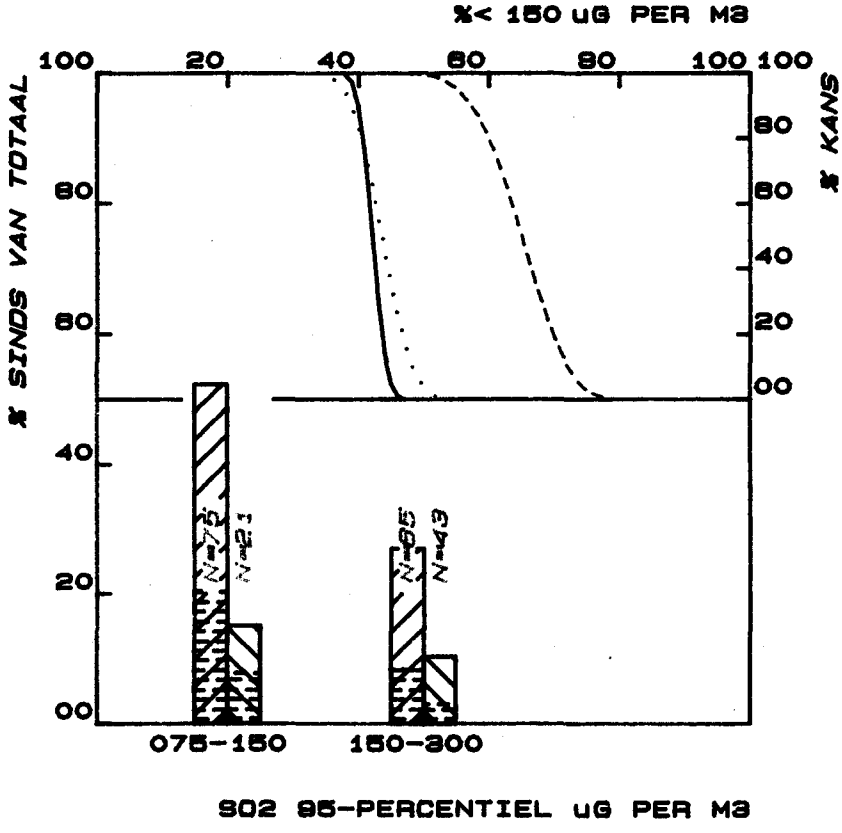


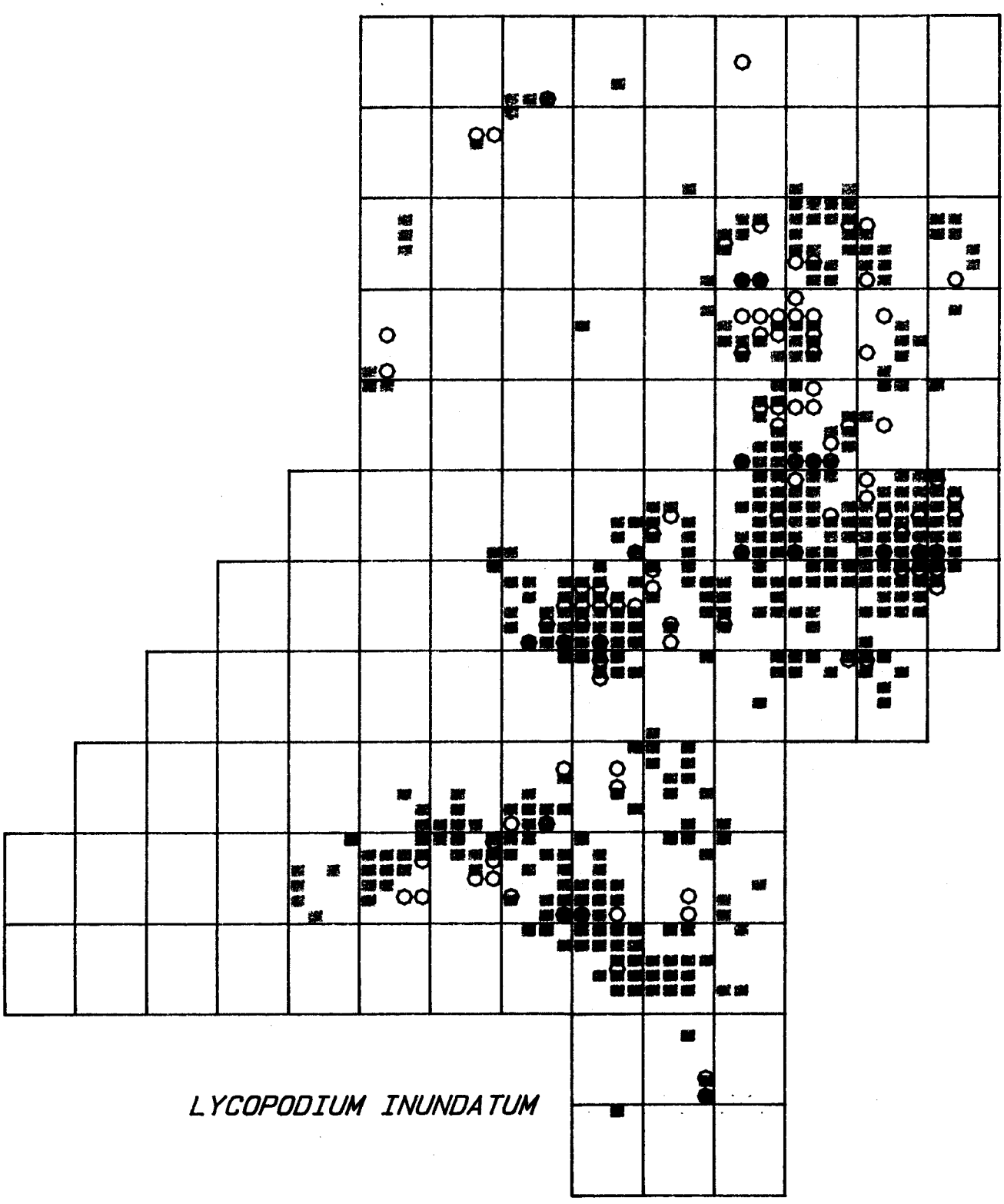


LYCOPODIUM CLAVATUM

LYCOPODIUM CLAVATUM

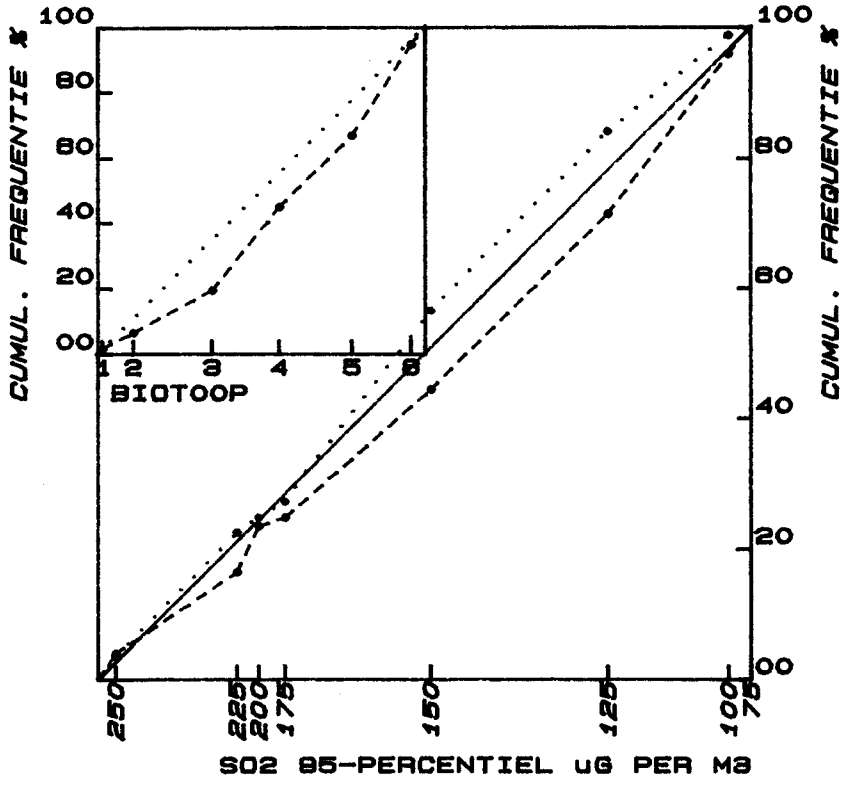


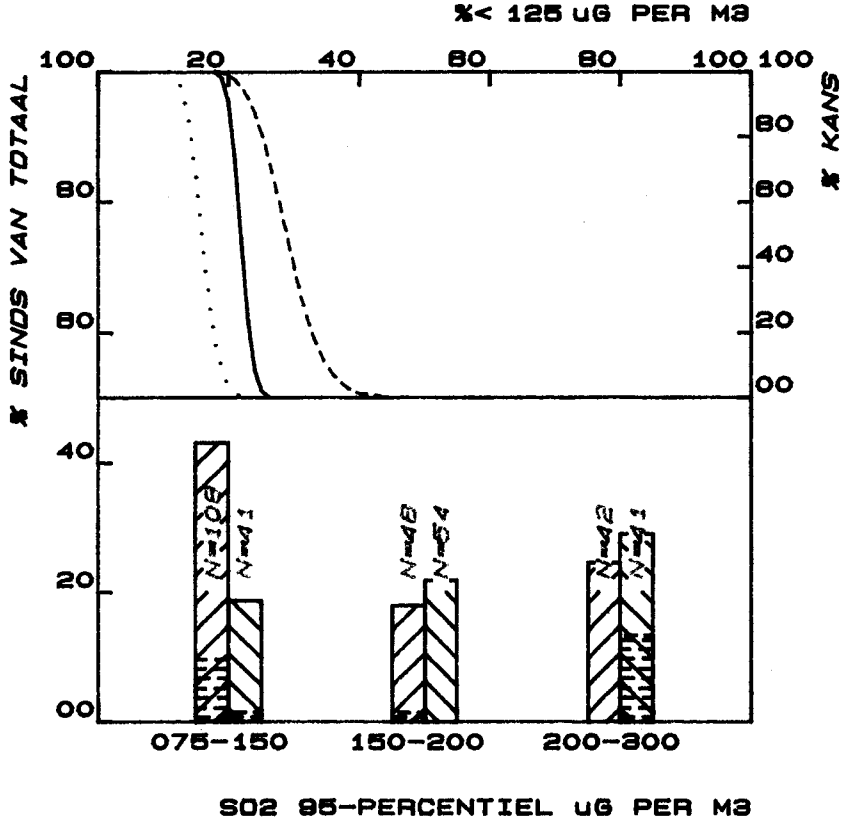


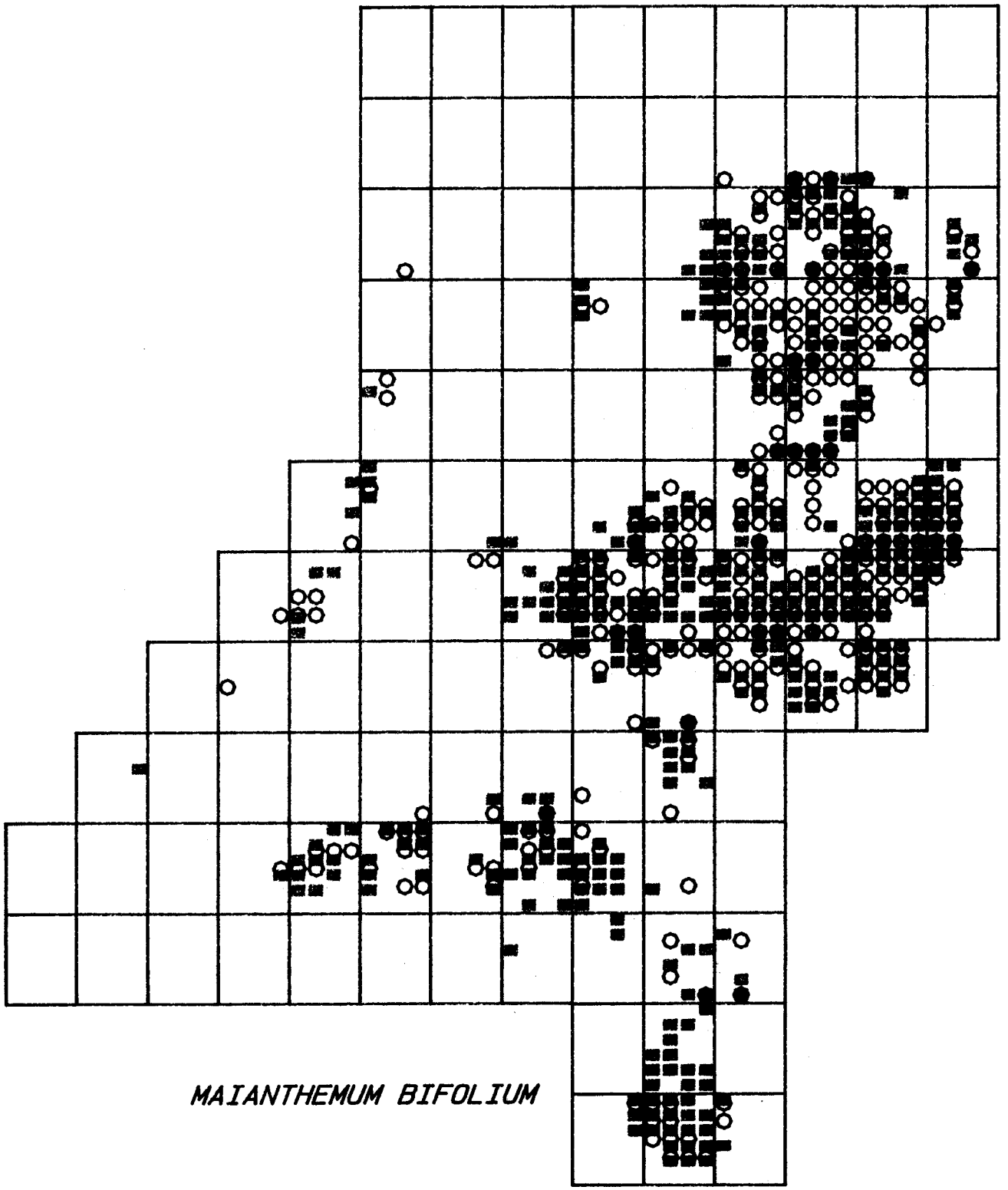


LYCOPODIUM INUNDATUM

LYCOPODIUM INUNDATUM

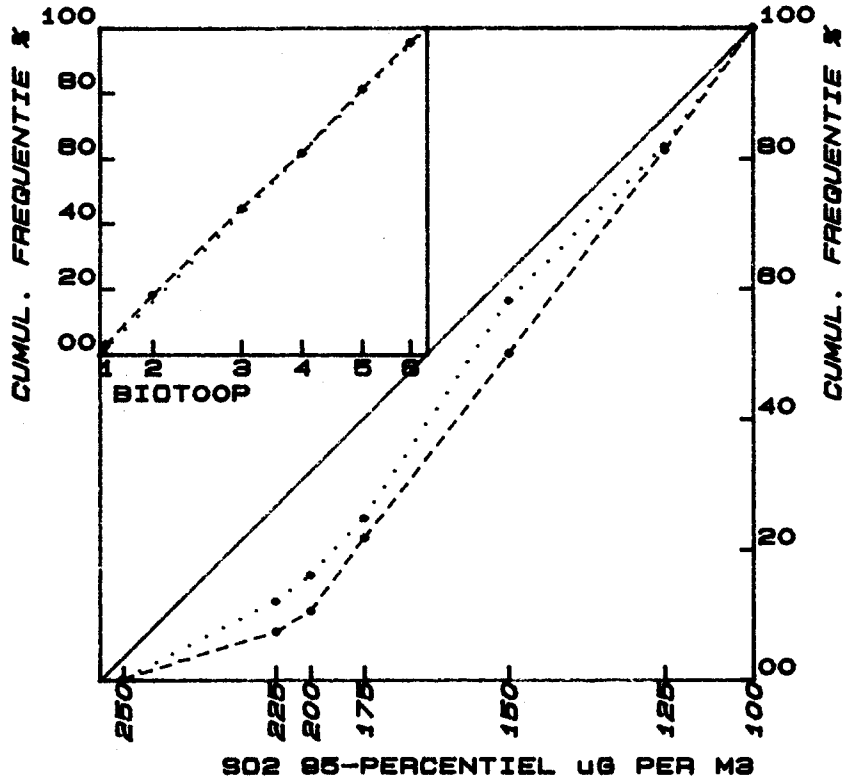


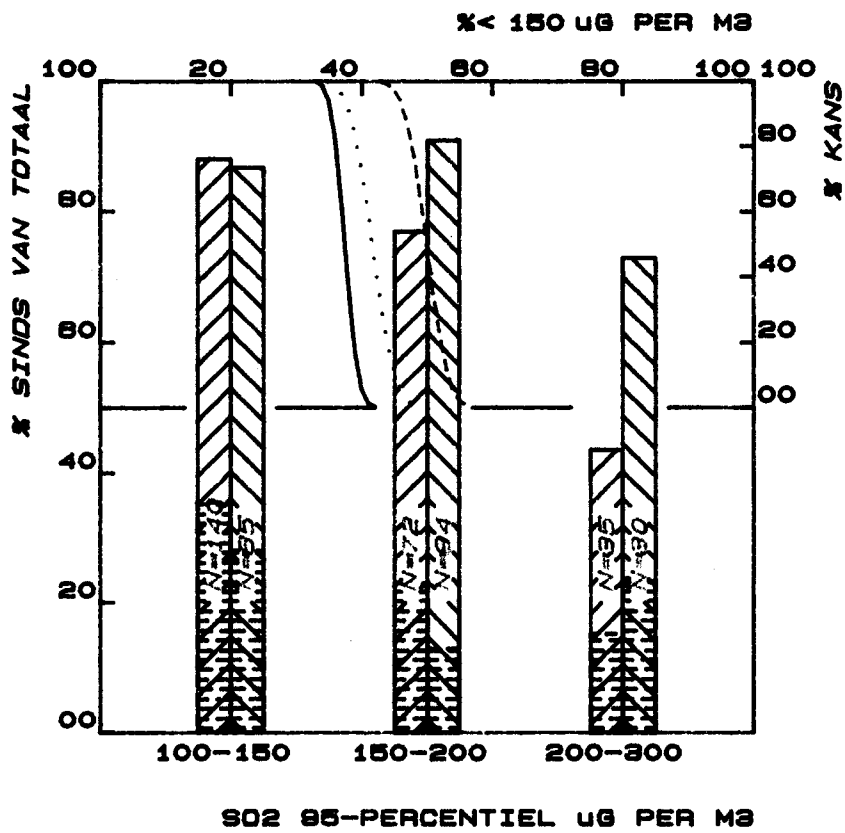


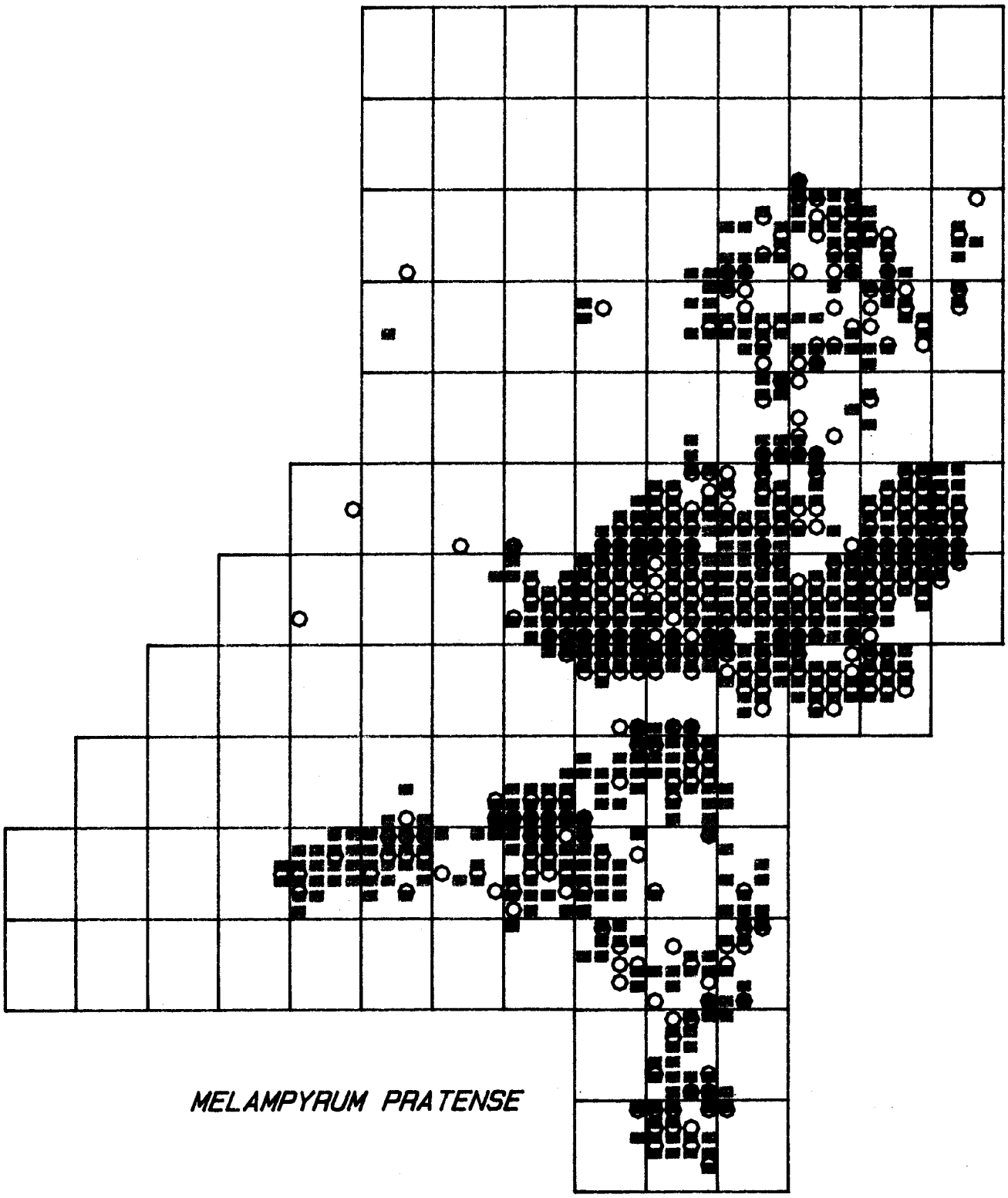


MAIANTHEMUM BIFOLIUM

MAIANTHEMUM BIFOLIUM

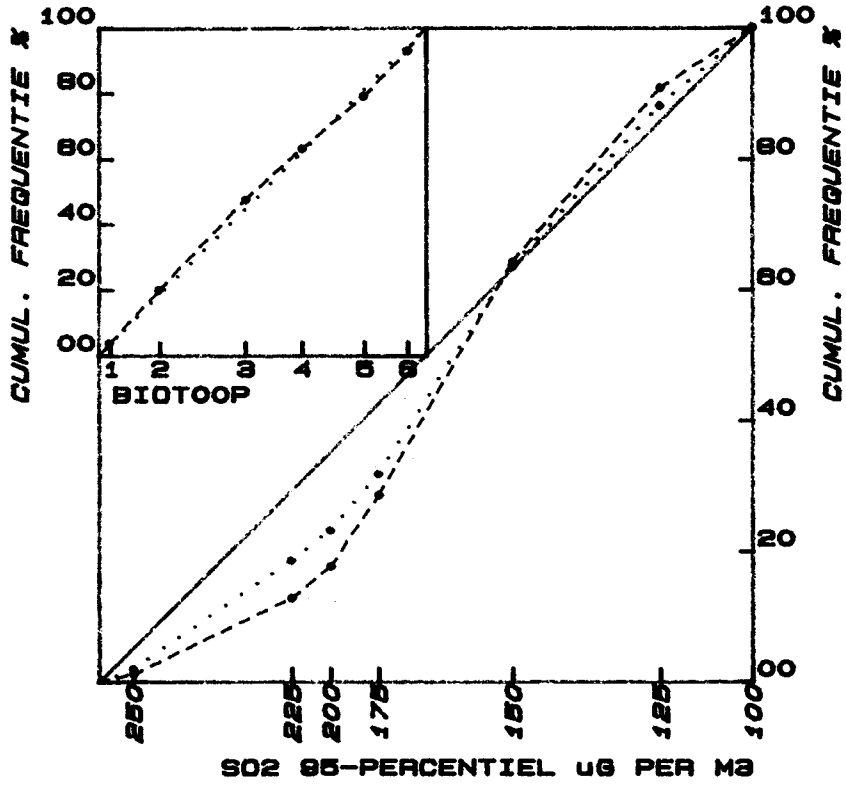


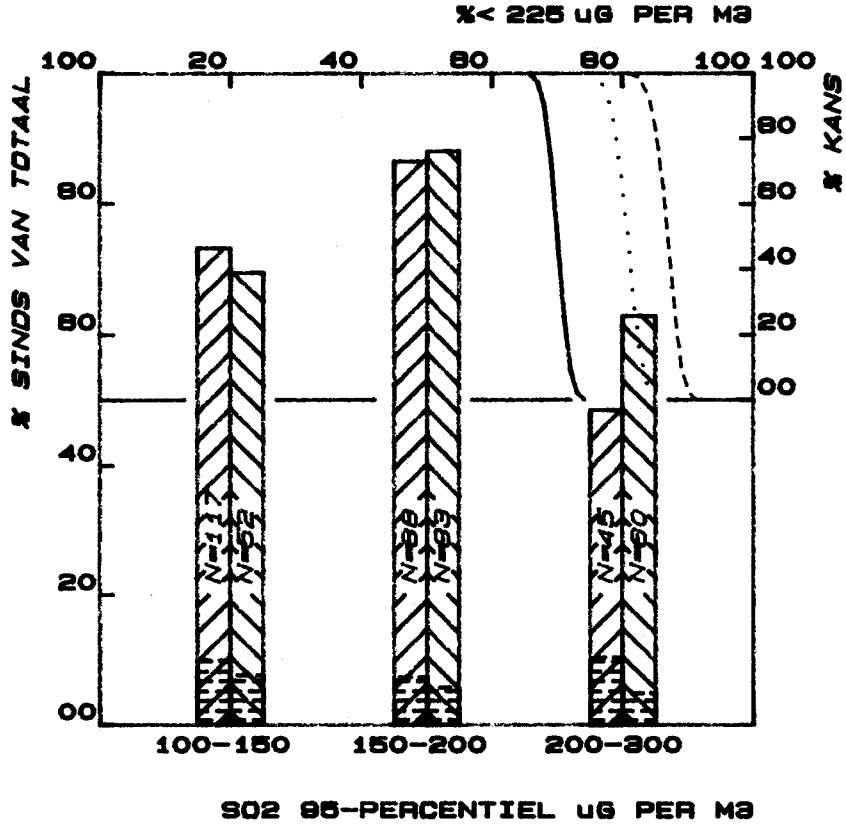


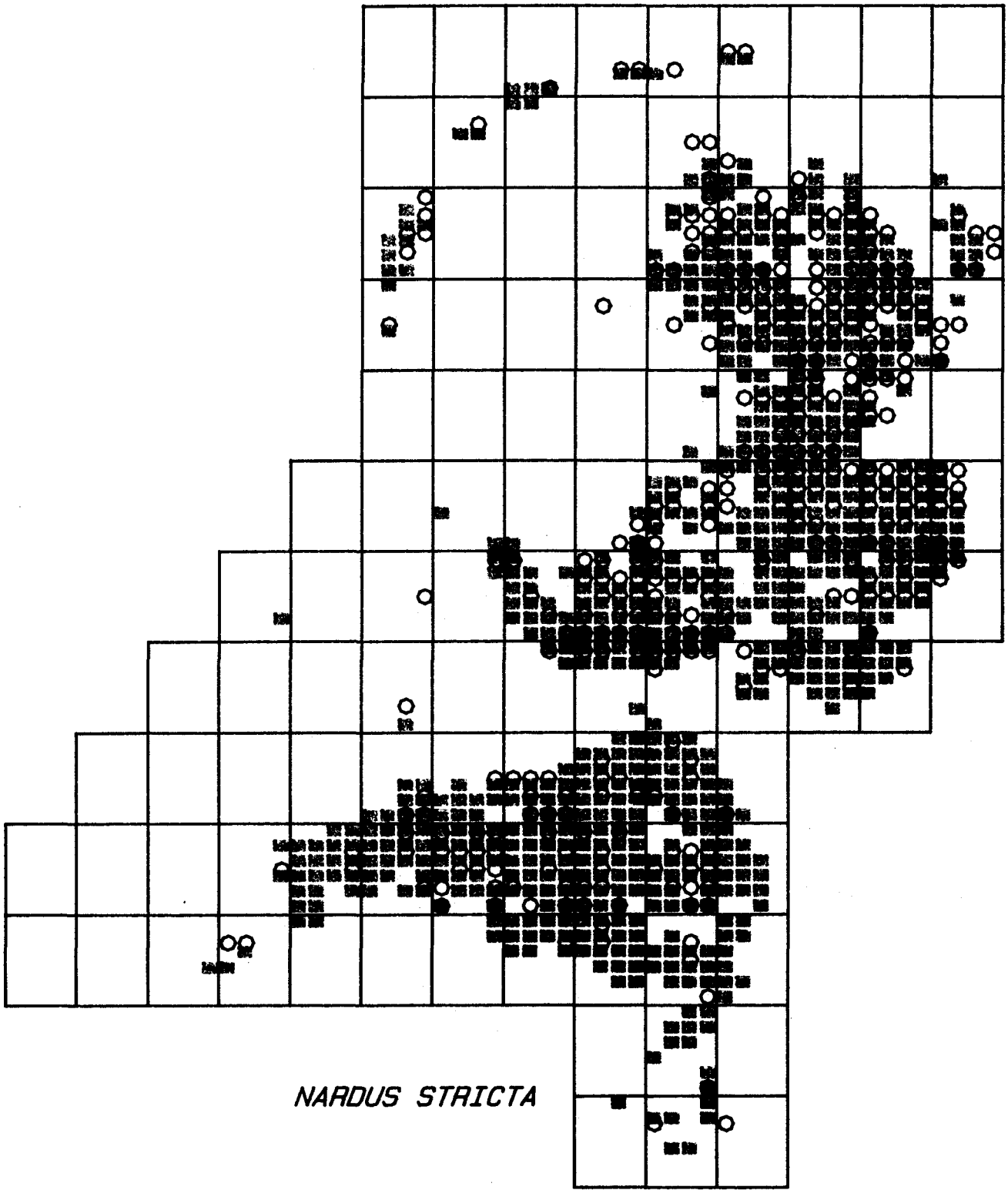


MELAMPYRUM PRATENSE

MELAMPYRUM PRATENSE

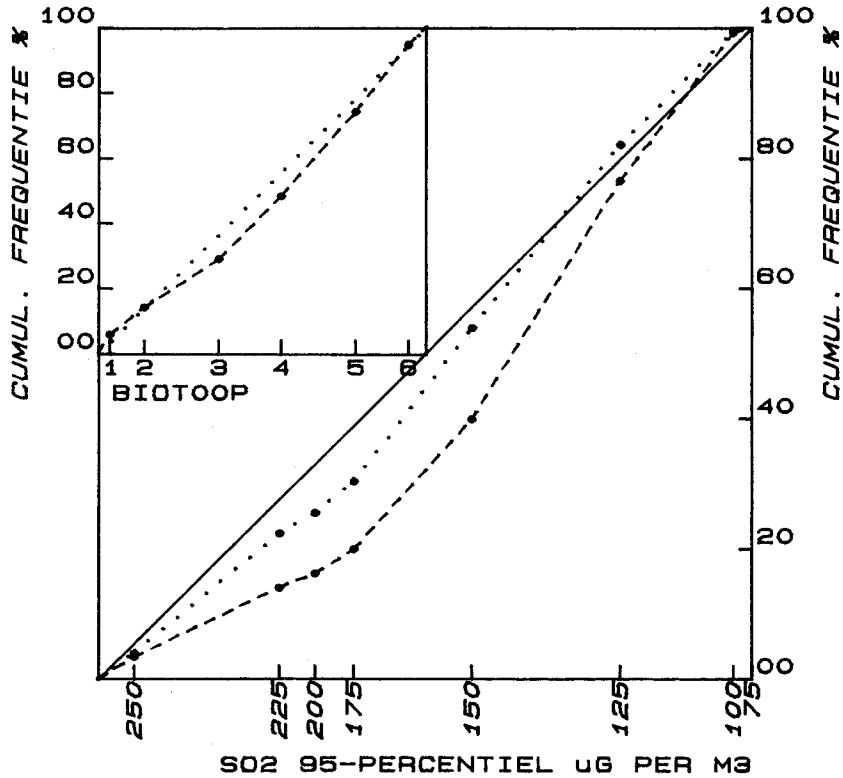


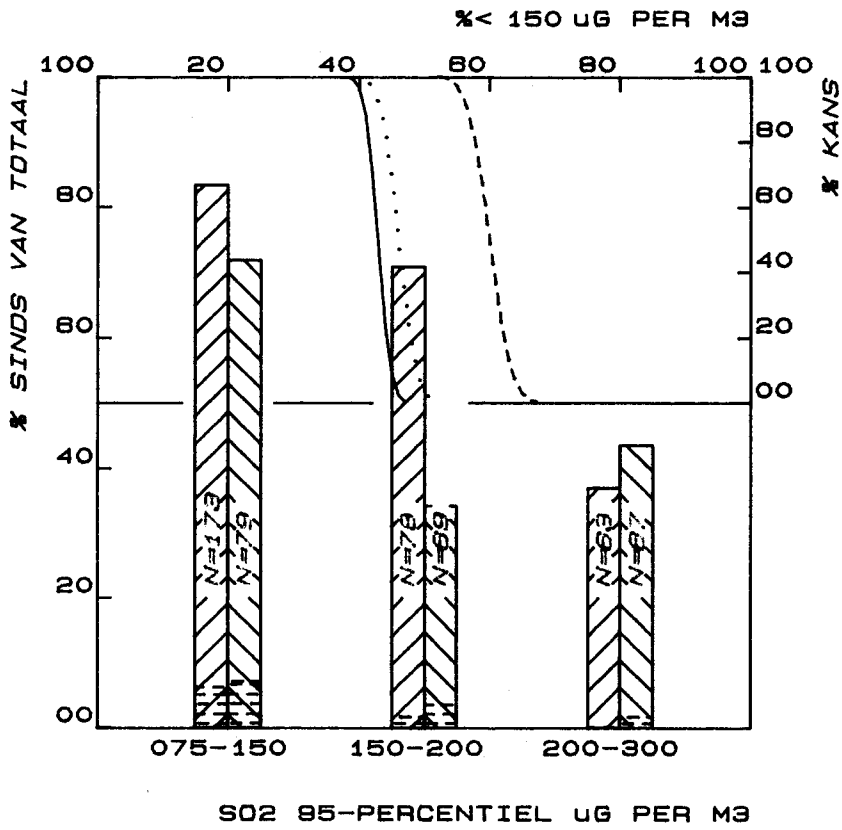


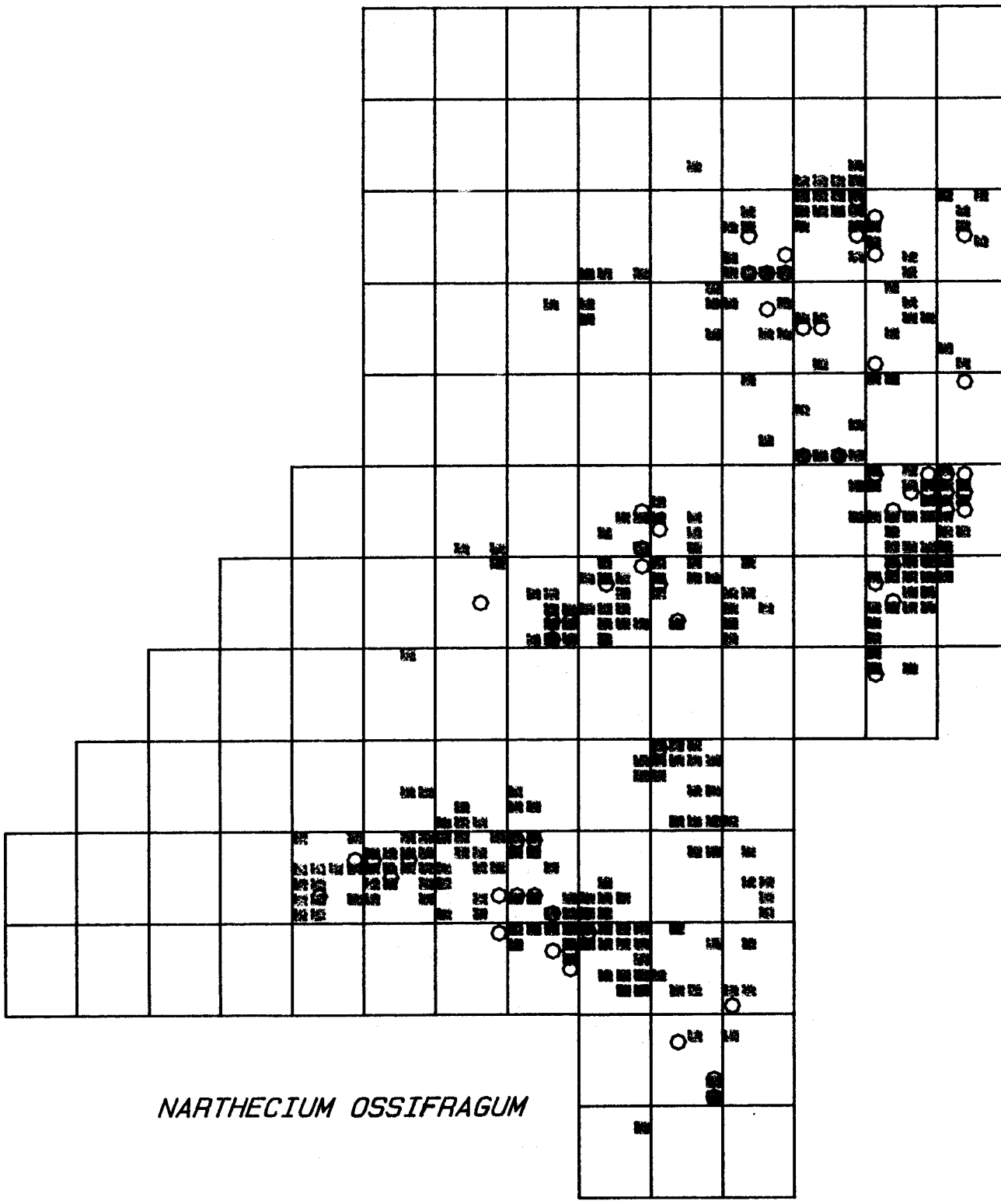


NARDUS STRICTA

NARDUS STRICTA

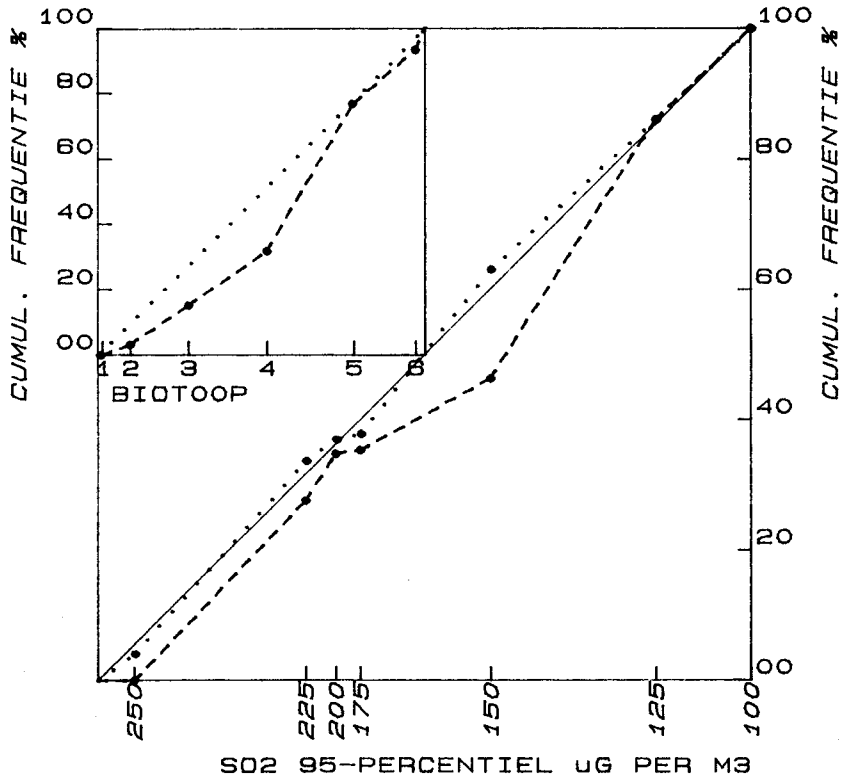


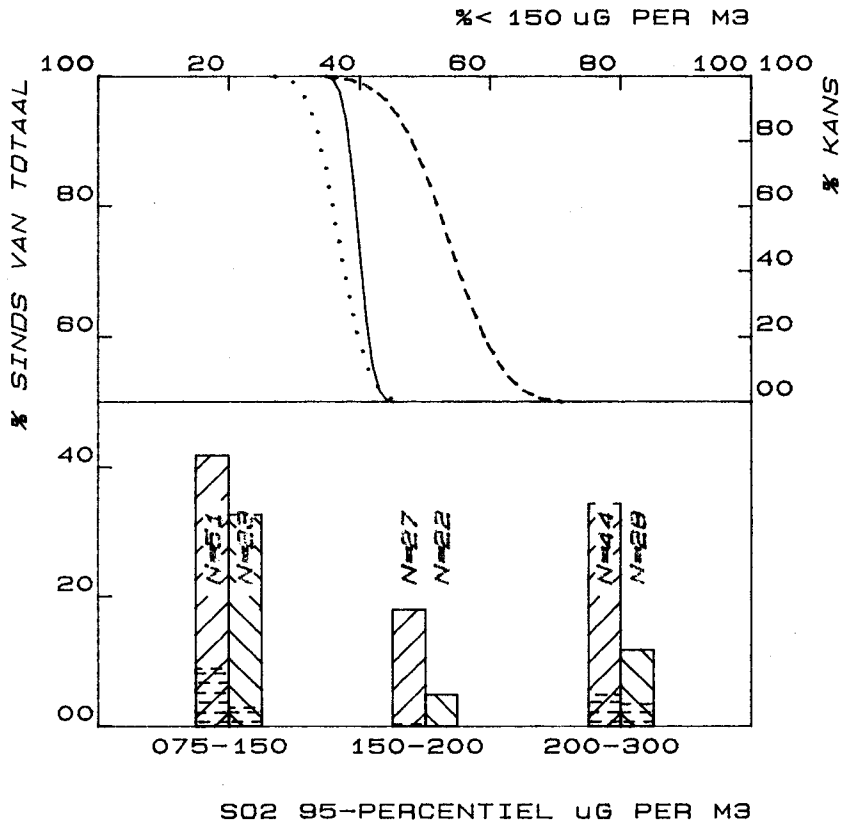


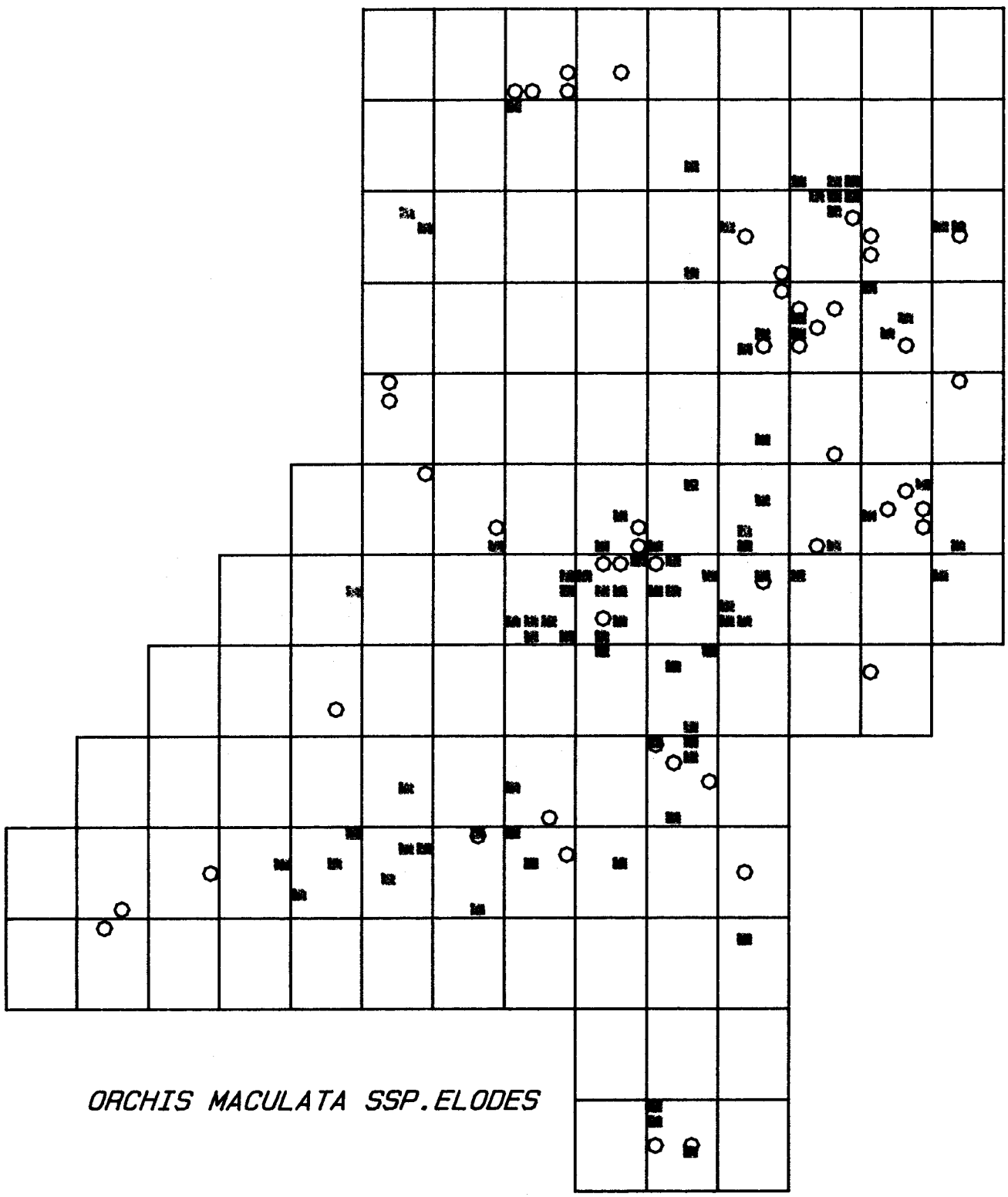


NARTHECIUM OSSIFRAGUM

NARTHECIUM OSSIFRAGUM

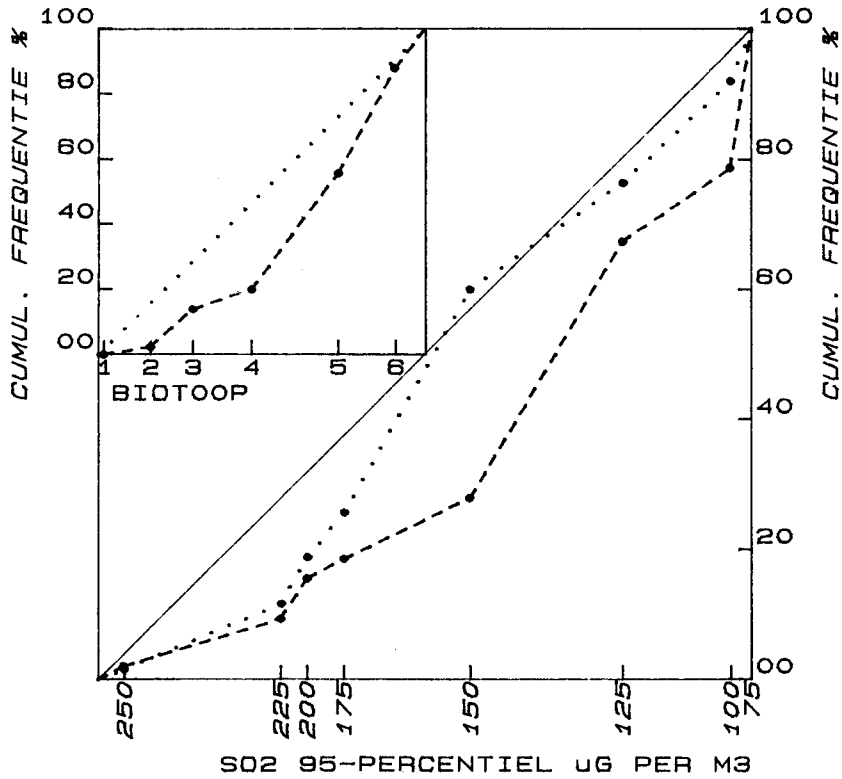


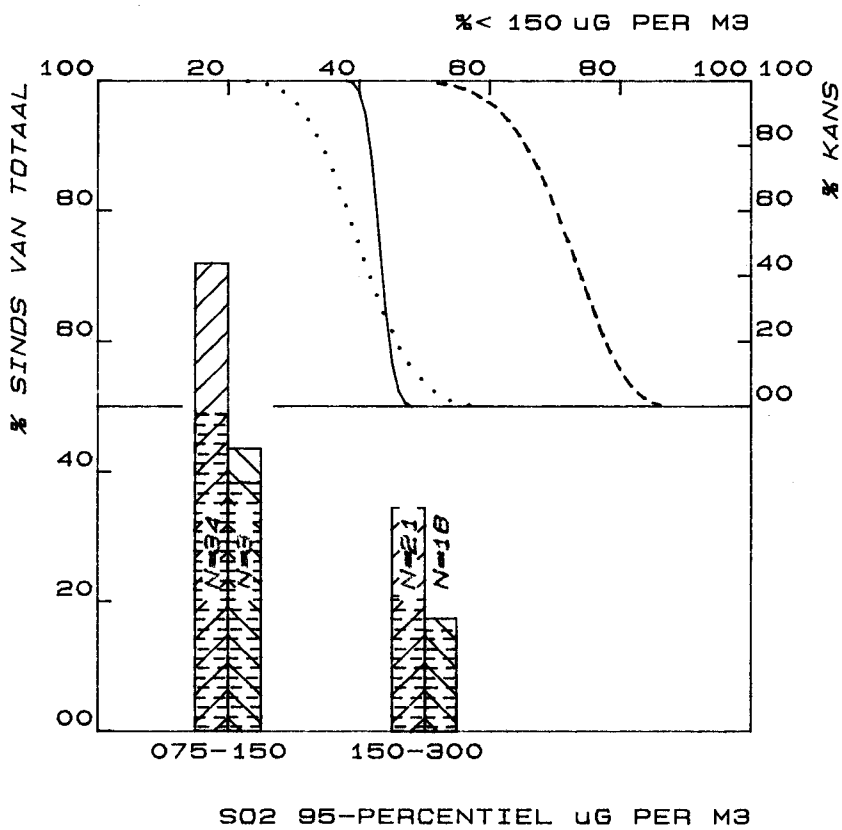


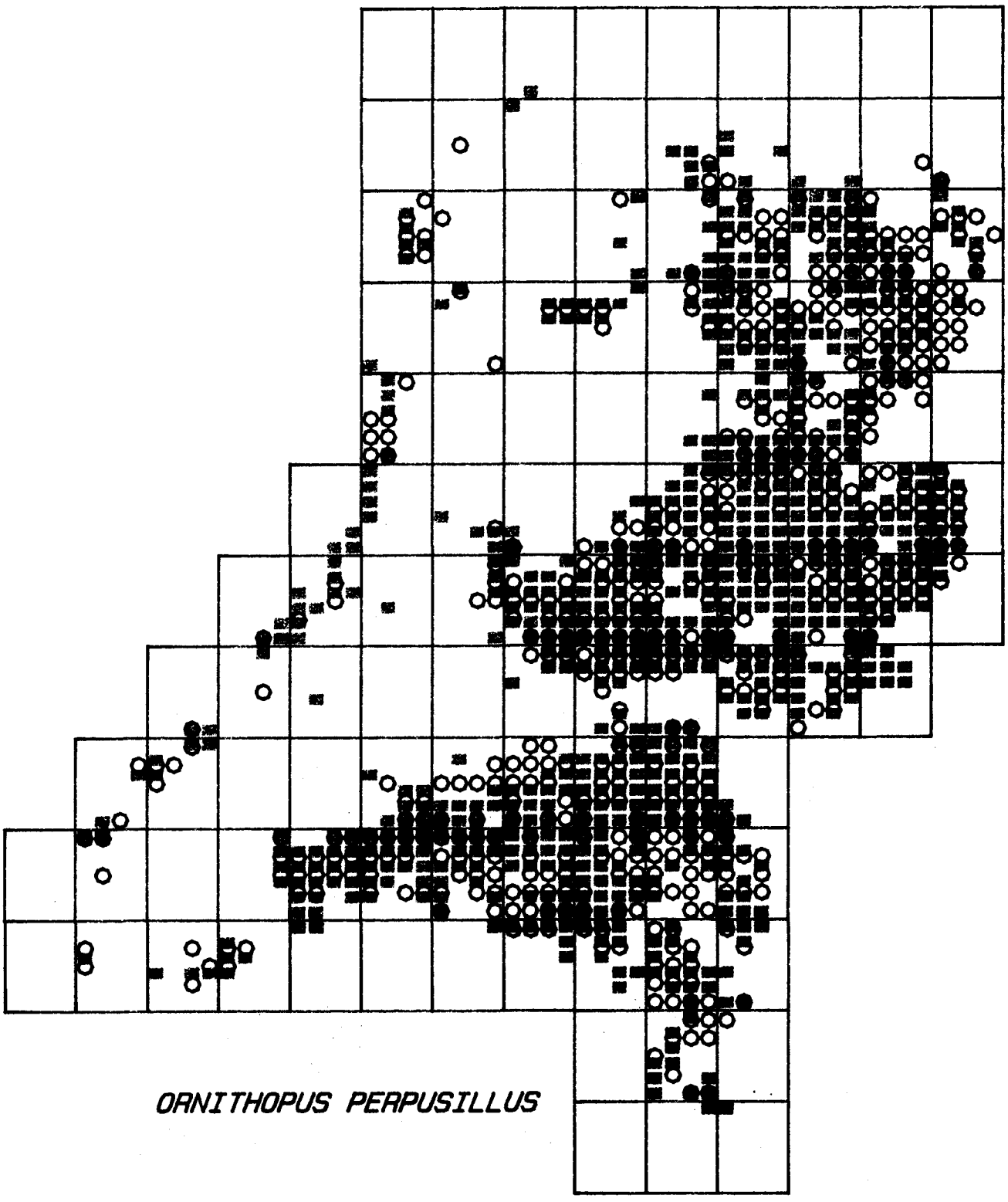


ORCHIS MACULATA SSP.ELODES

ORCHIS MACULATA SSP. ELODES

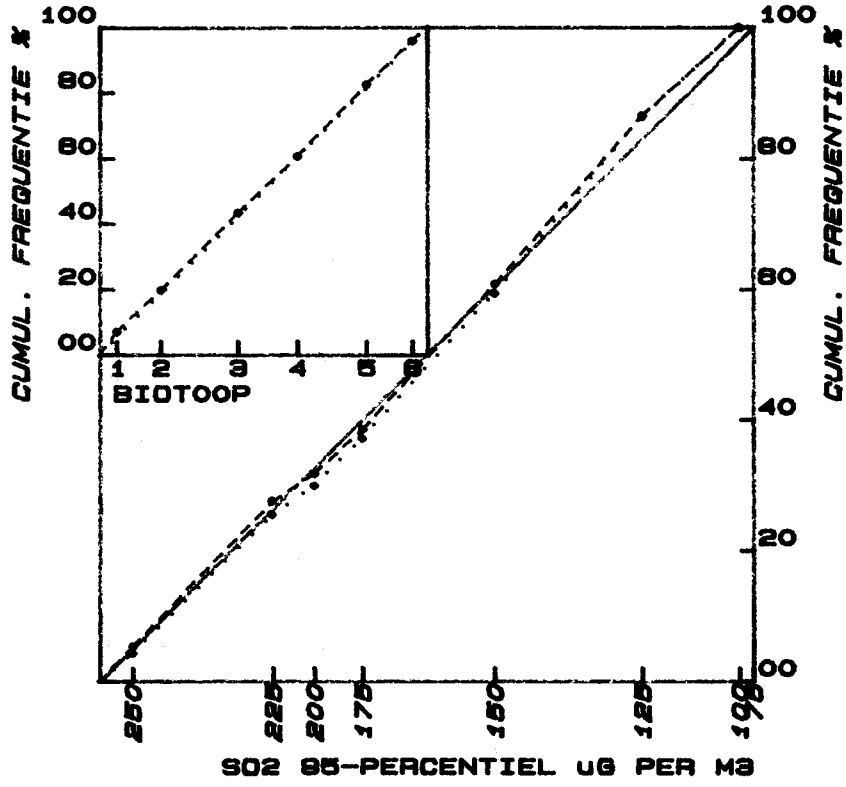


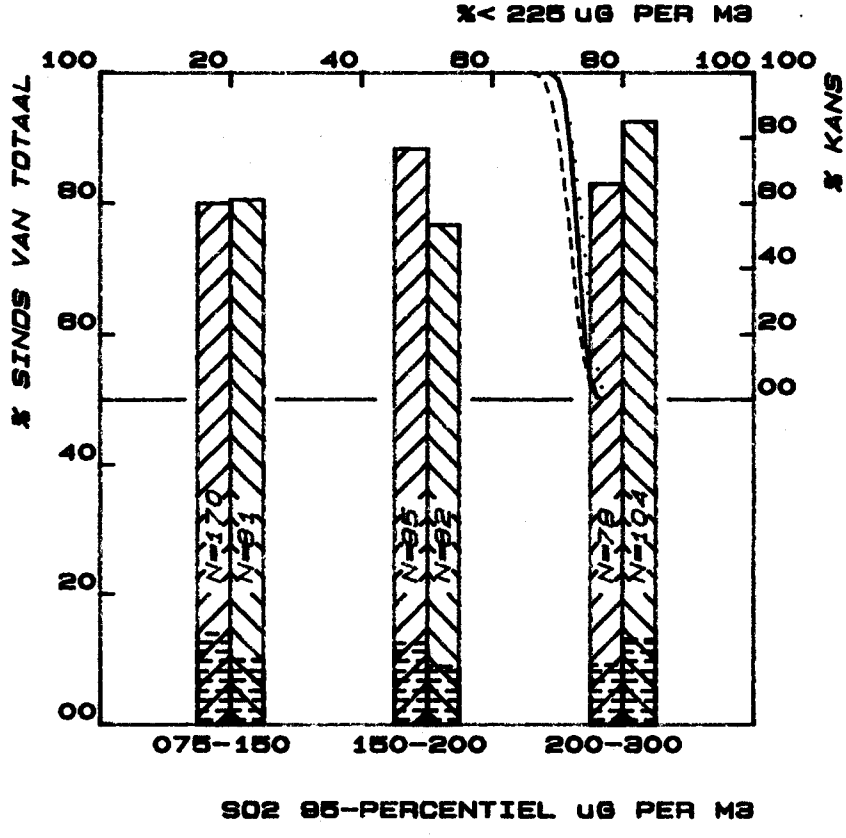


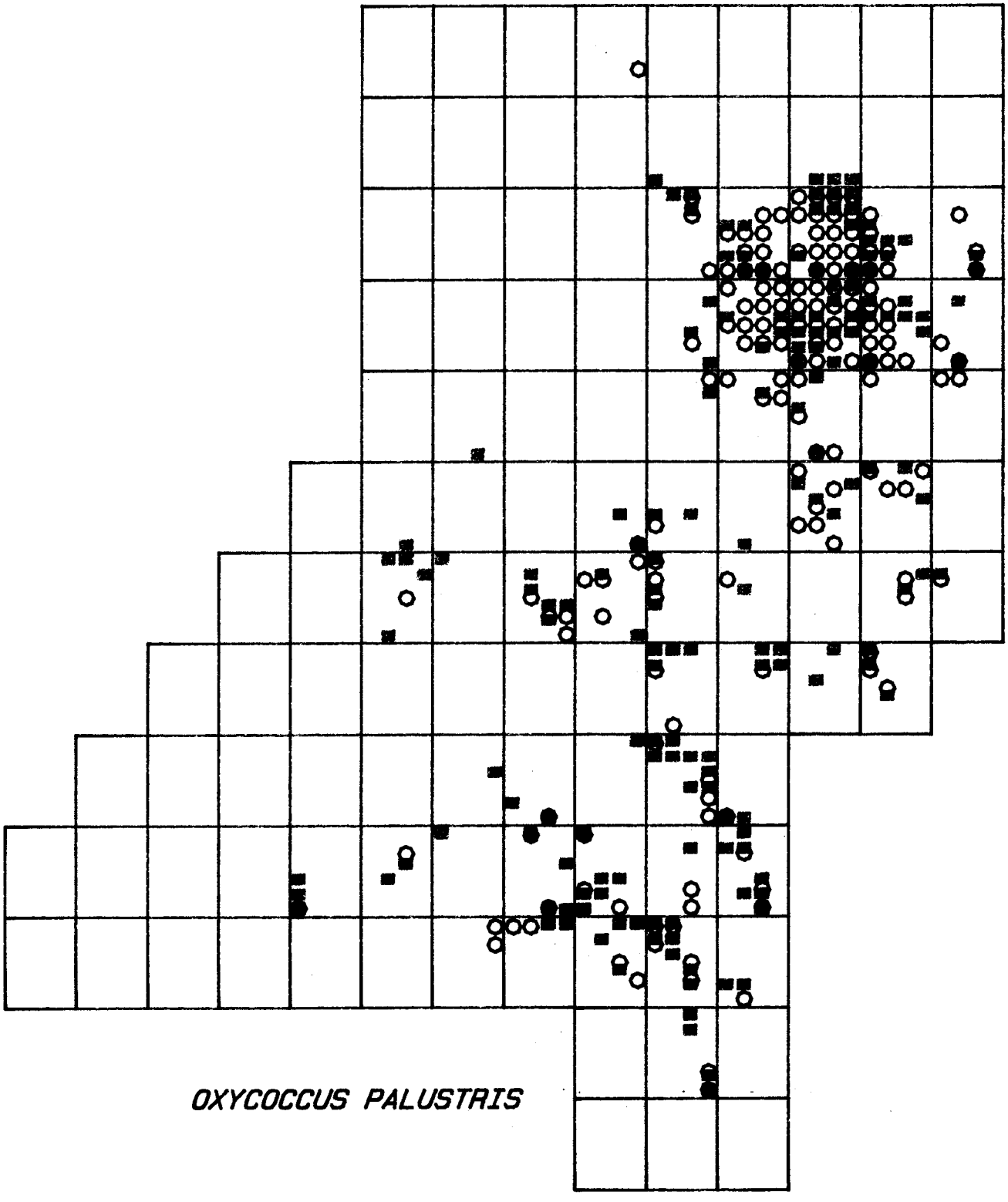


ORNITHOPUS PERPUSILLUS

ORNITHOPUS PERPUSILLUS

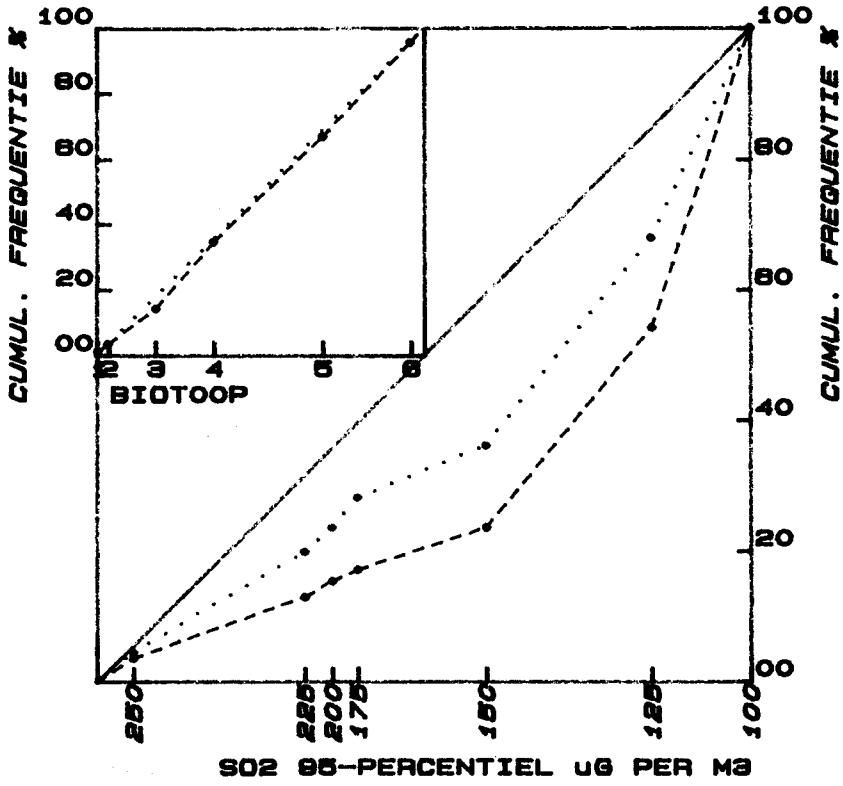


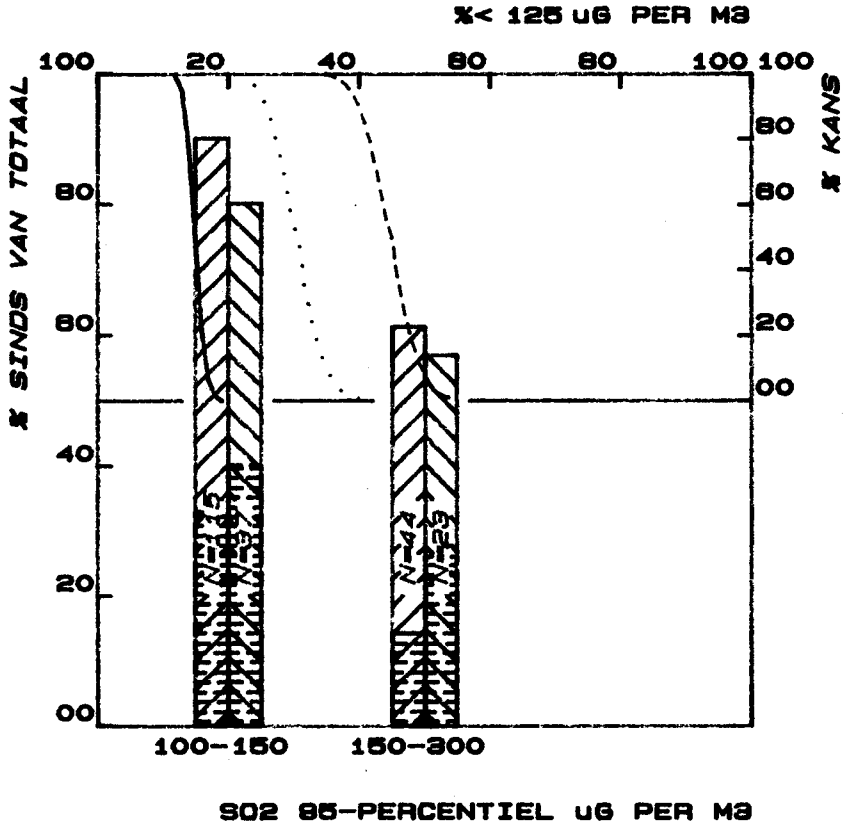


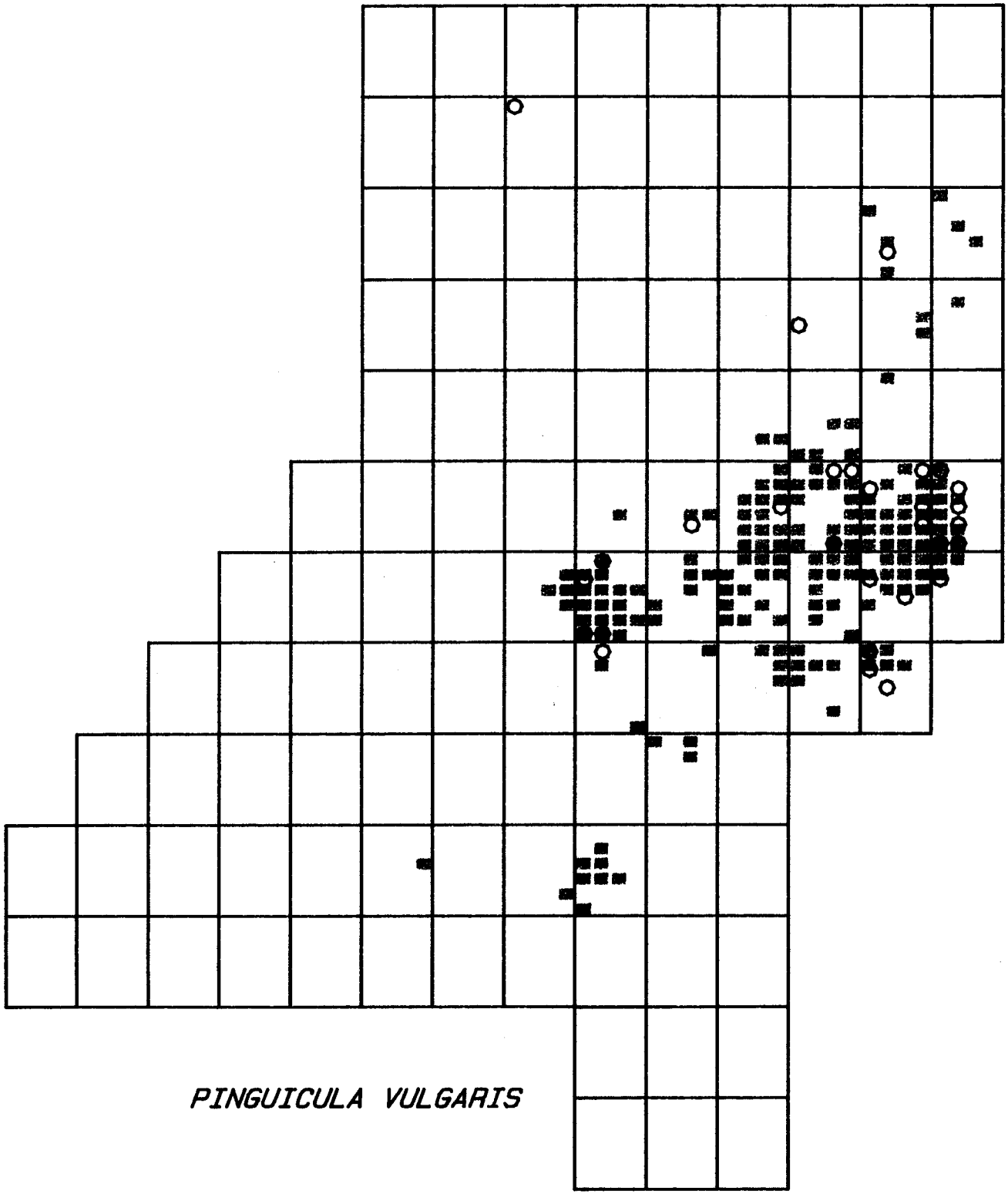


OXYCOCCUS PALUSTRIS

OXYCOCCUS PALUSTRIS

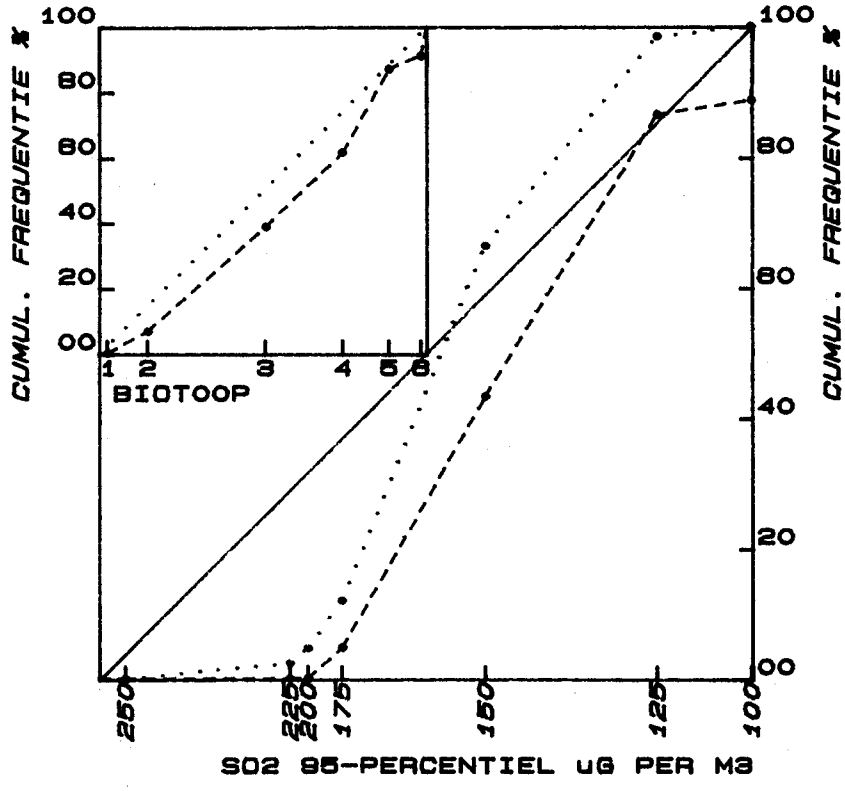


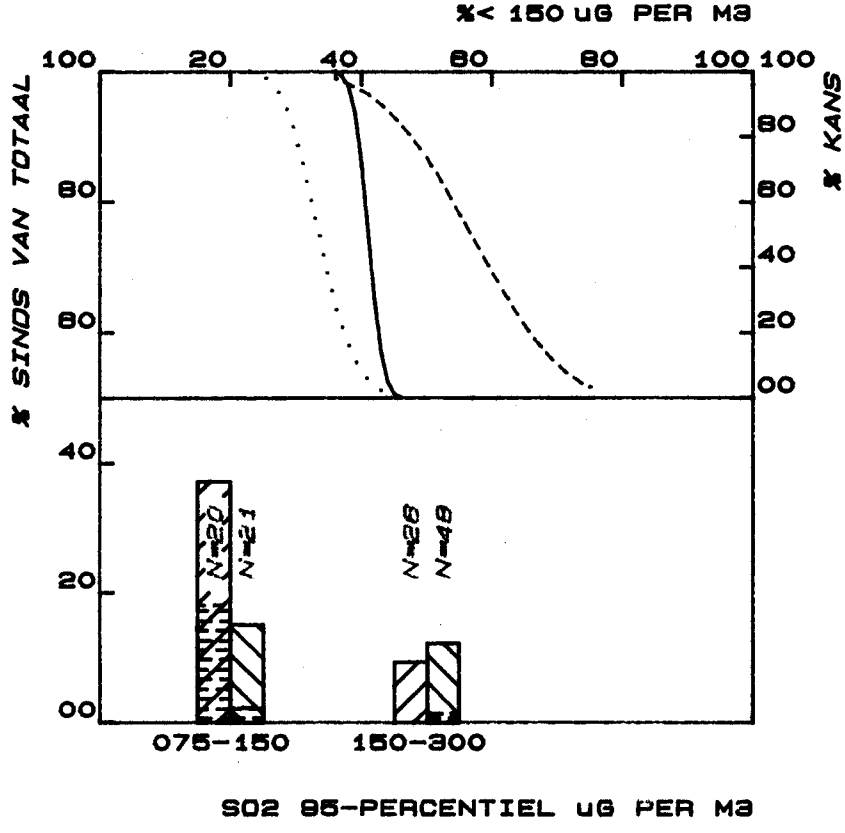


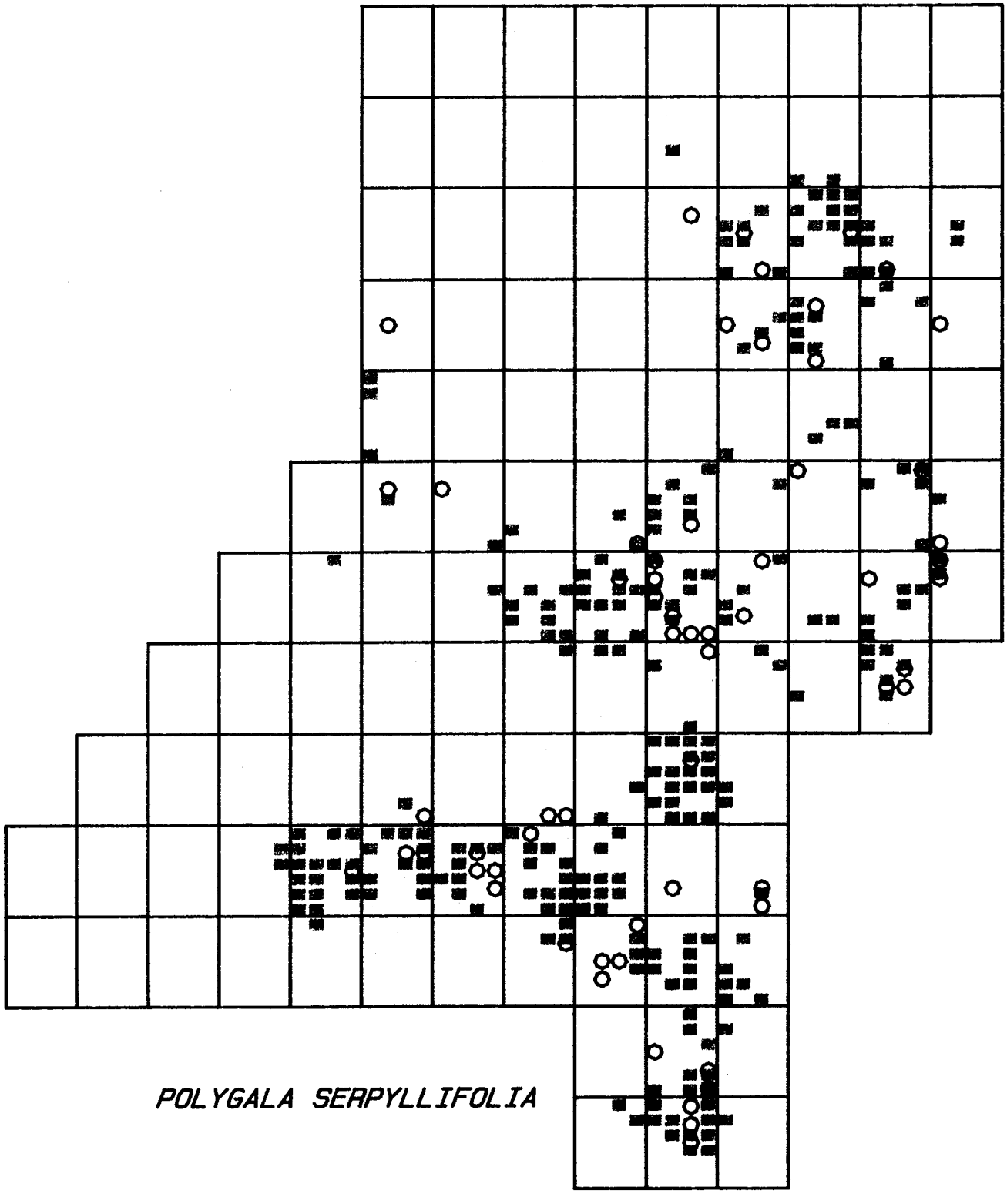


PINGUICULA VULGARIS

PINGUICULA VULGARIS

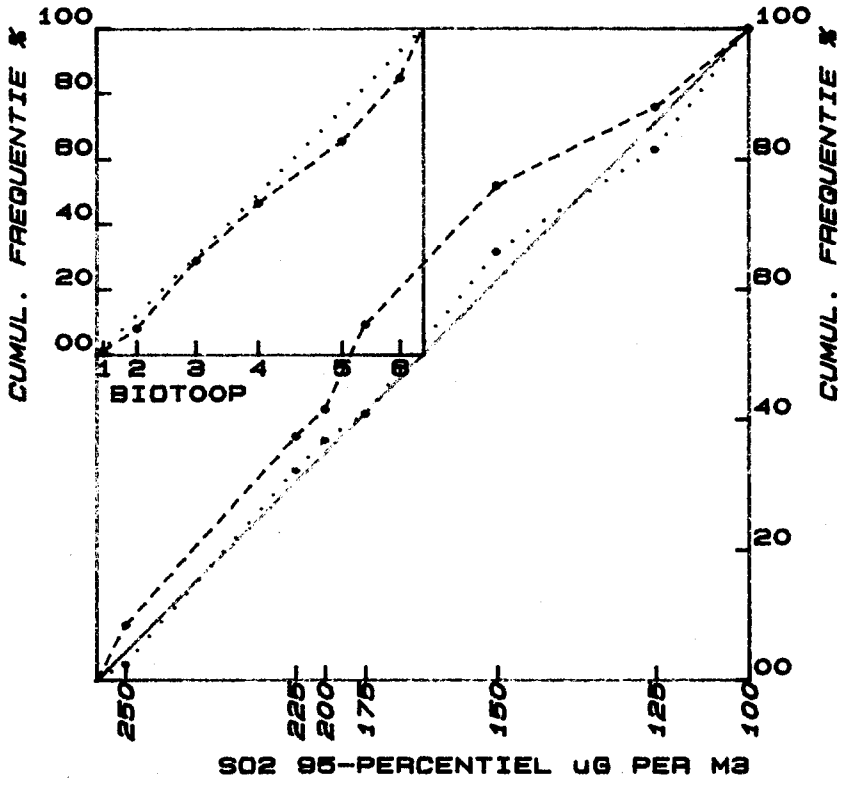


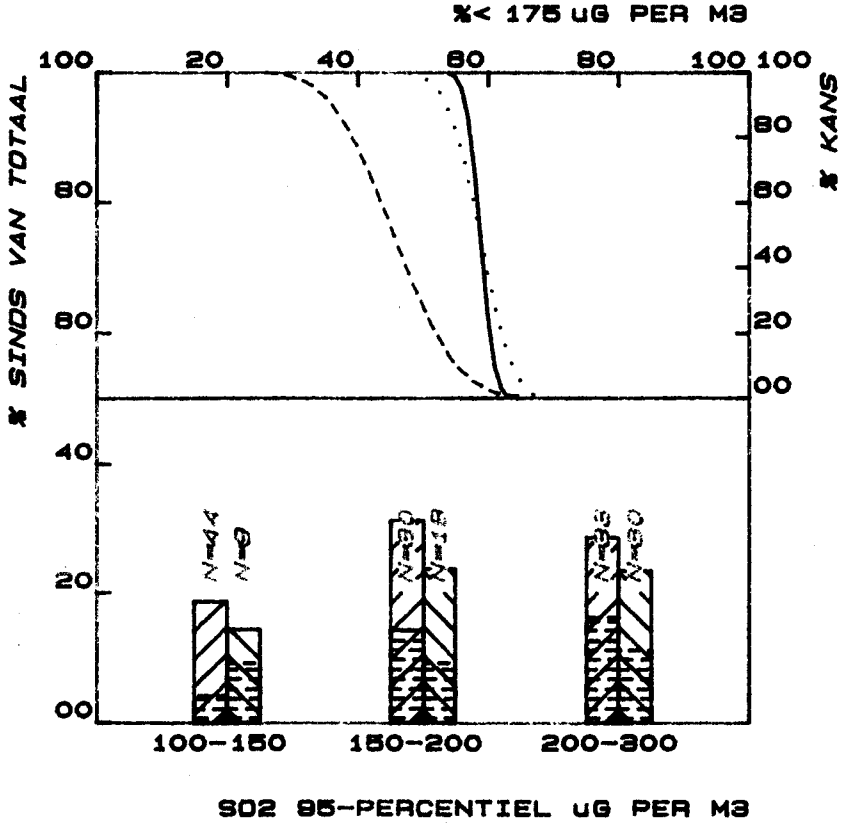


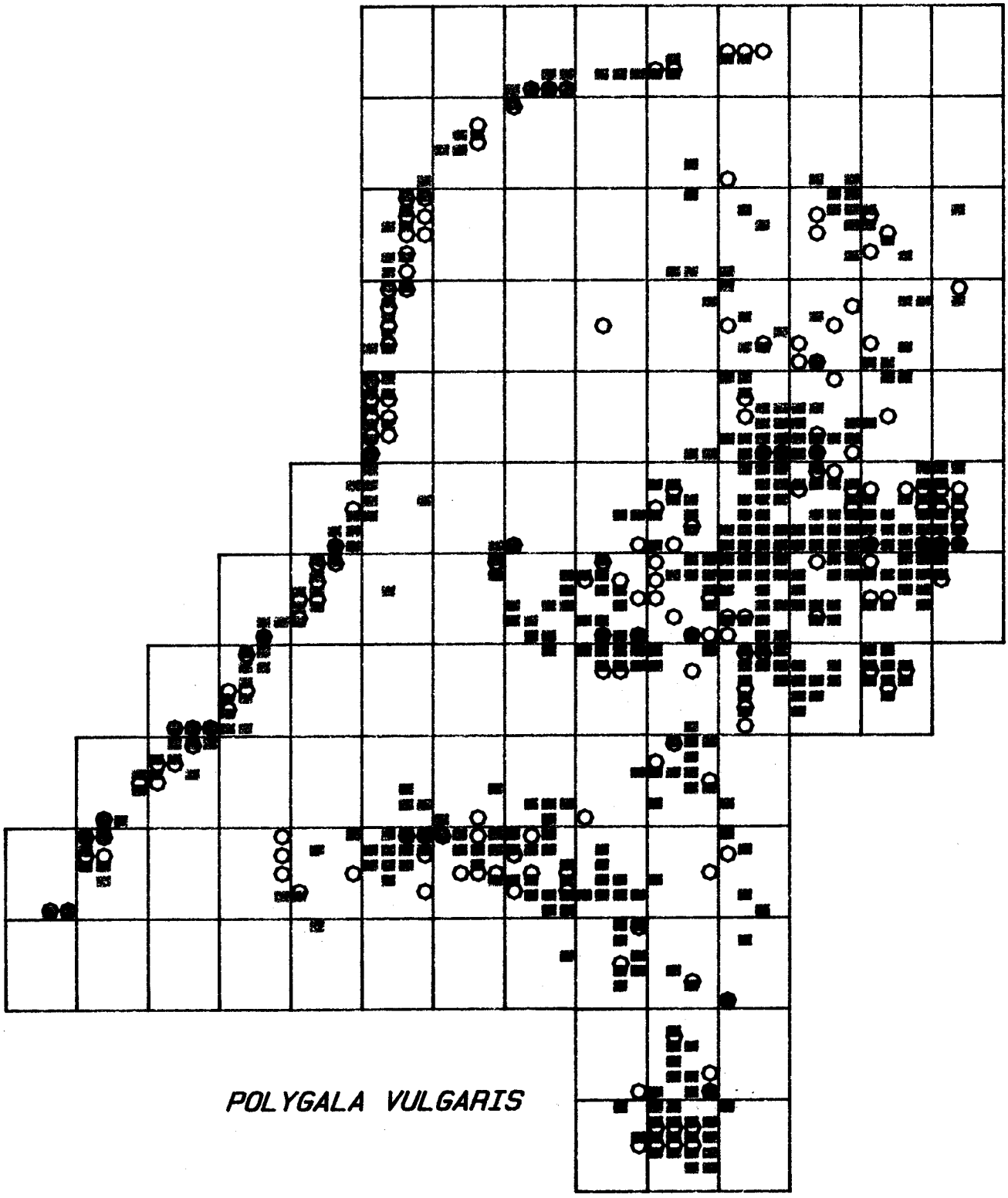


POLYGALA SERPYLLIFOLIA

POLYGALA SERPYLLIFOLIA

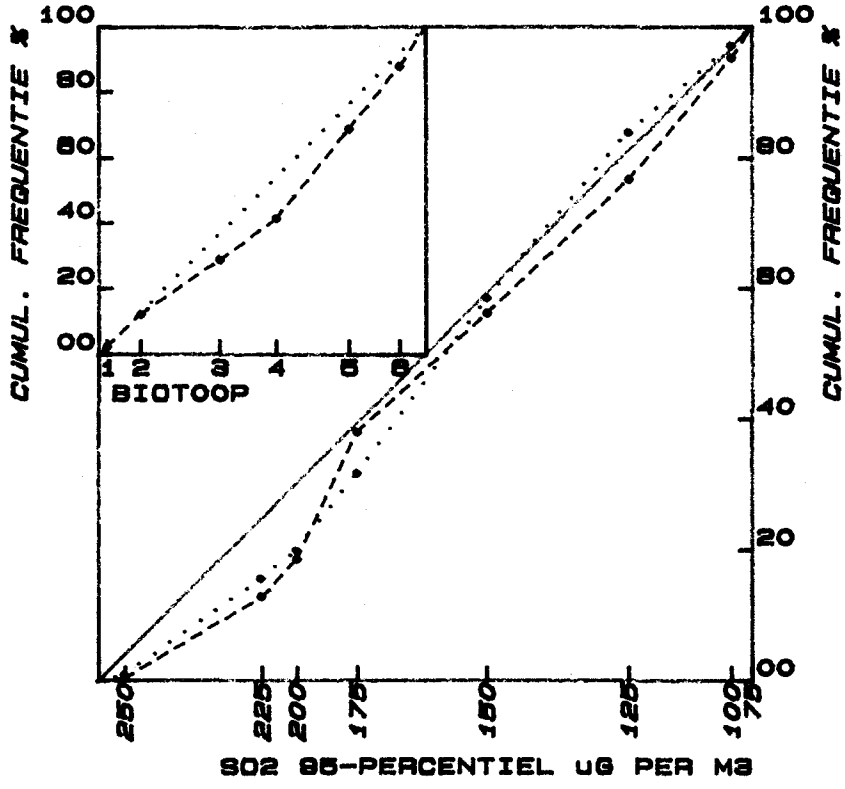


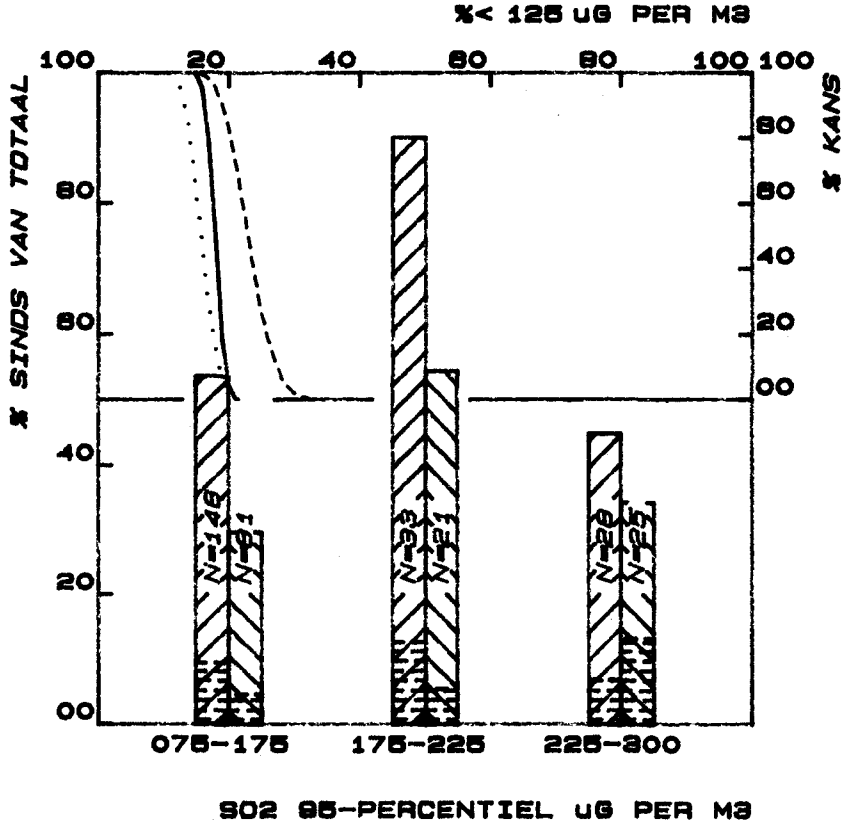


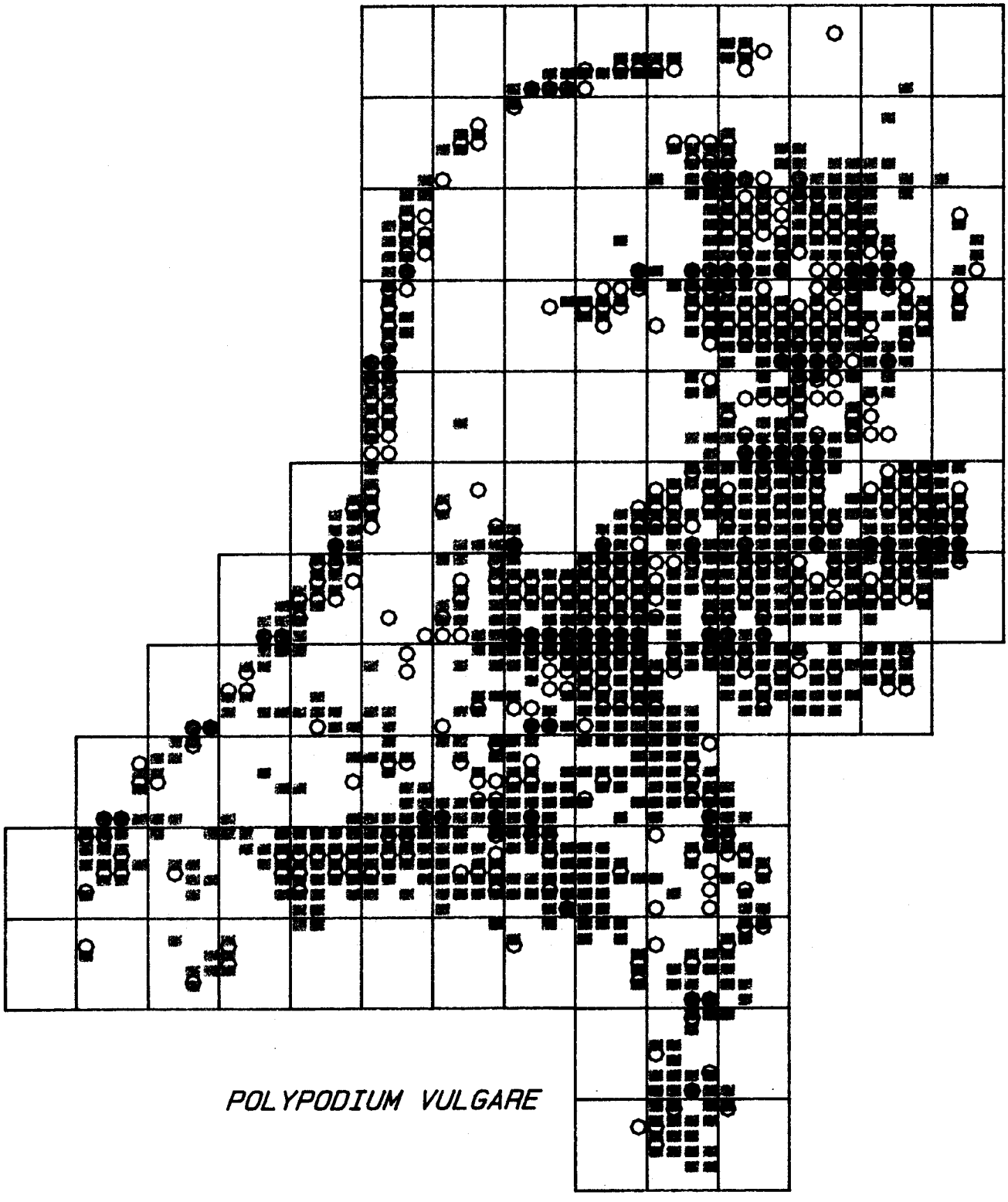


POLYGALA VULGARIS

POLYGALA VULGARIS

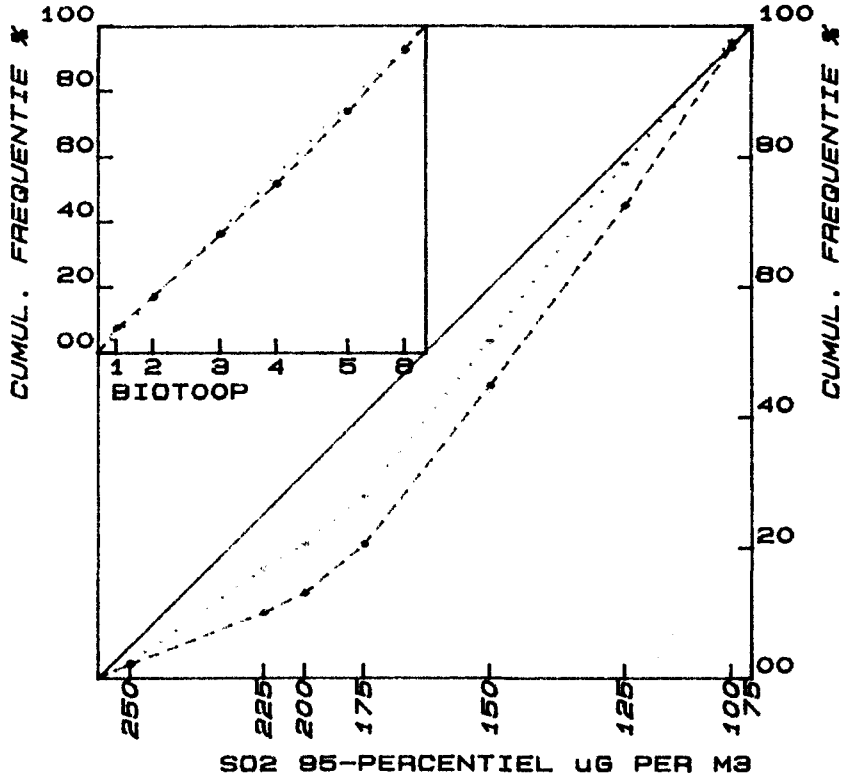


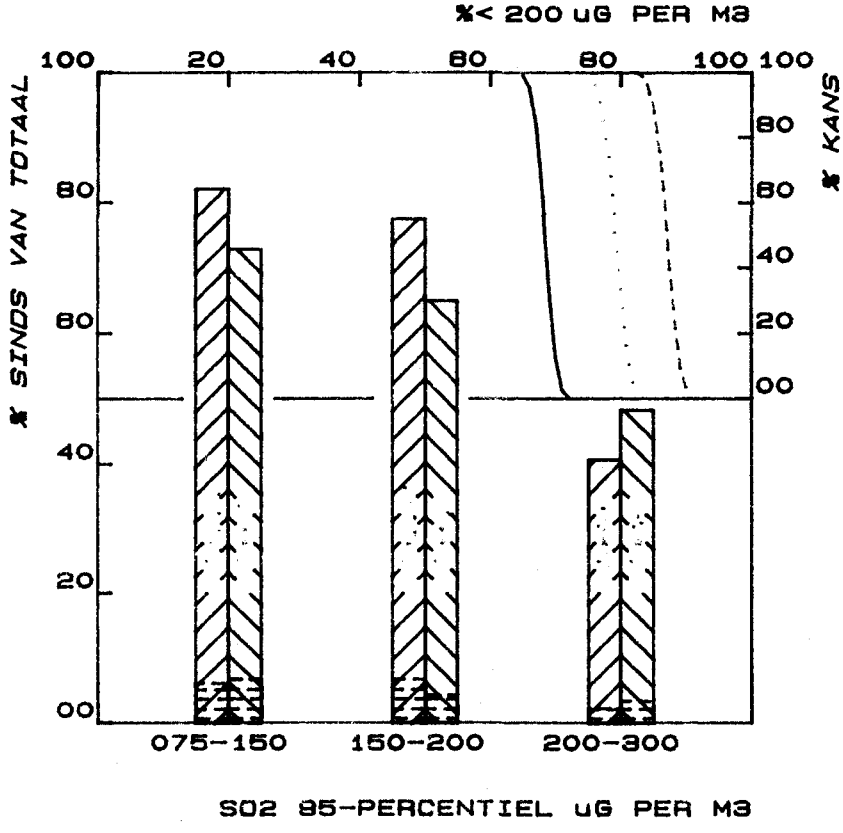


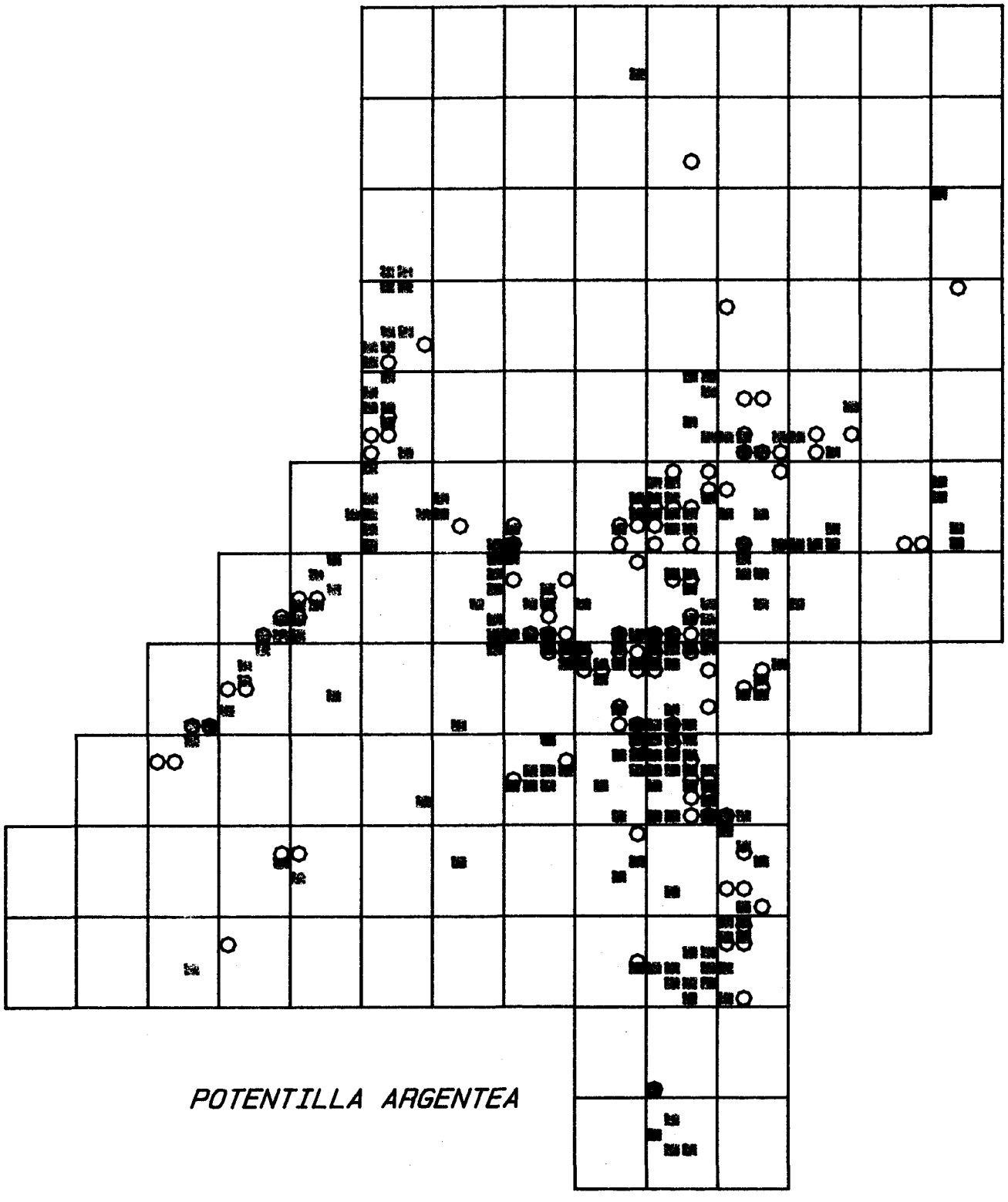


POLYPODIUM VULGARE

POLYPODIUM VULGARE

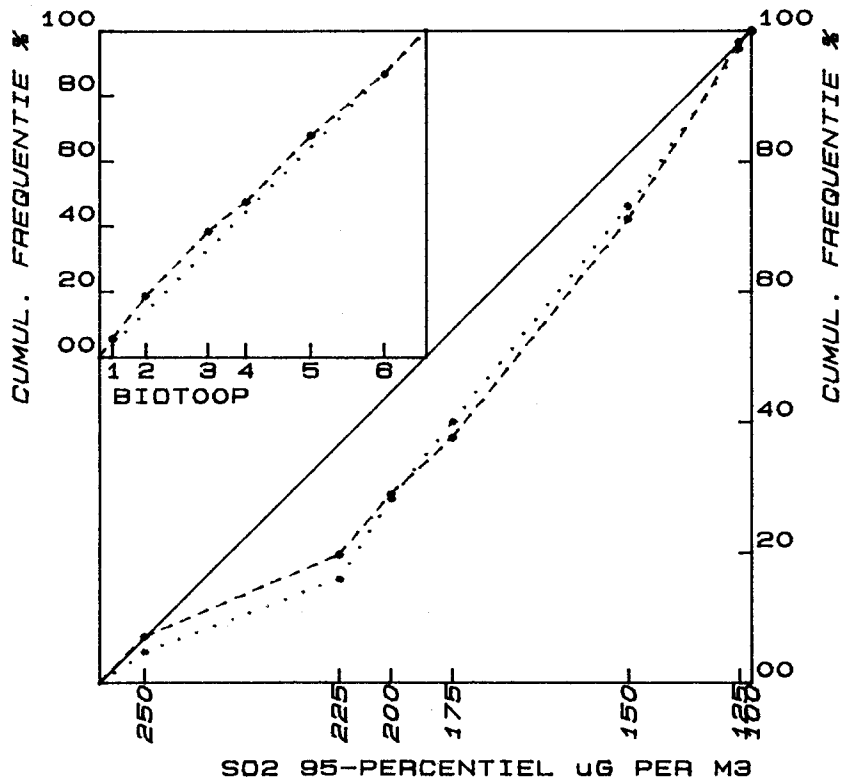


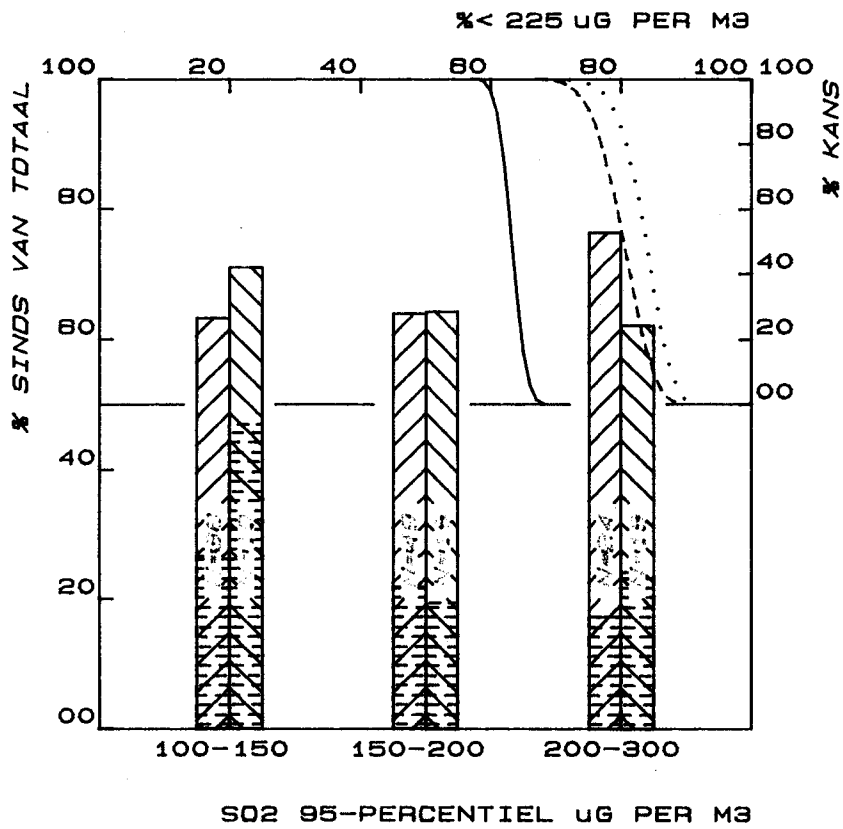


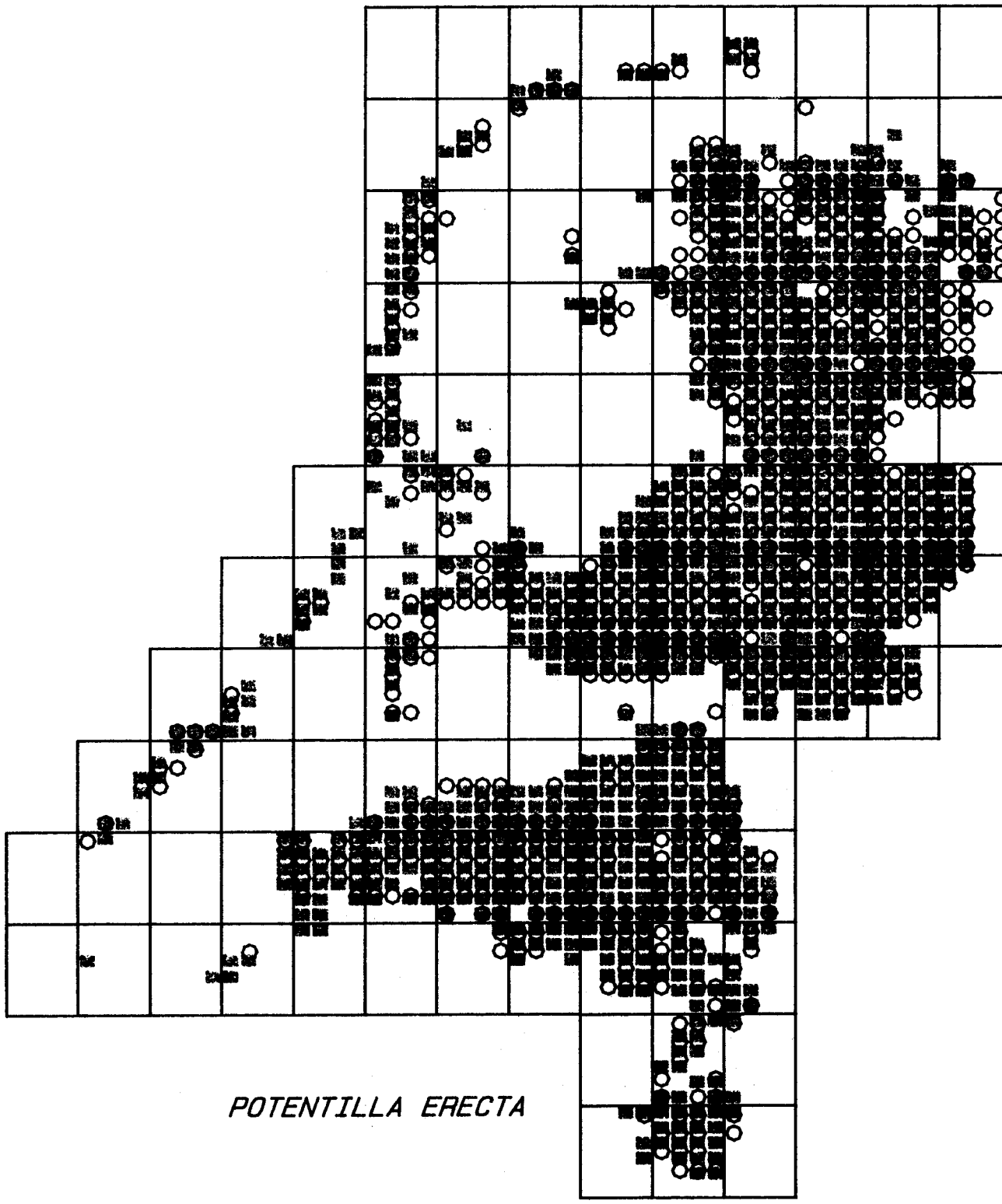


POTENTILLA ARGENTEA

POTENTILLA ARGENTEA

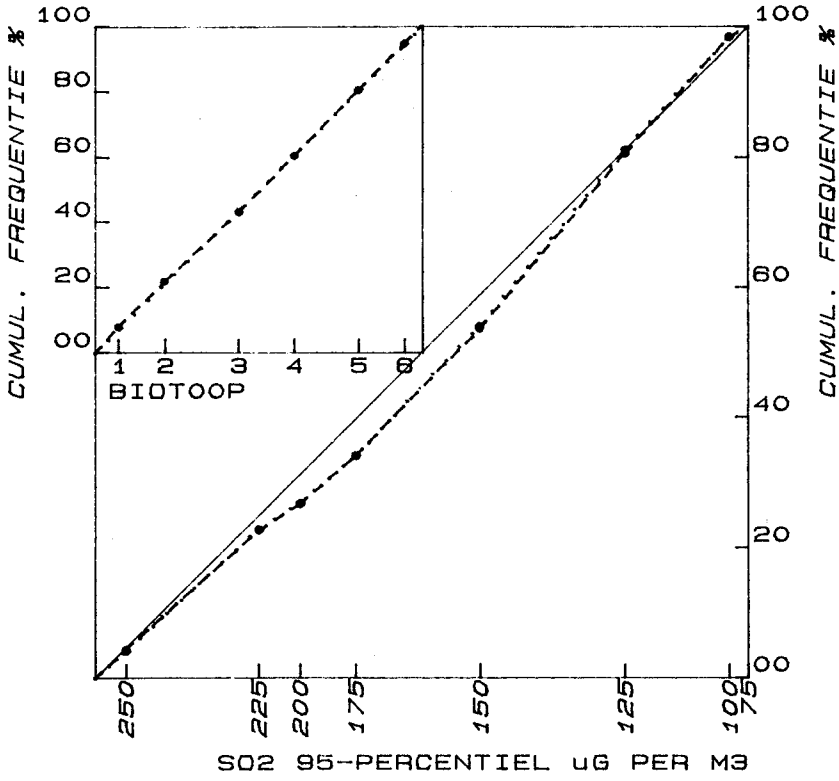


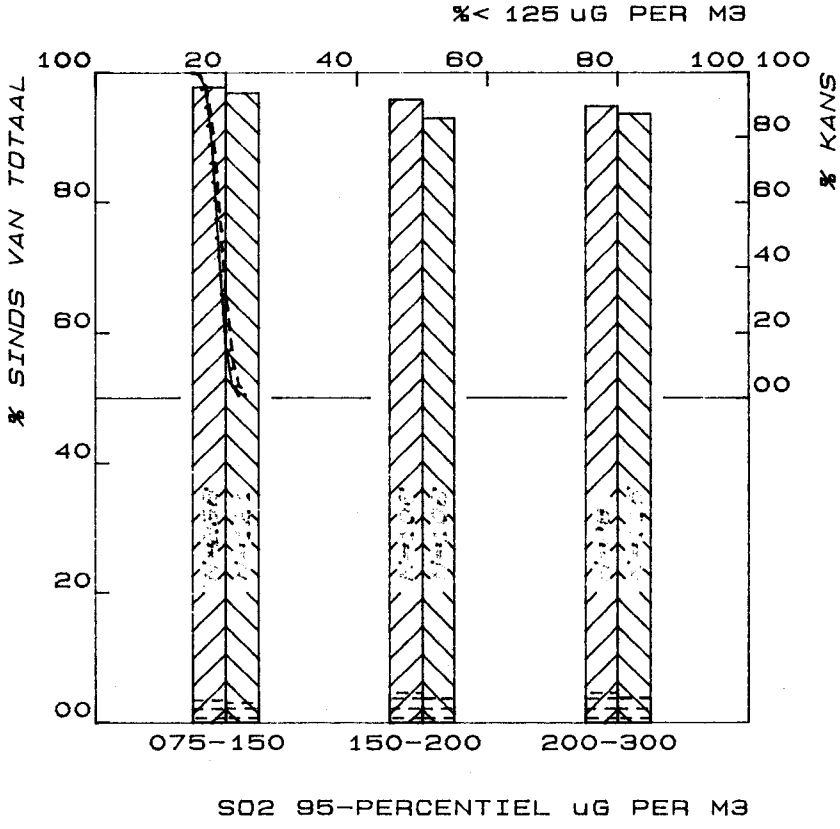


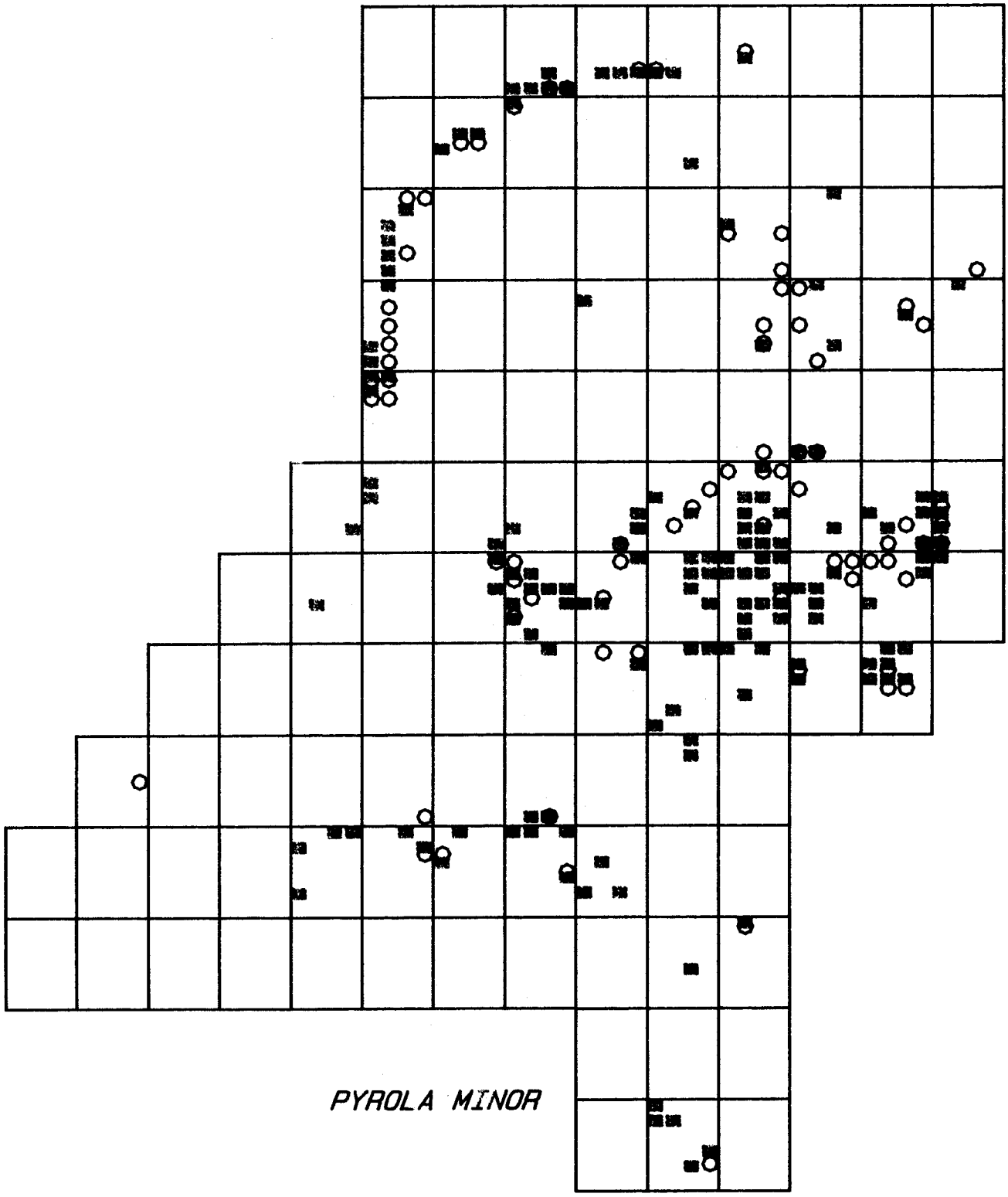


POTENTILLA ERECTA

POTENTILLA ERECTA

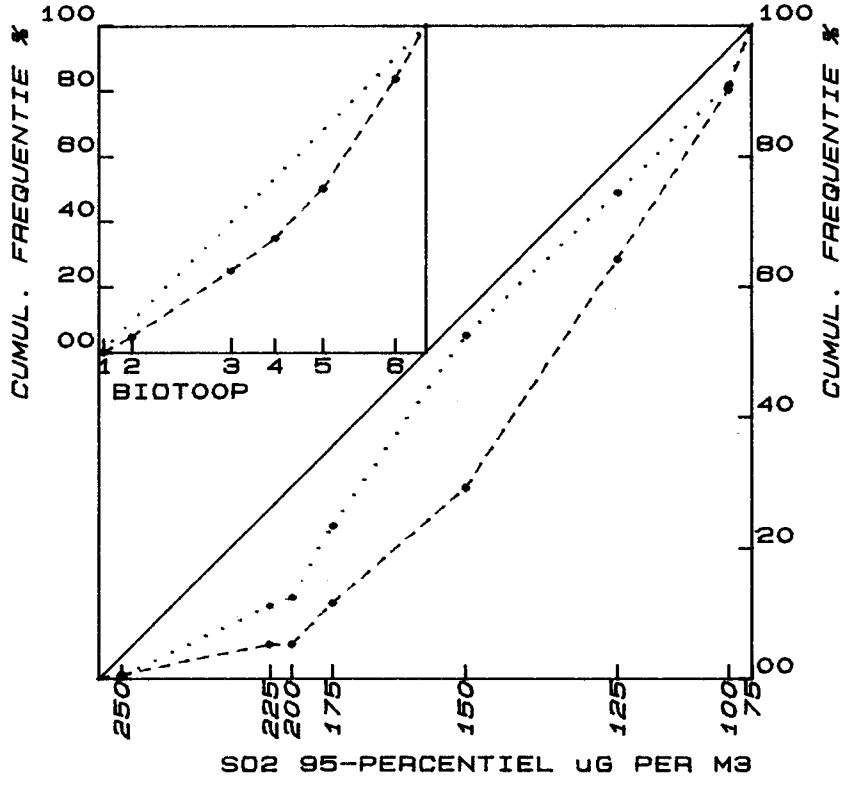


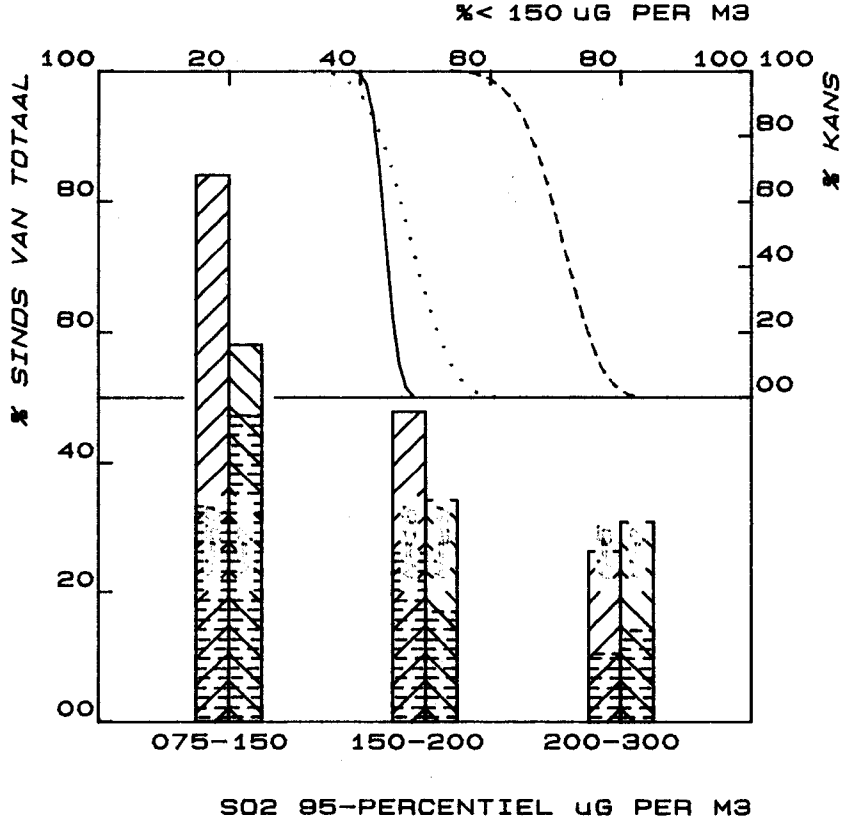


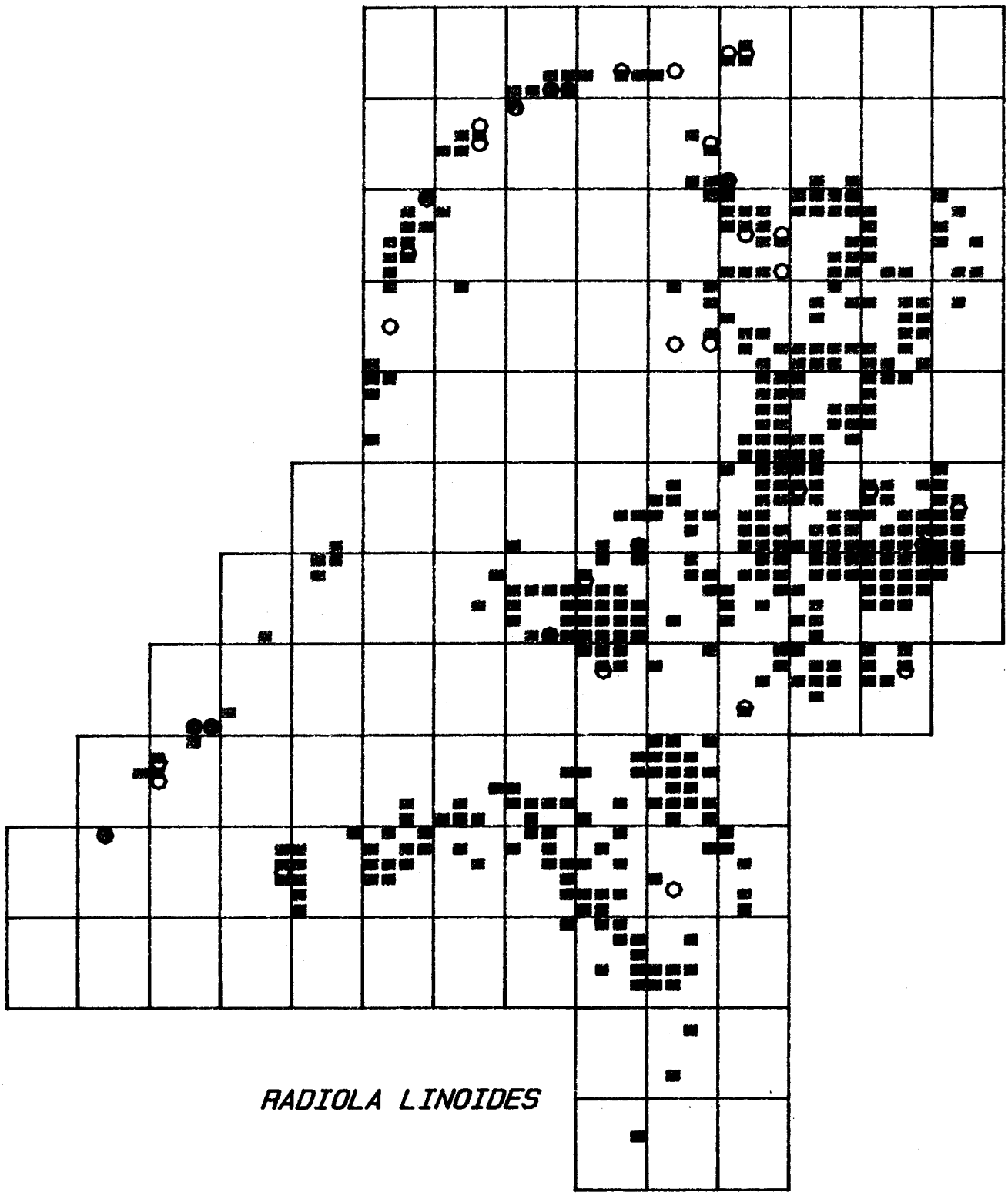


PYROLA MINOR

PYROLA MINOR

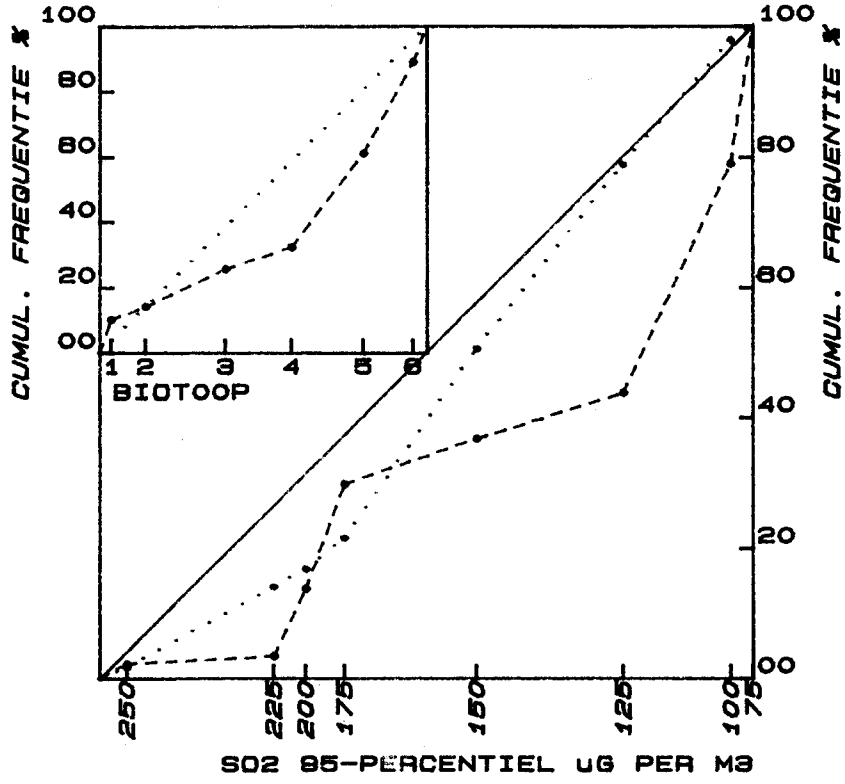


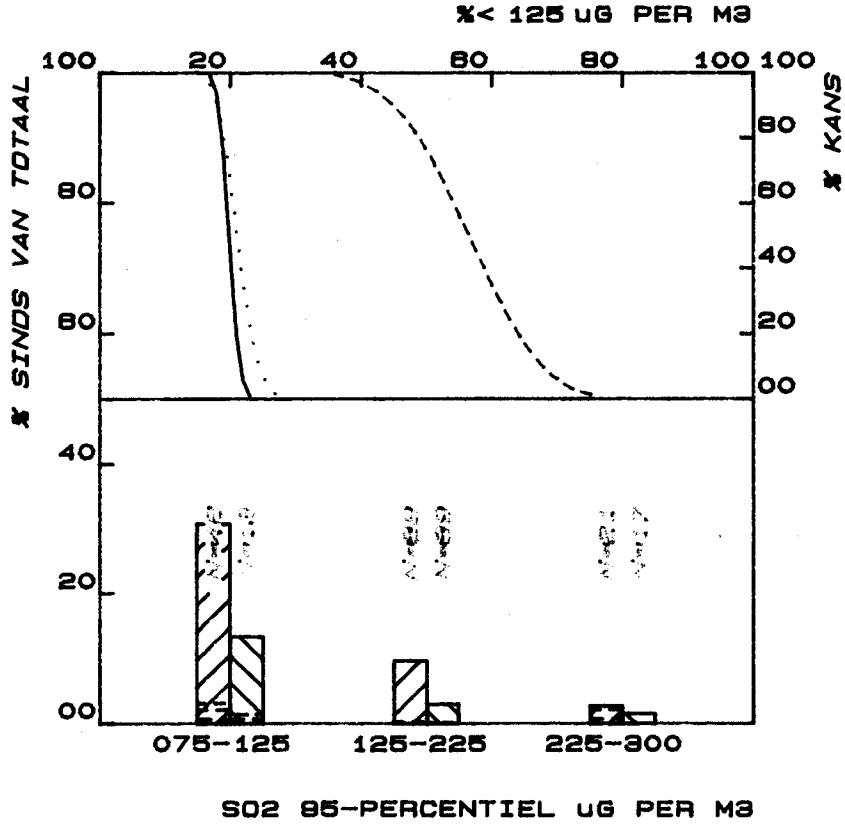


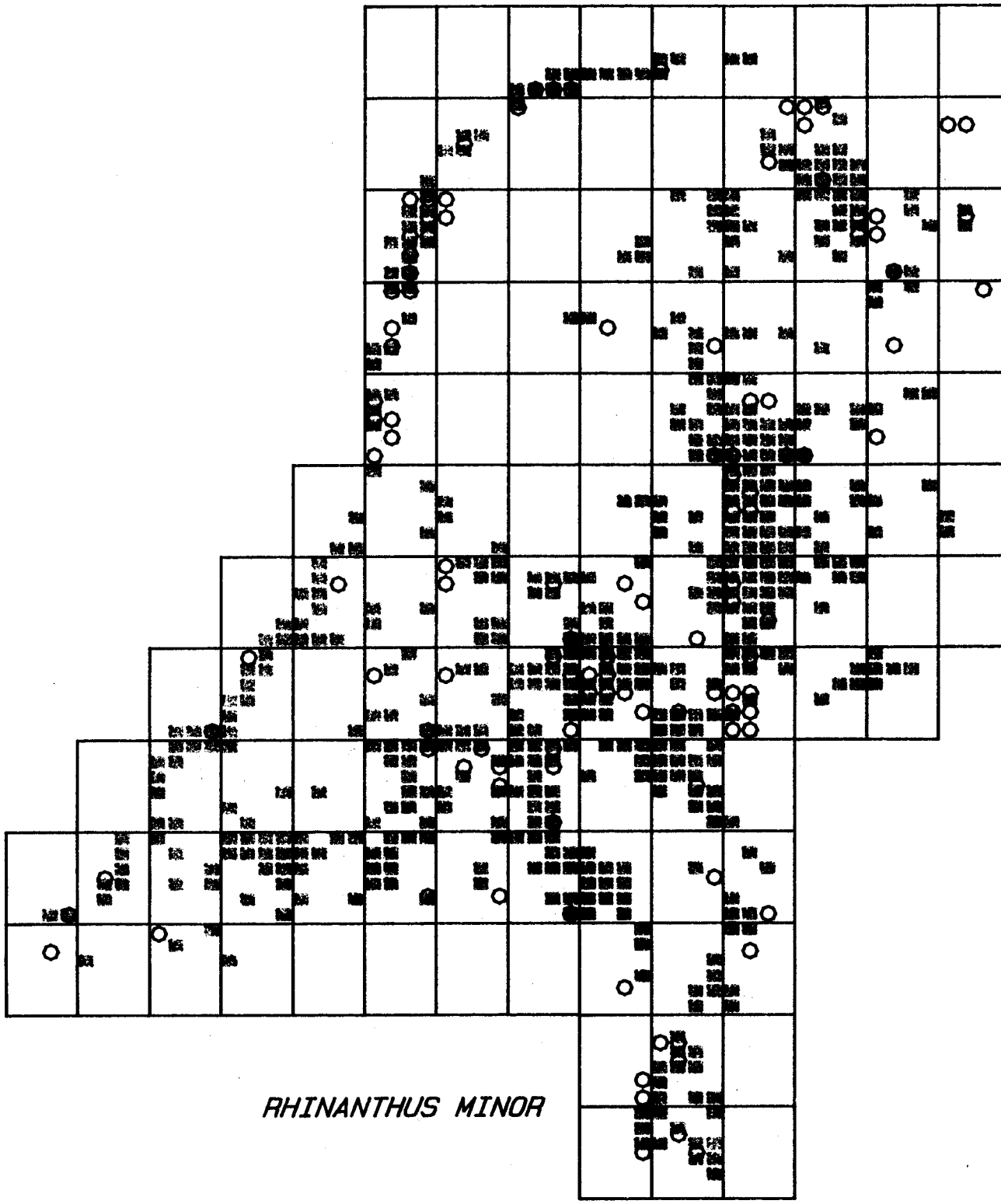


RADIOLA LINOIDES

RADIOLA LINOIDES

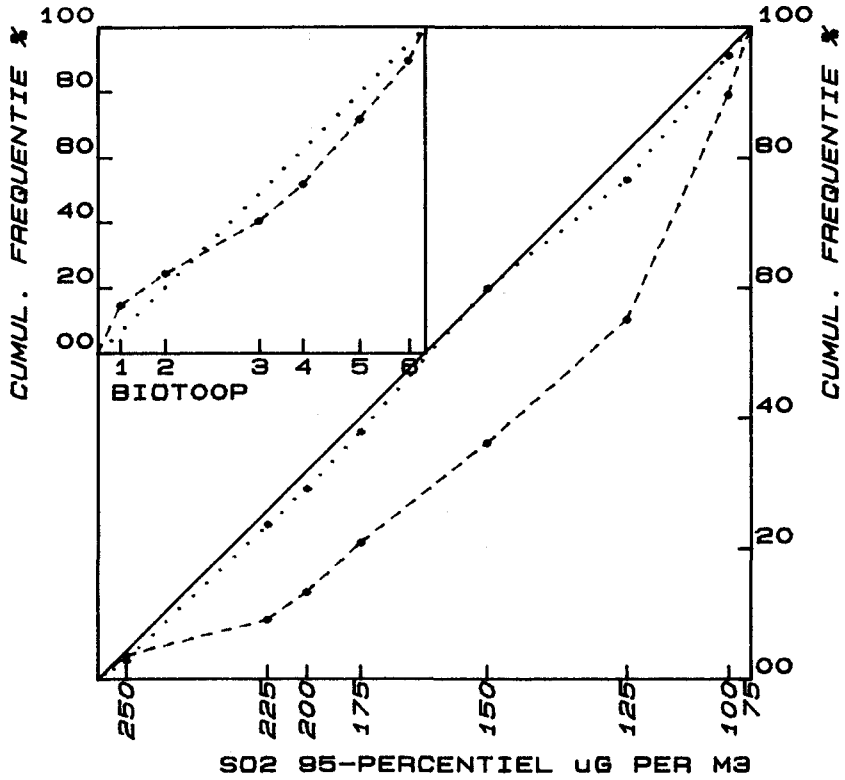


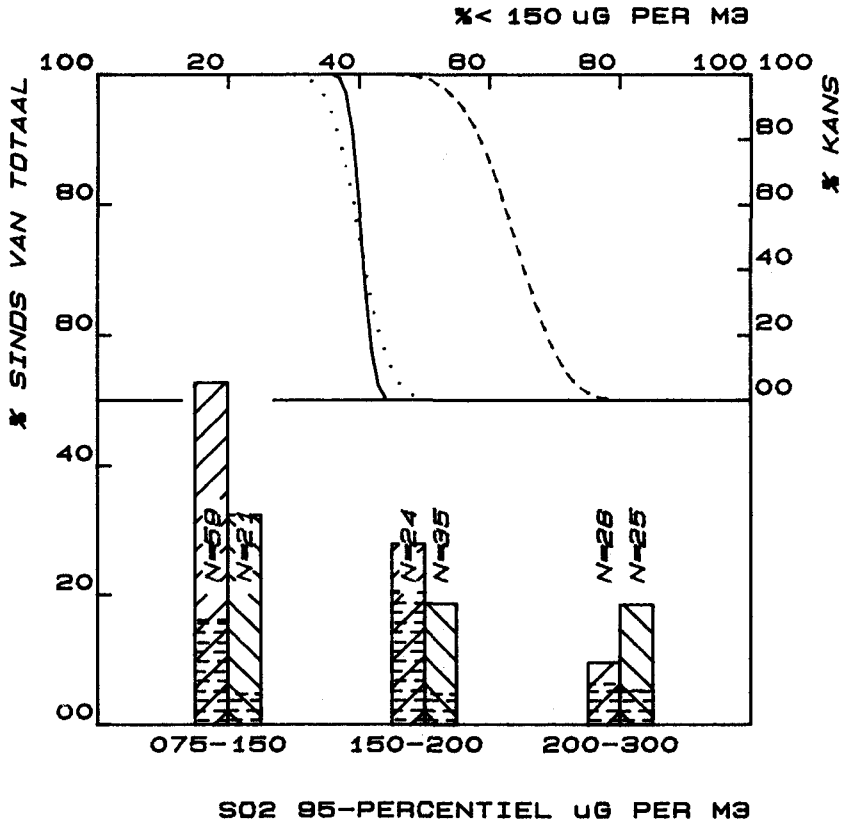


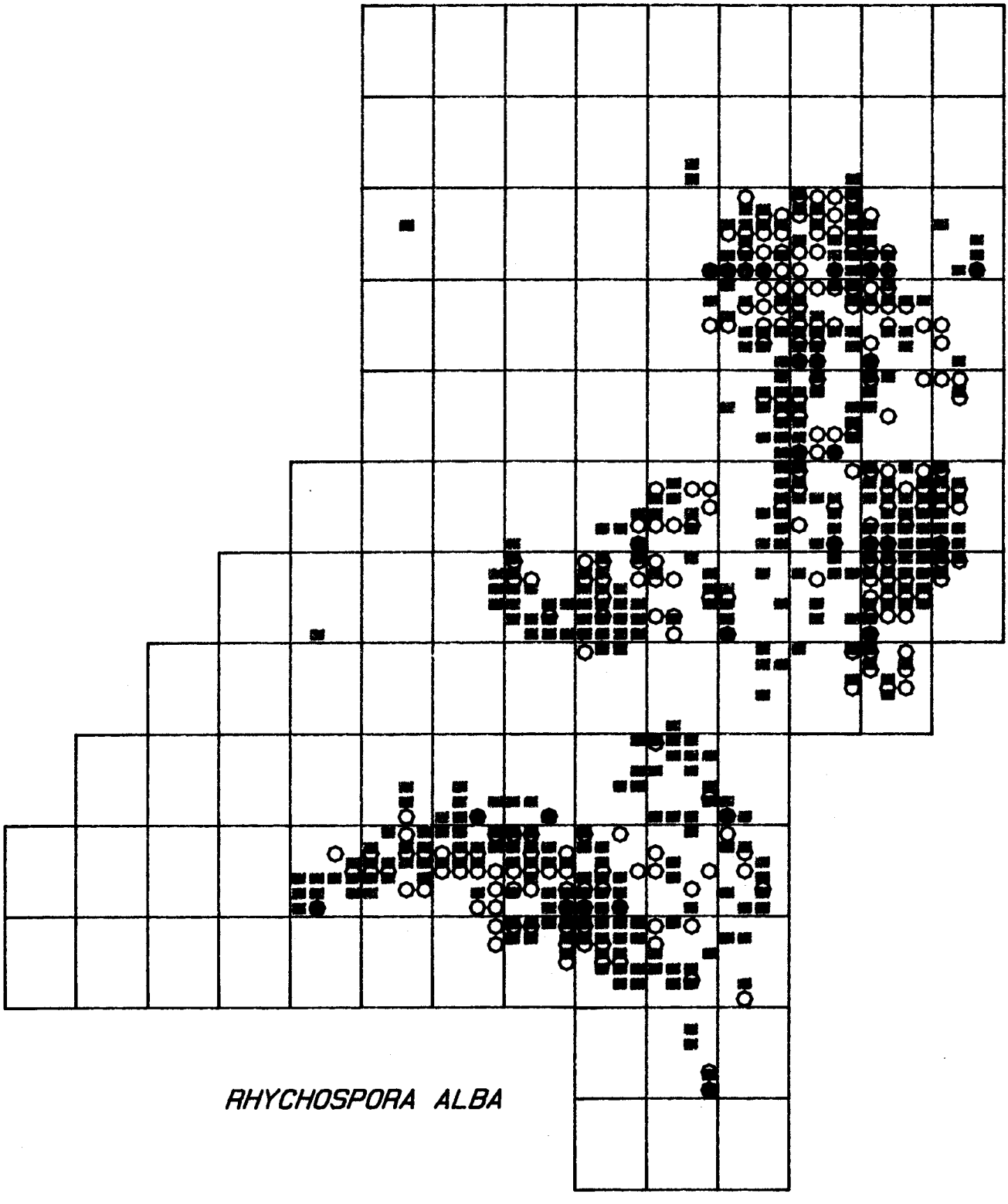


RHINANTHUS MINOR

RHINANTHUS MINOR

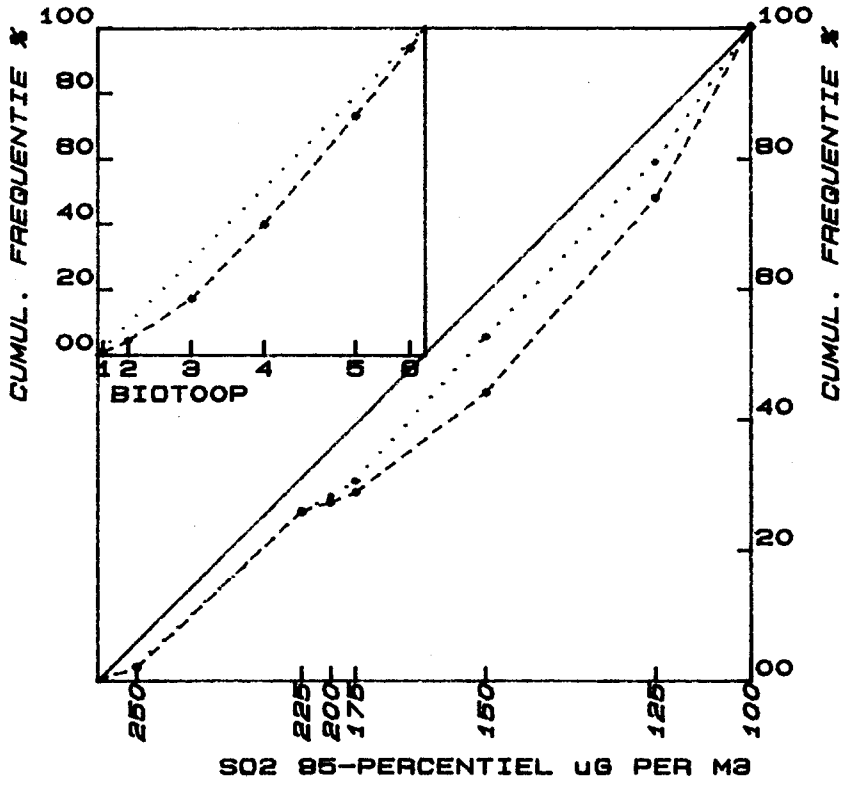


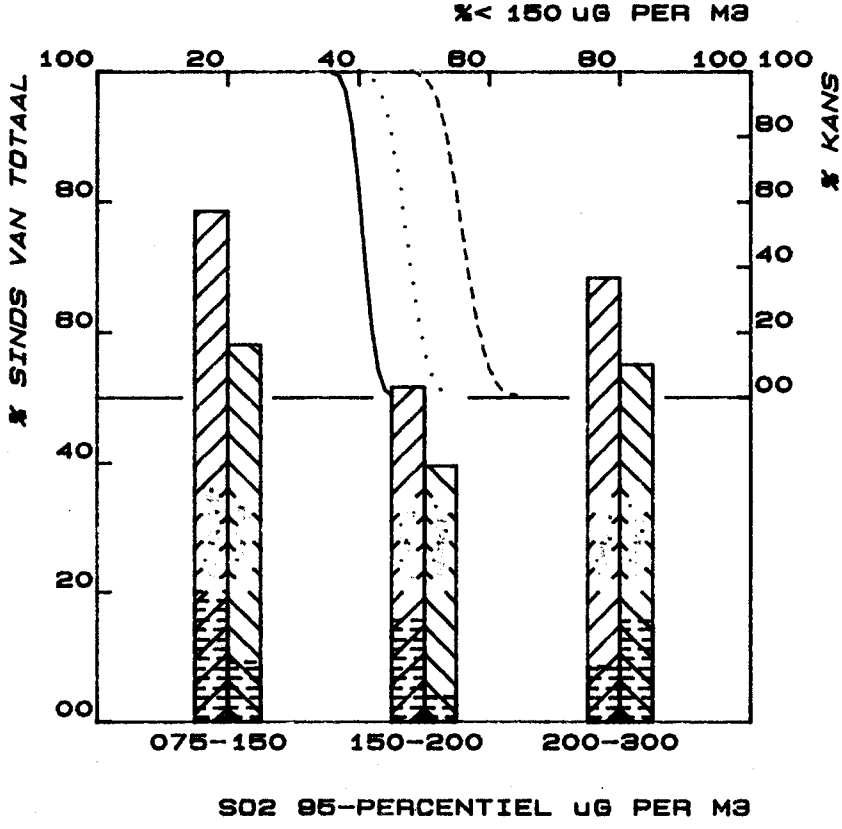


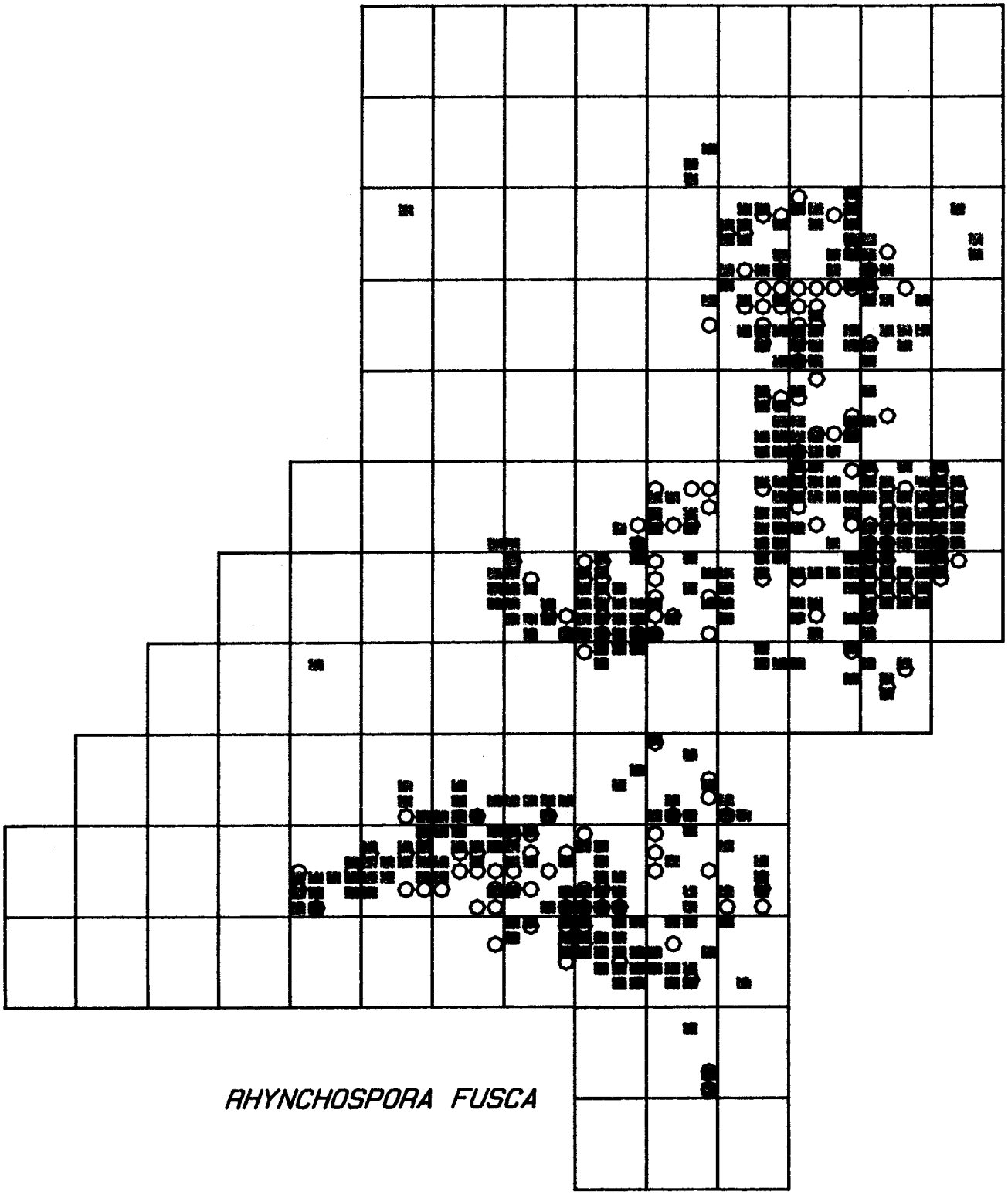


RHYCHOSPORA ALBA

RHYCHOSPORA ALBA

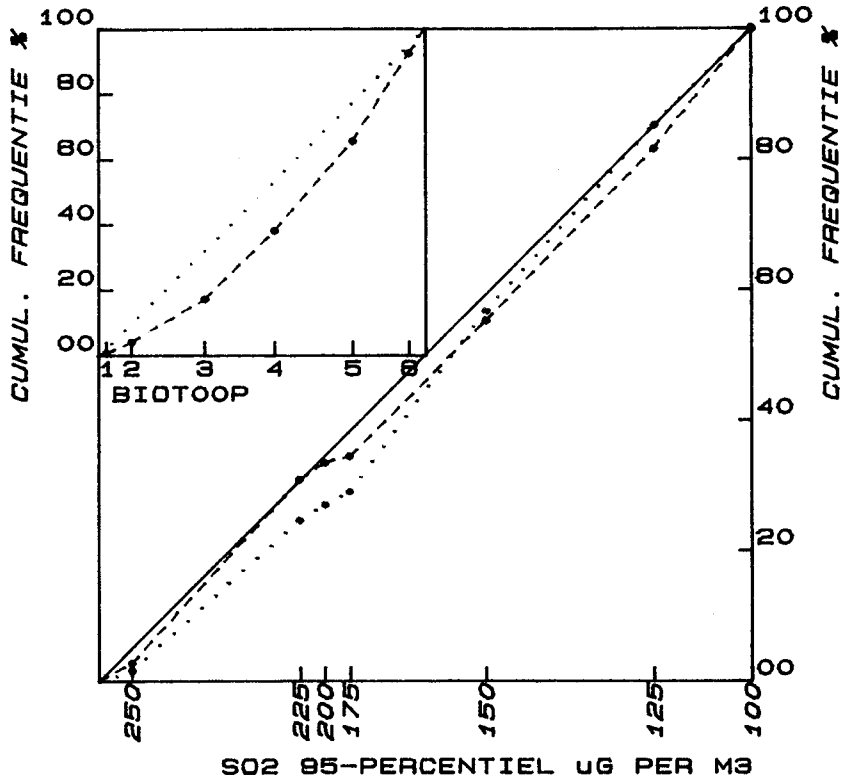


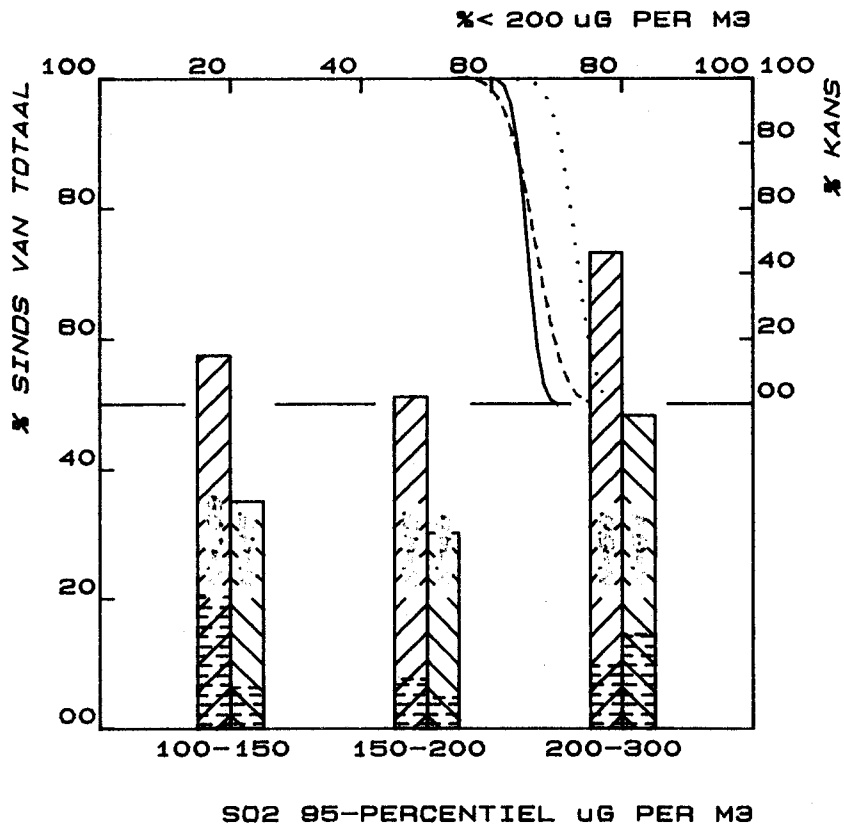


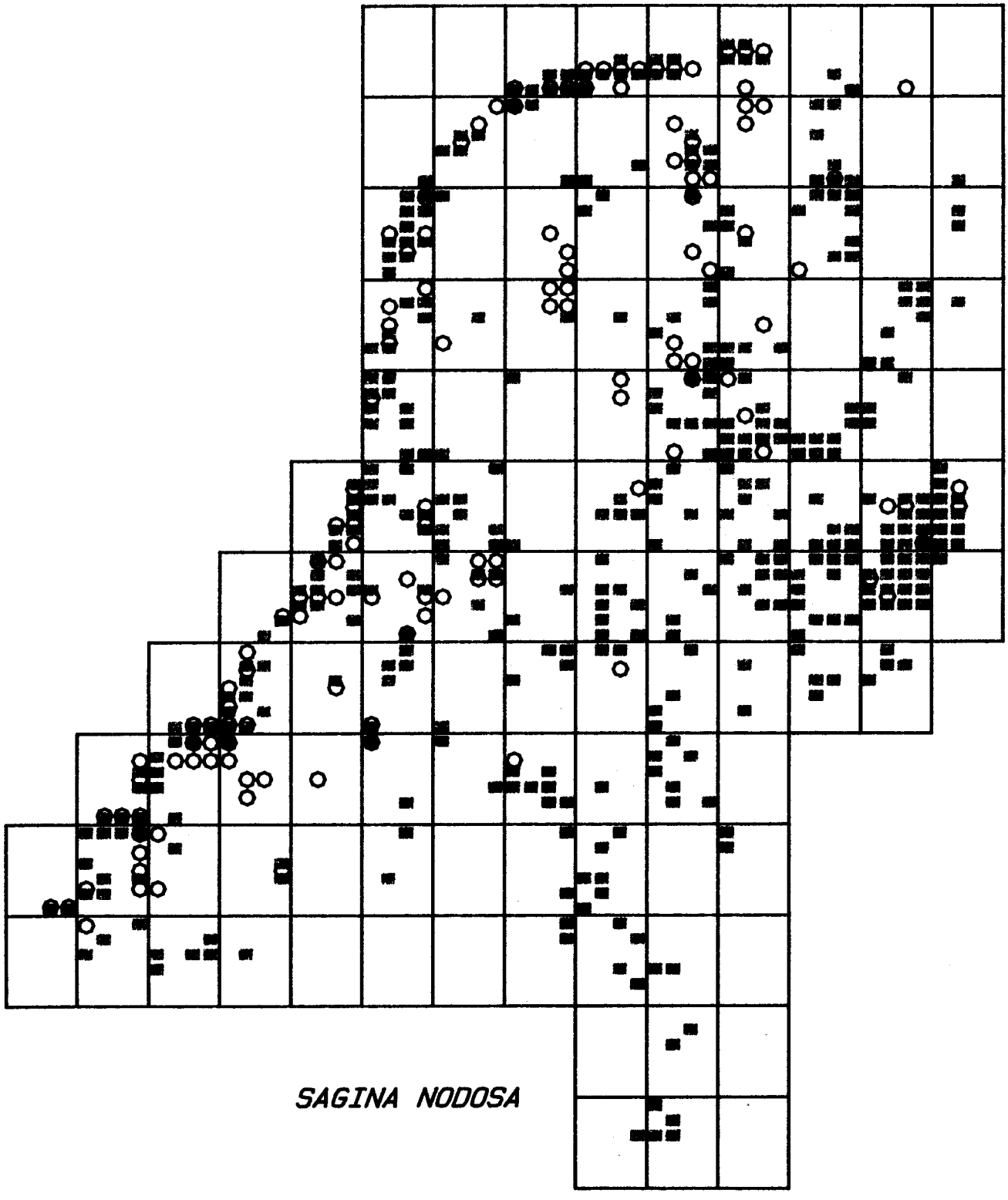


RHYNCHOSPORA FUSCA

RHYNCHOSPORA FUSCA

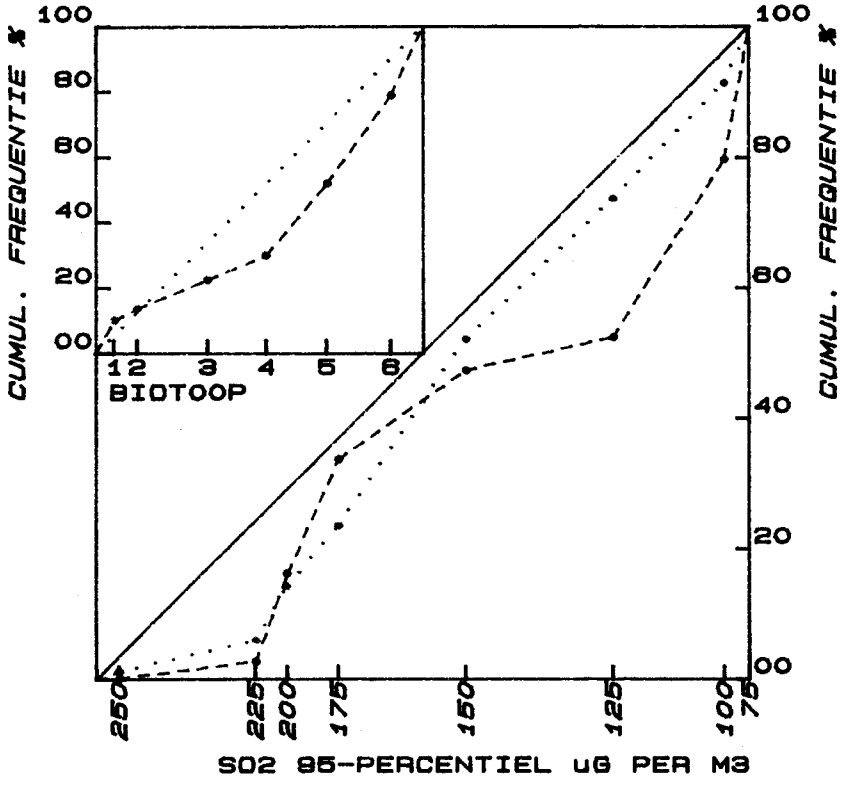


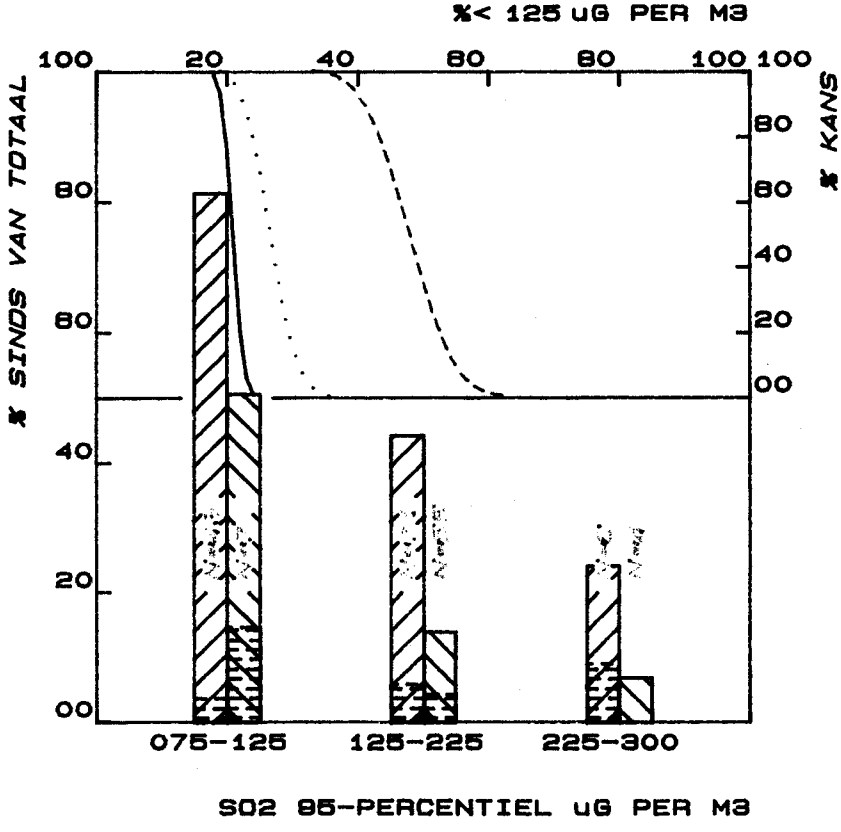


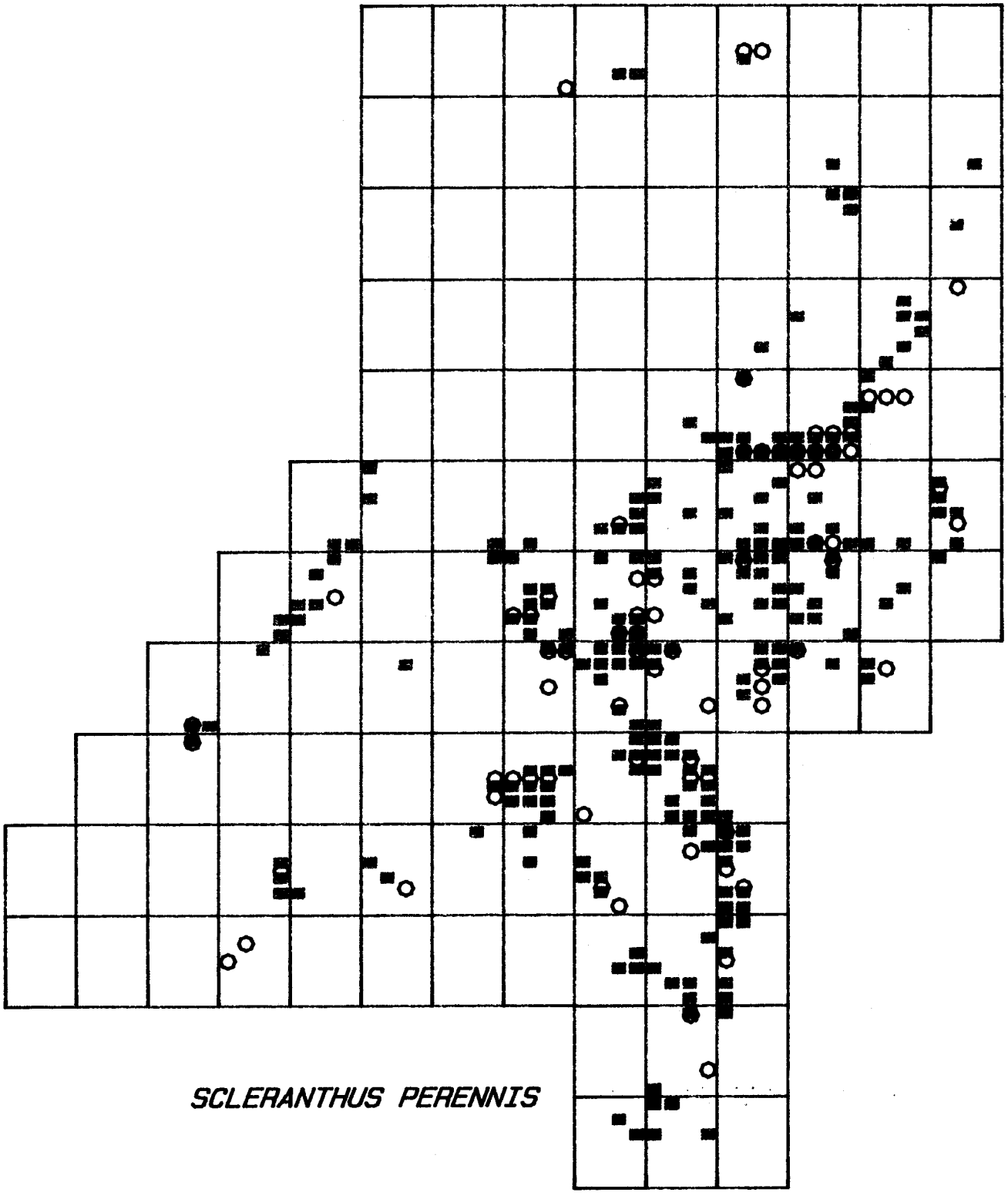


SAGINA NODOSA

SAGINA NODOSA

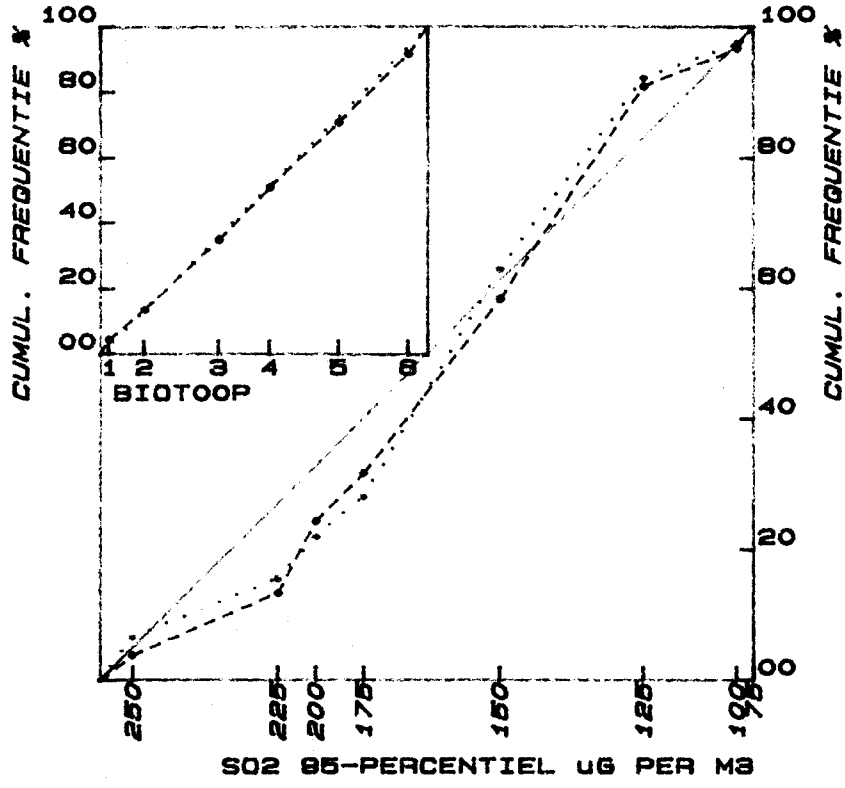


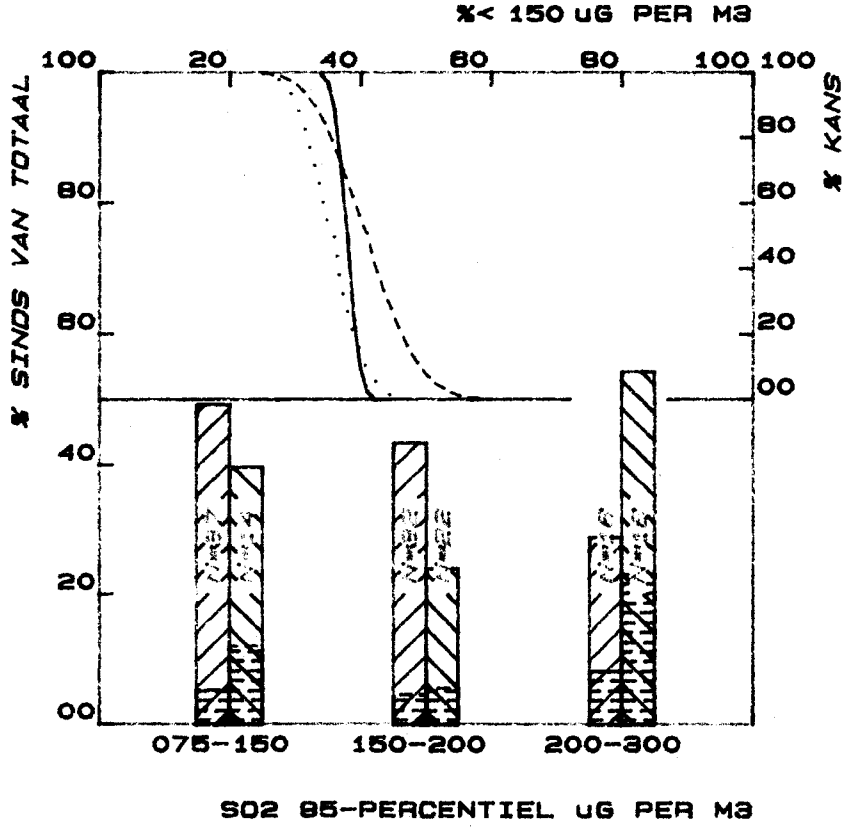


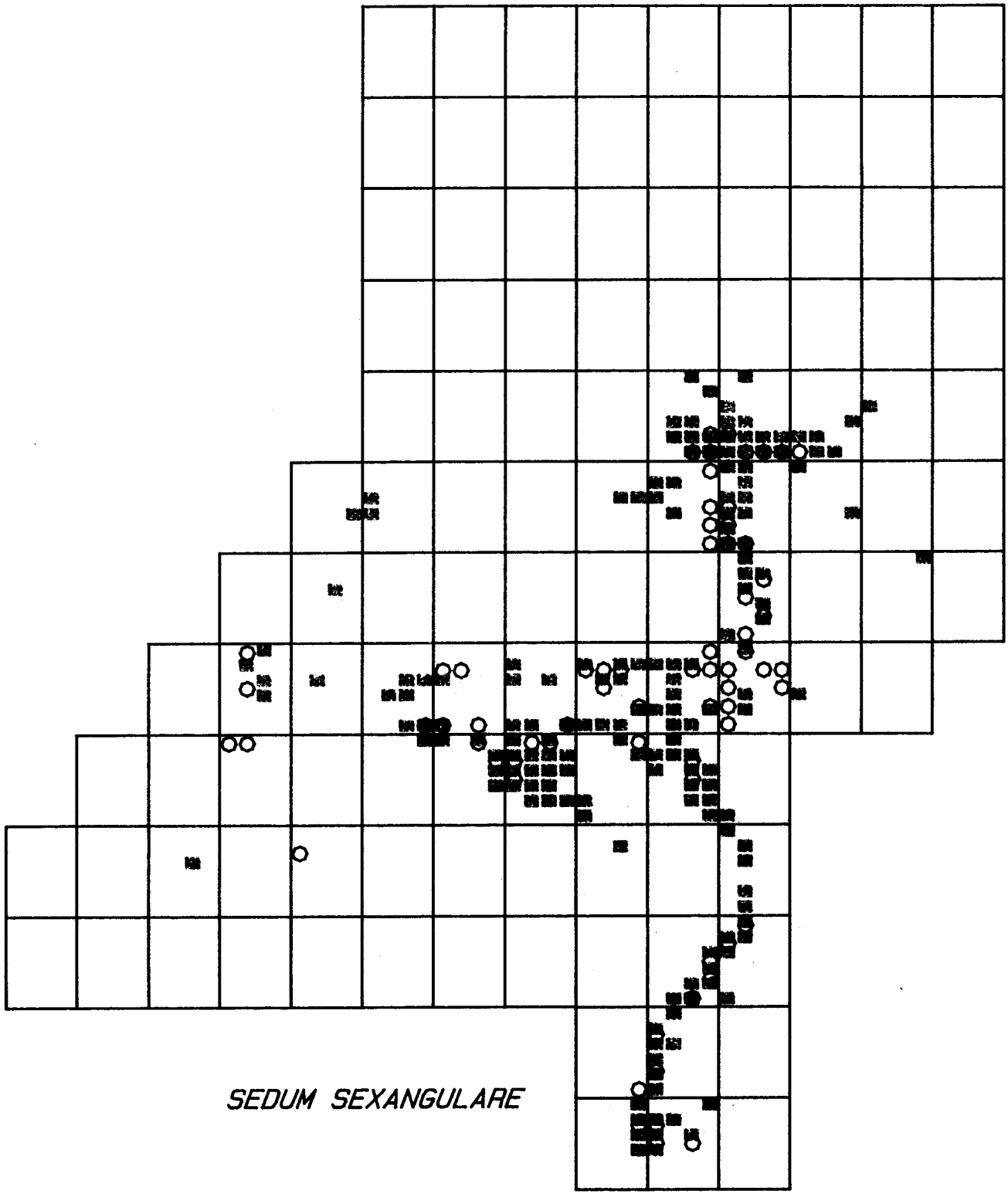


SCLERANTHUS PERENNIS

SCLERANTHUS PERENNIS

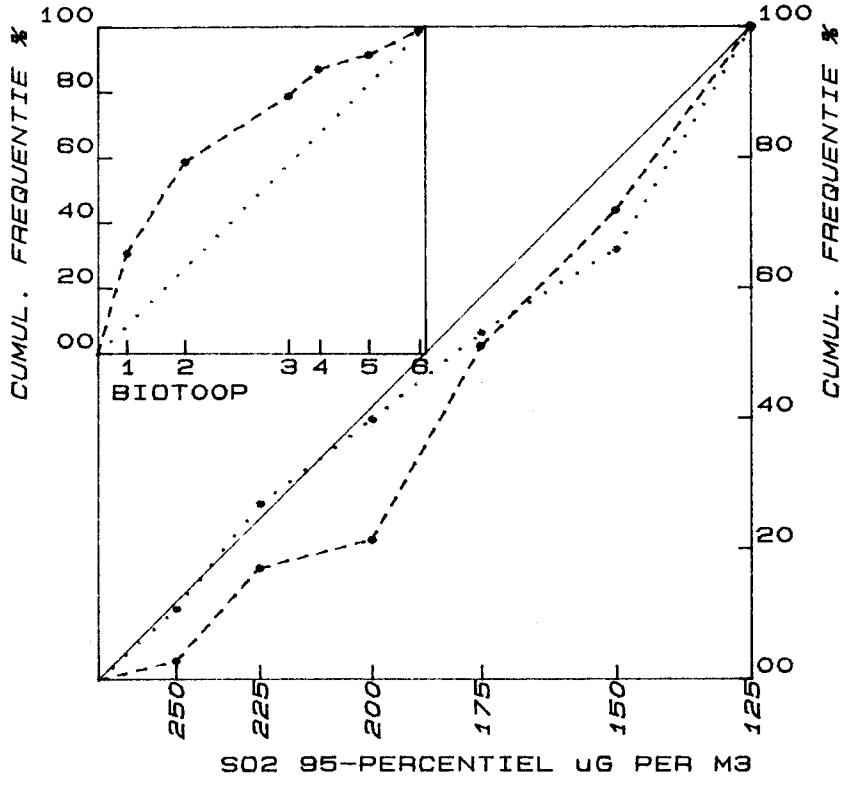


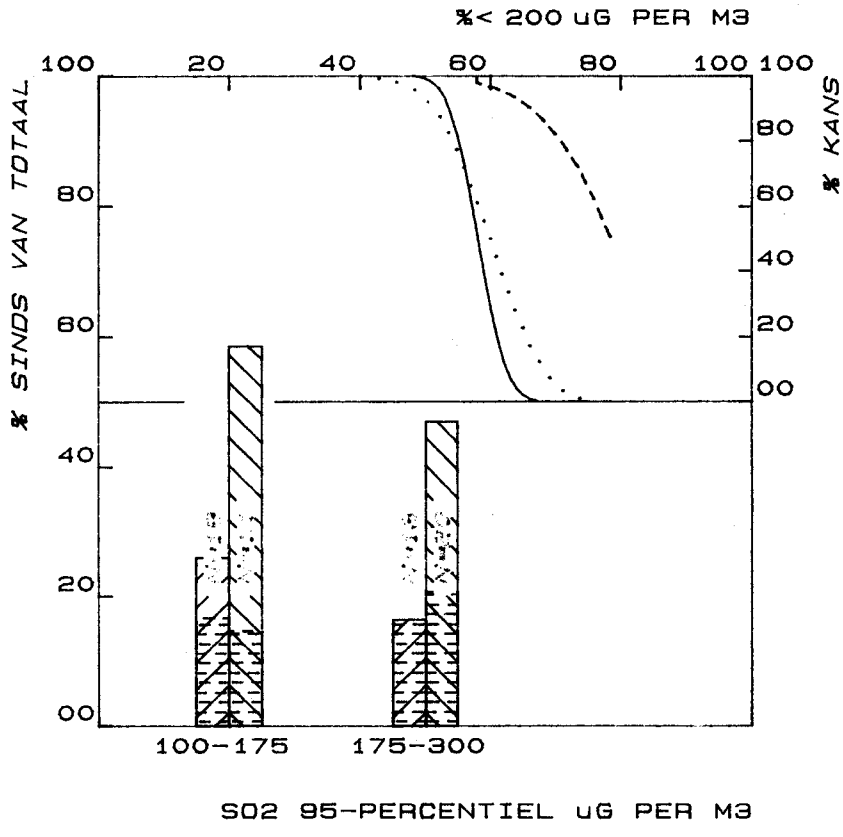


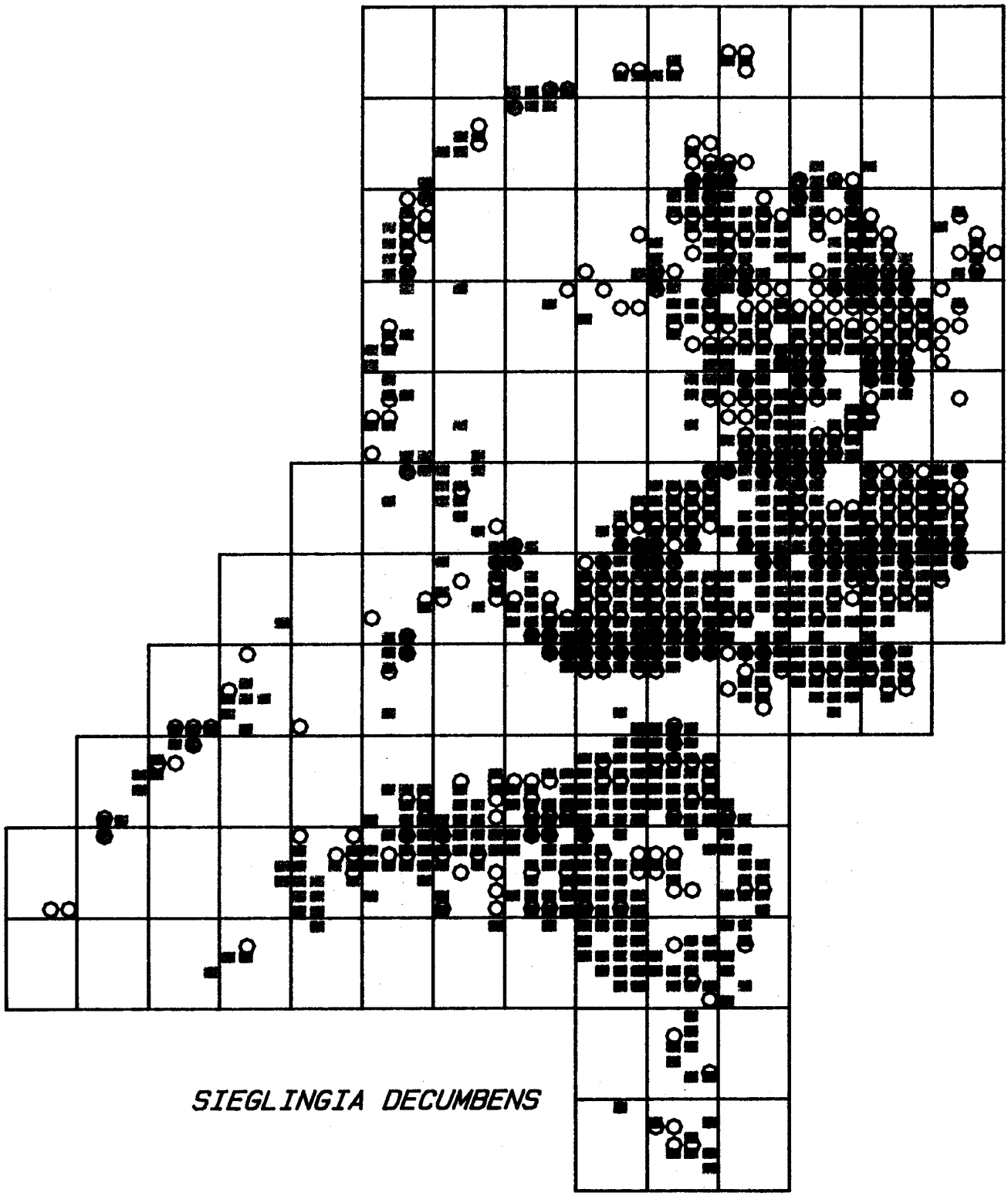


SEDUM SEXANGULARE

SEDUM SEXANGULARE

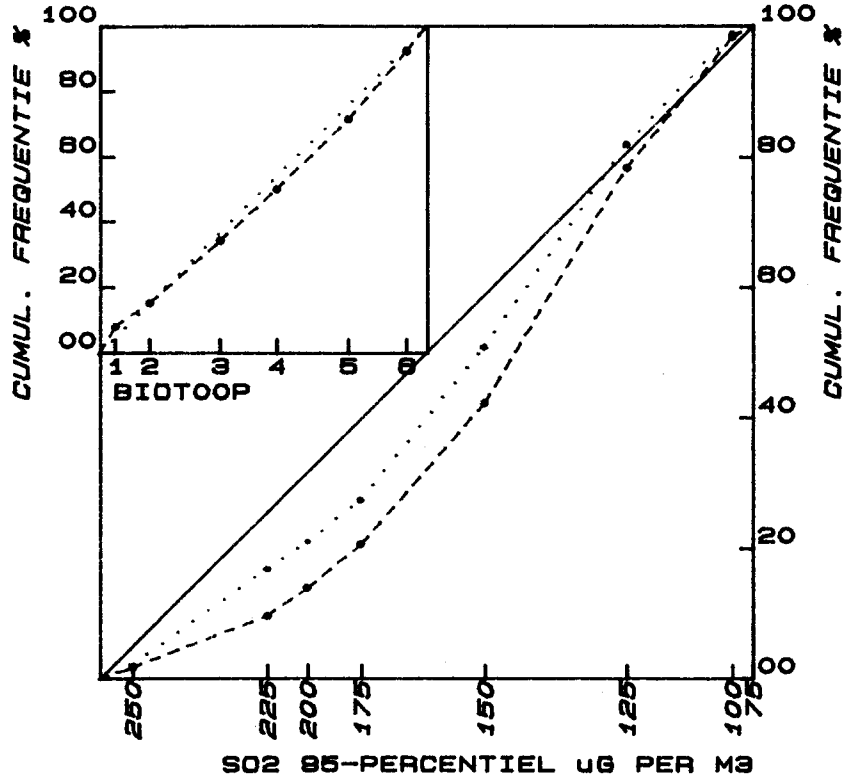


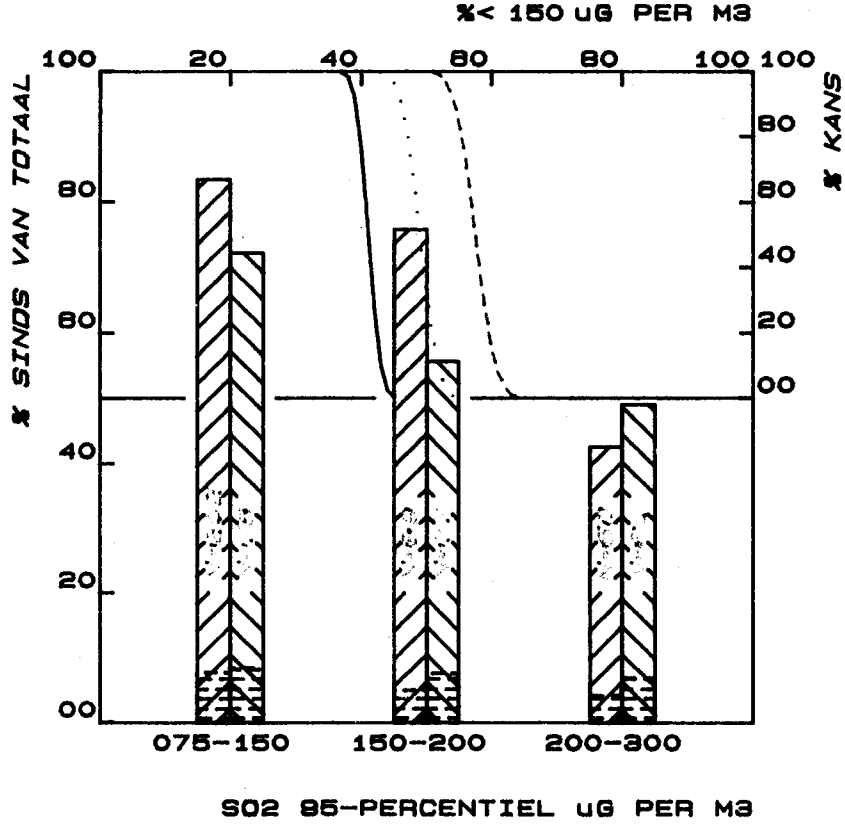


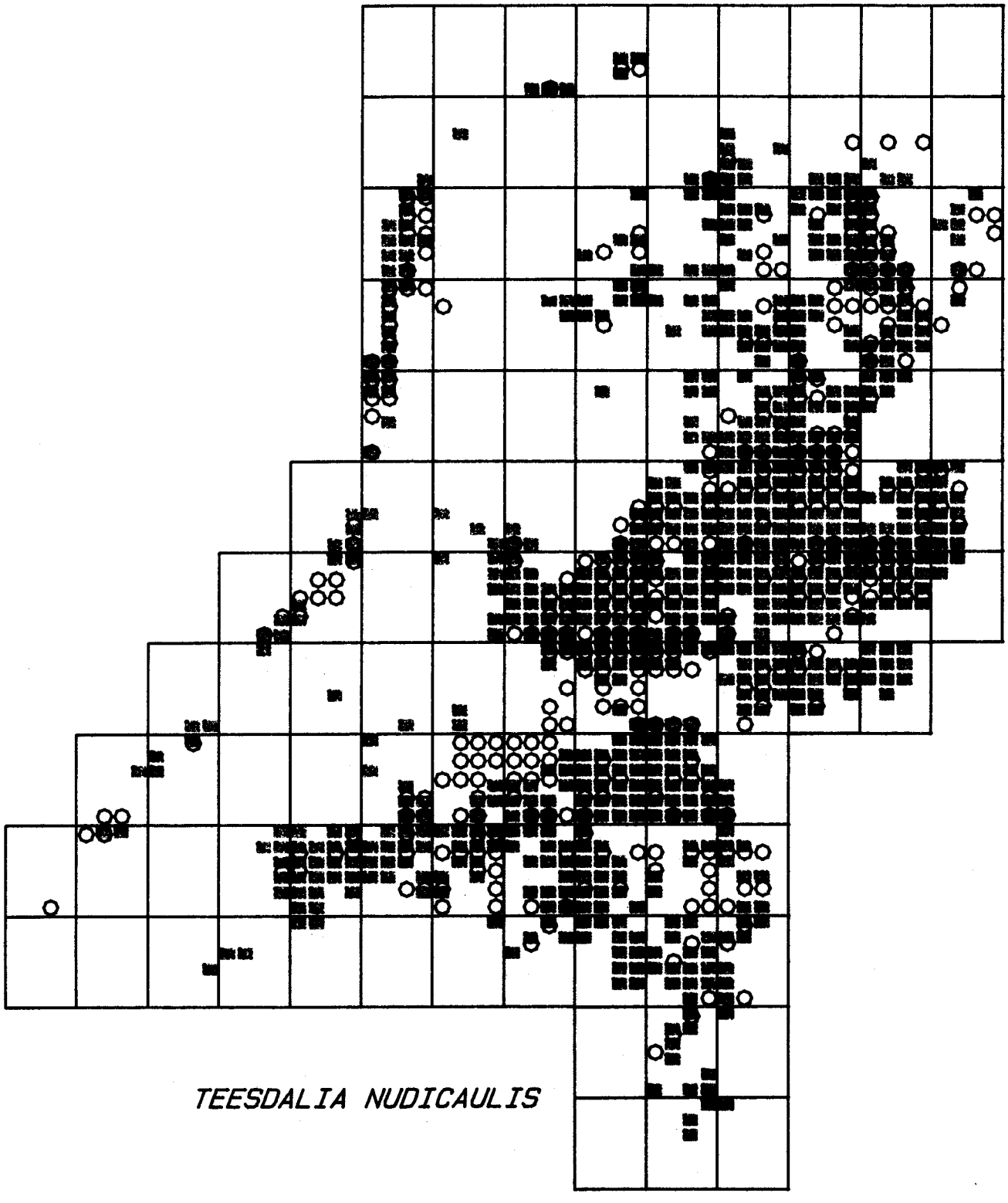


SIEGLINGIA DECUMBENS

SIEGLINGIA DECUMBENS

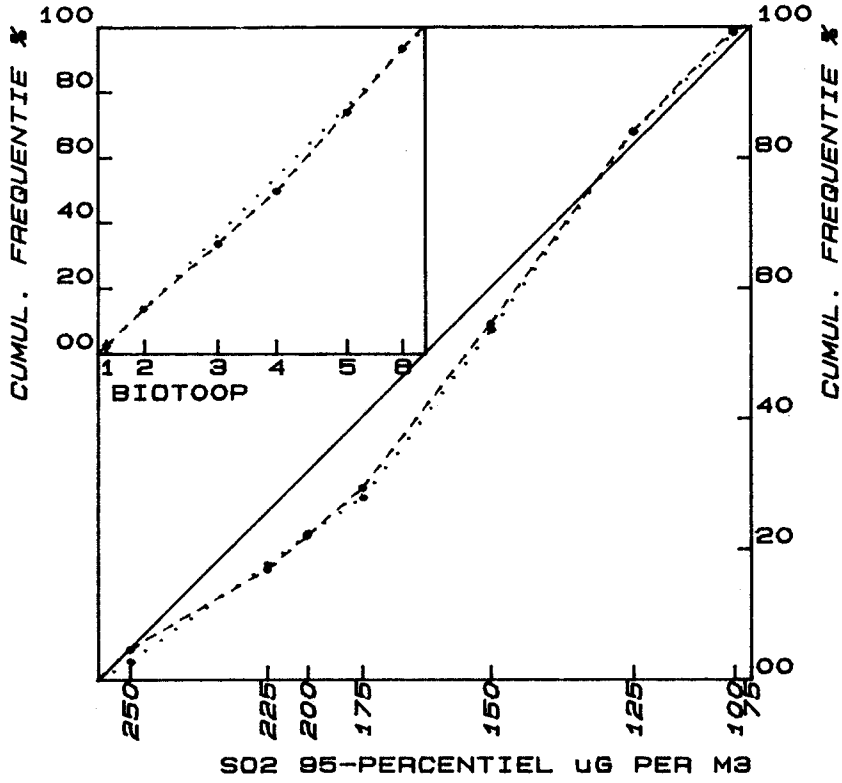


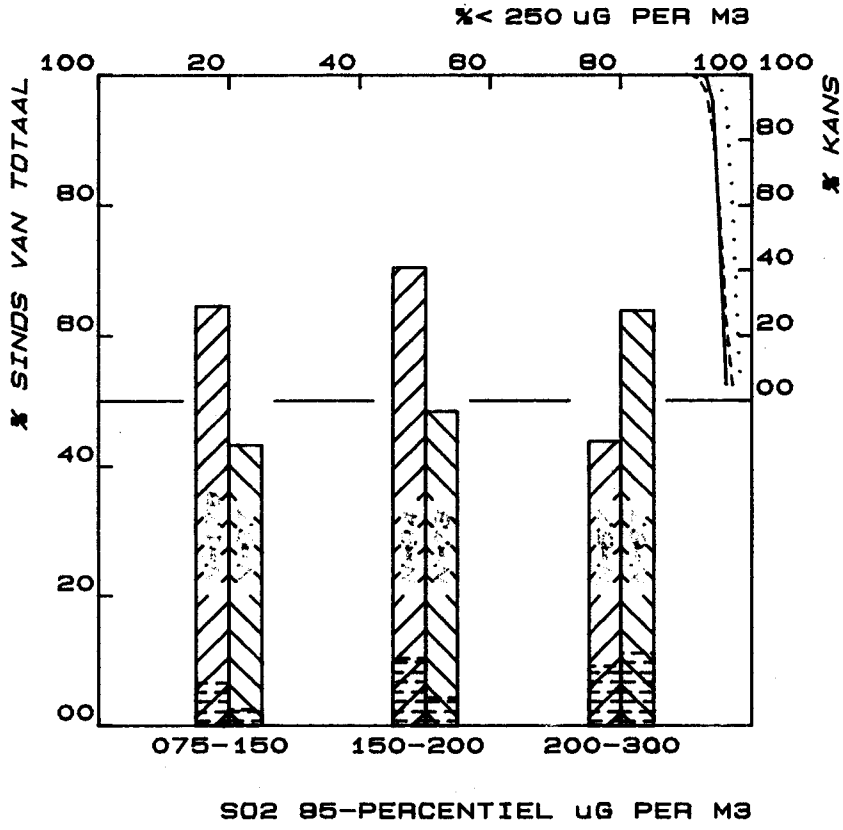


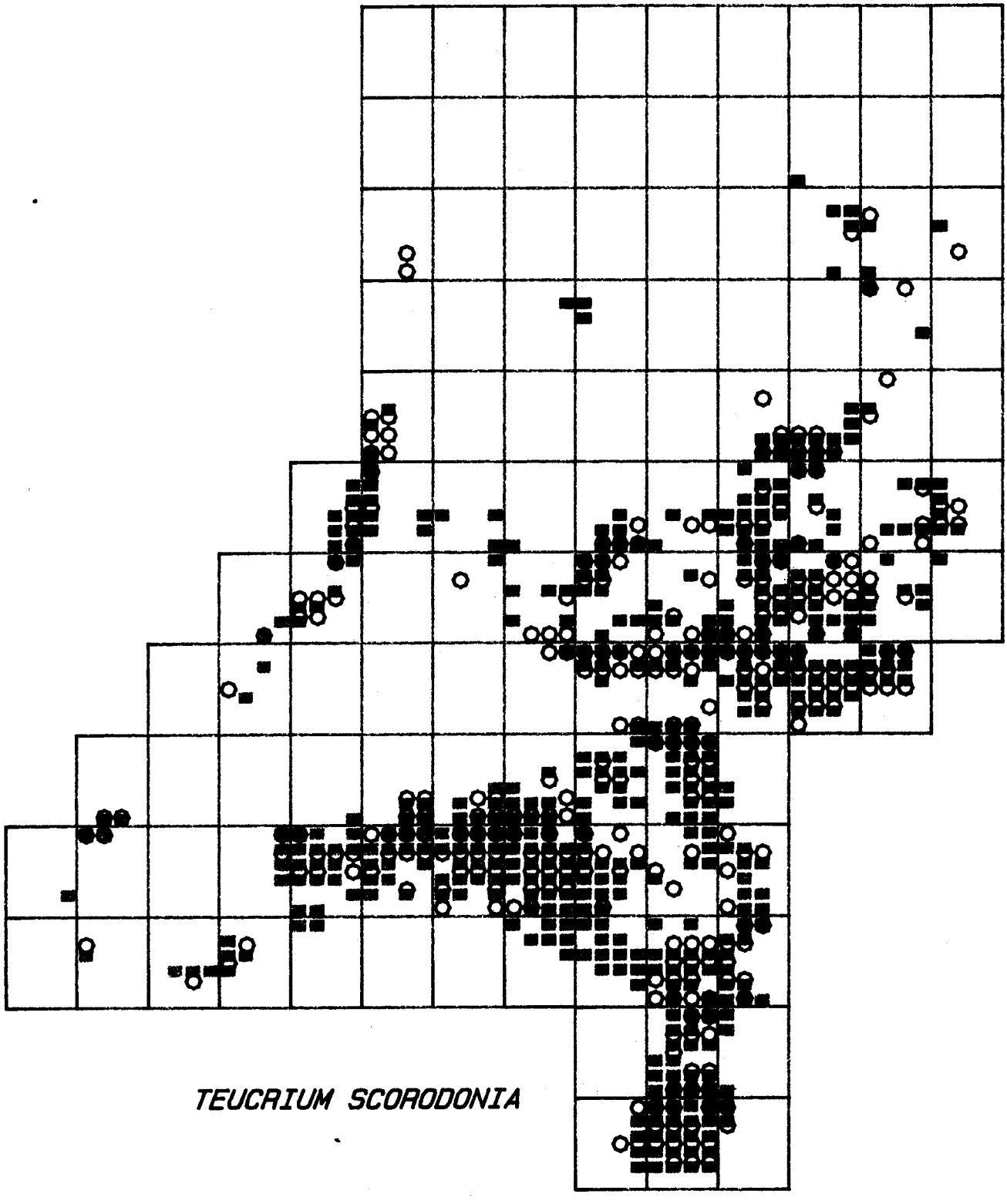


TEESDALIA NUDICAULIS

TEESDALIA NUDICAULIS

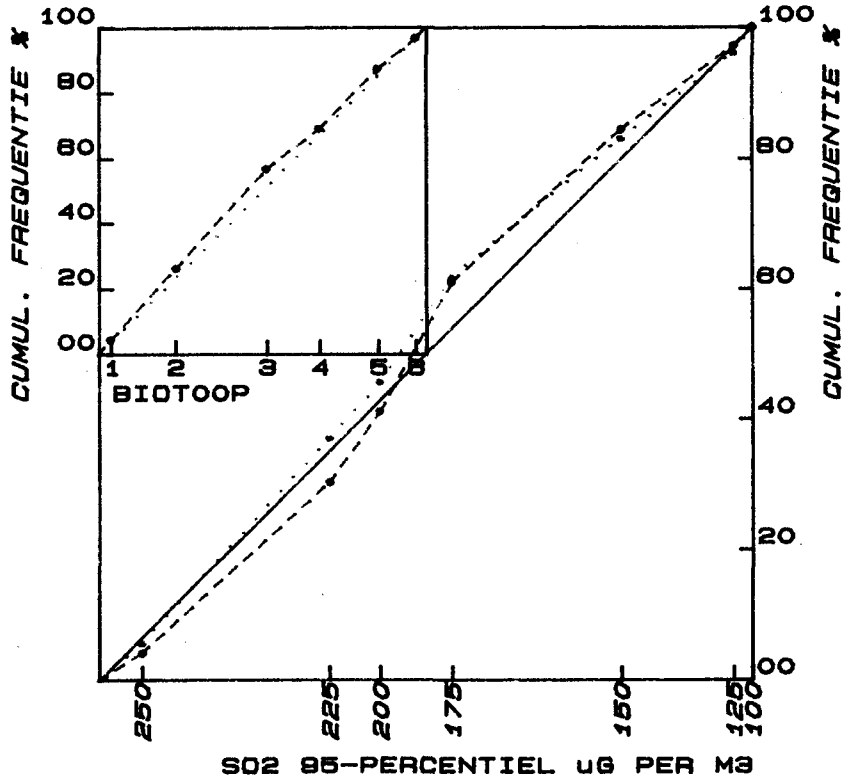


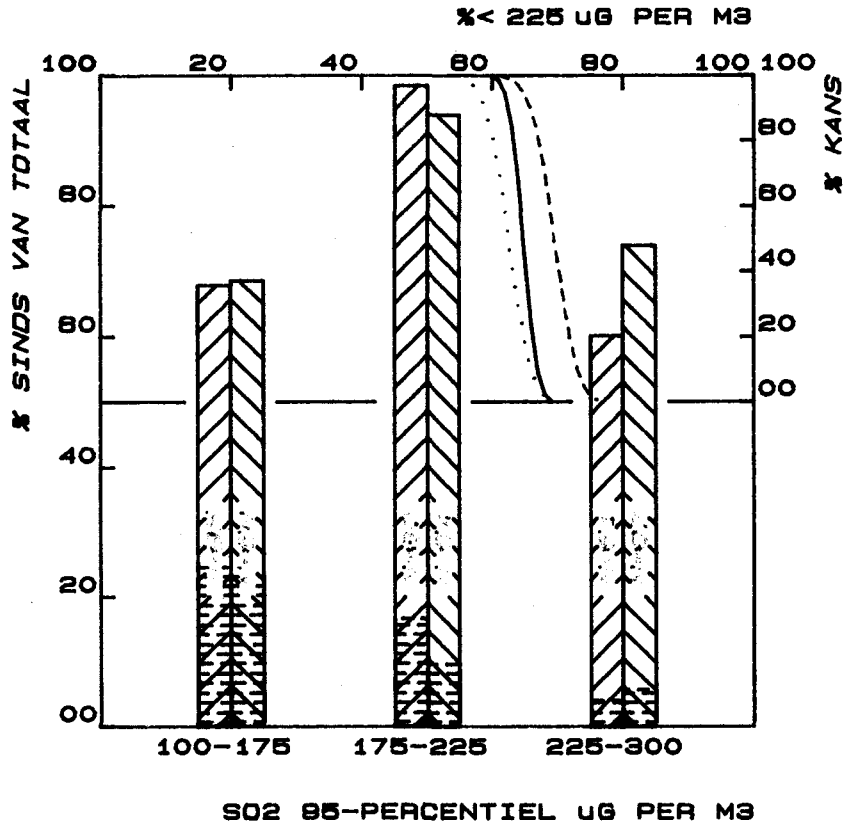


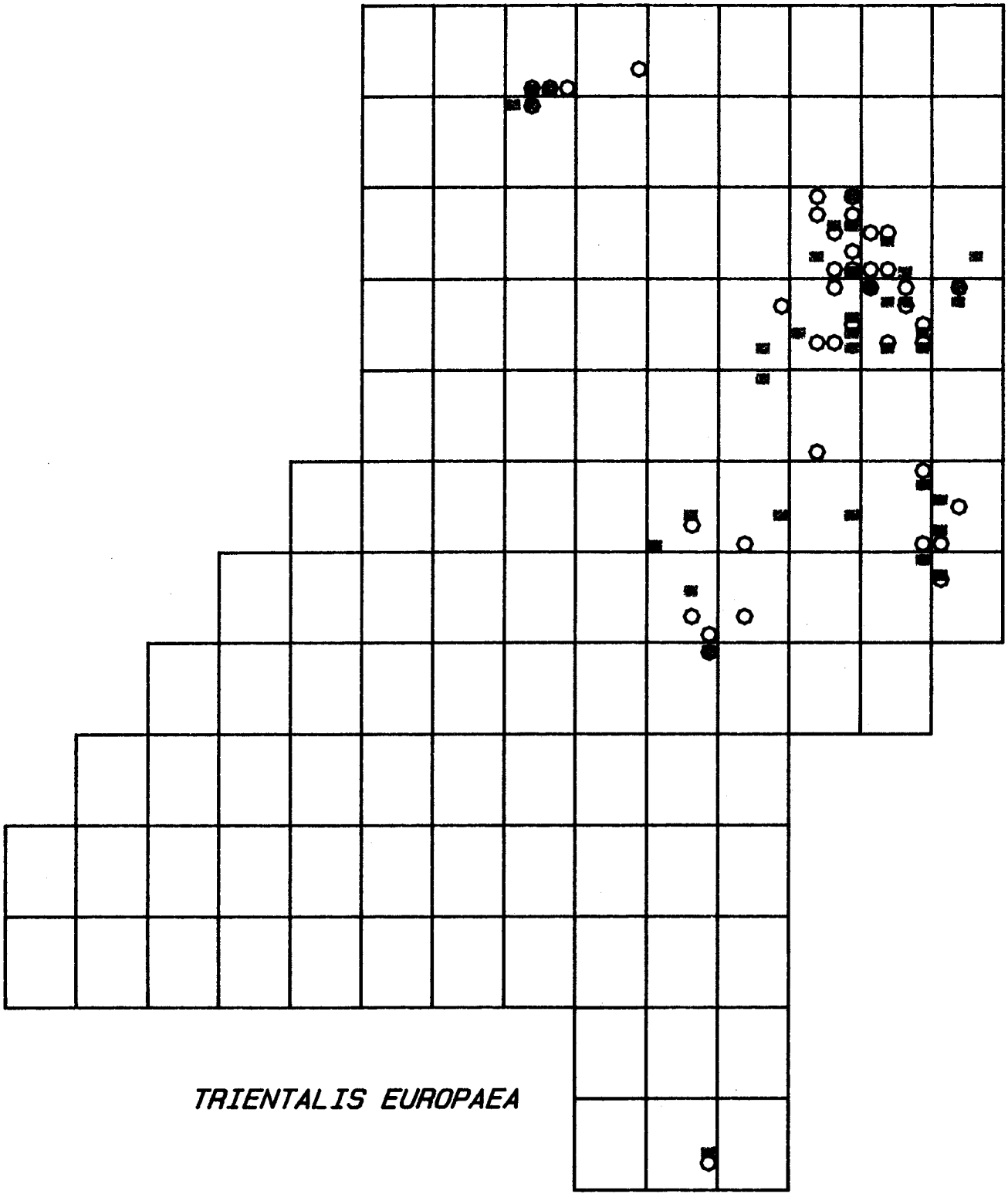


TEUCRIUM SCORODONIA

TEUCRIUM SCORODONIA

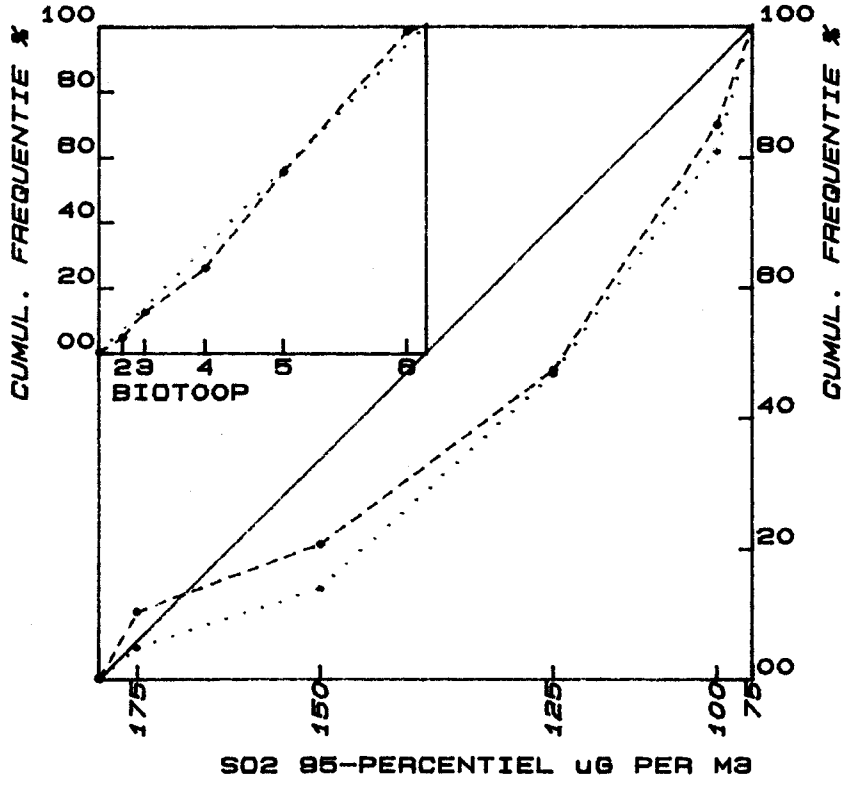


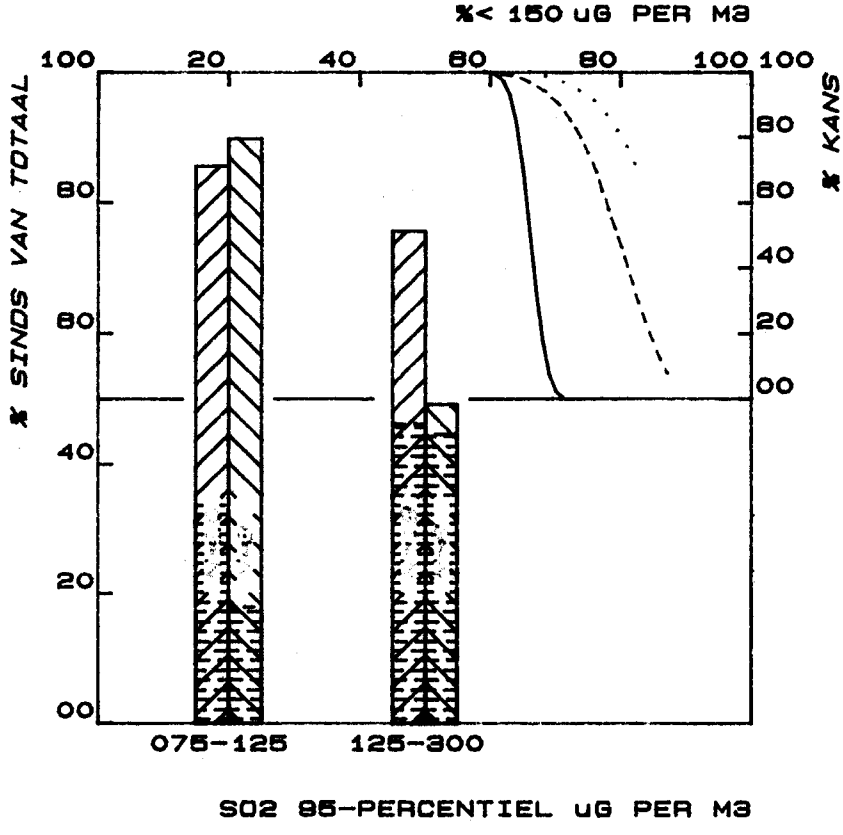


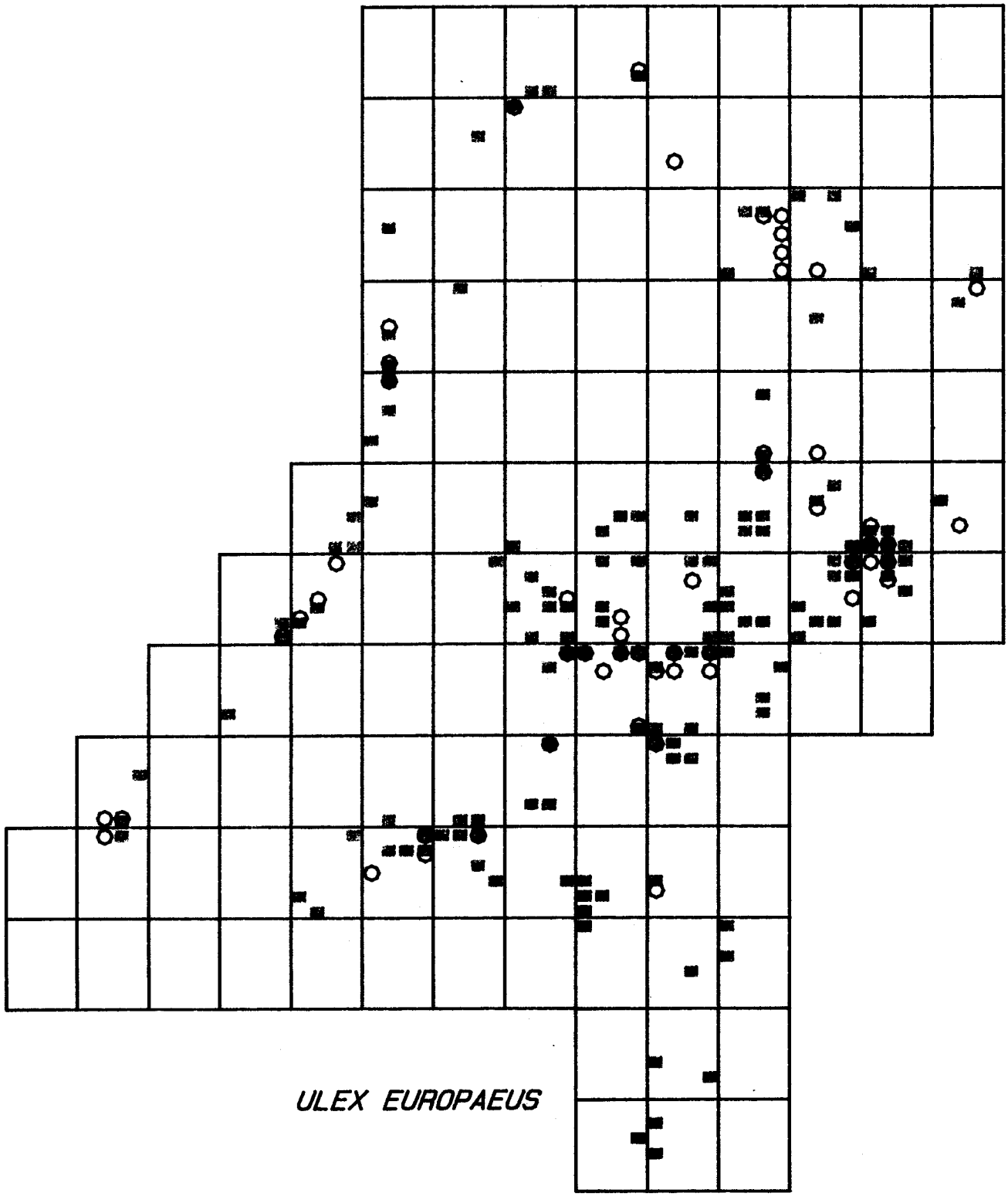


TRIENTALIS EUROPAEA

TRIENTALIS EUROPAEA

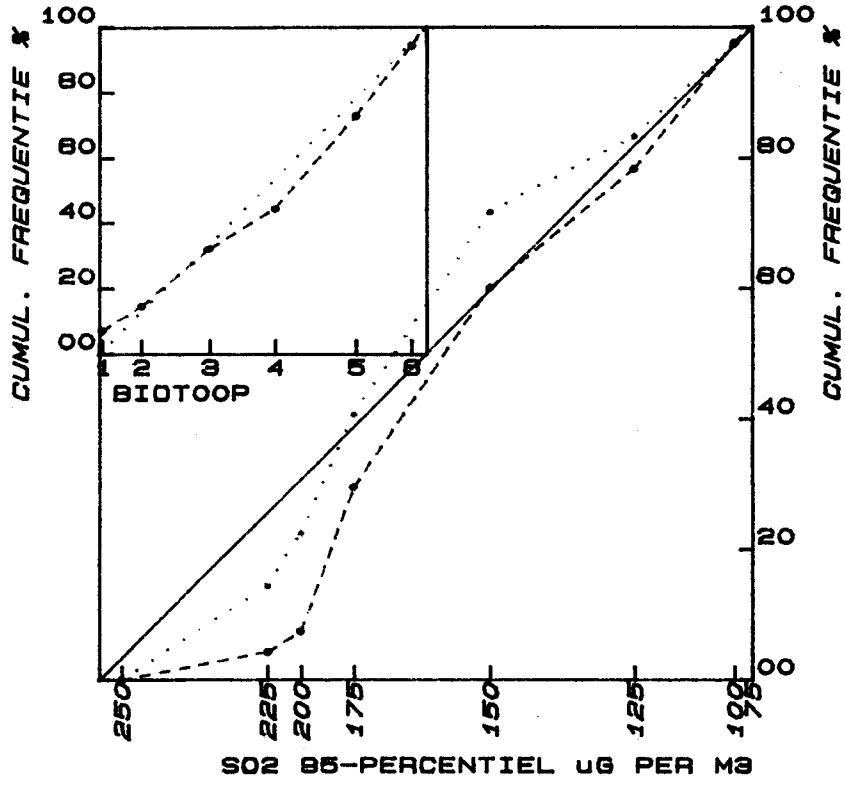


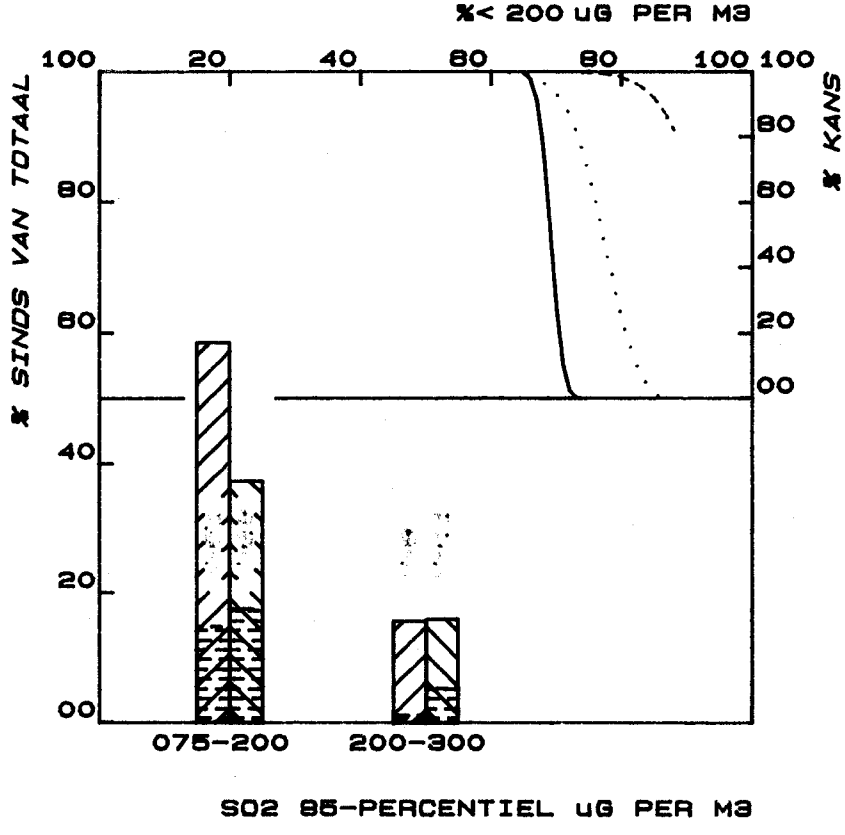


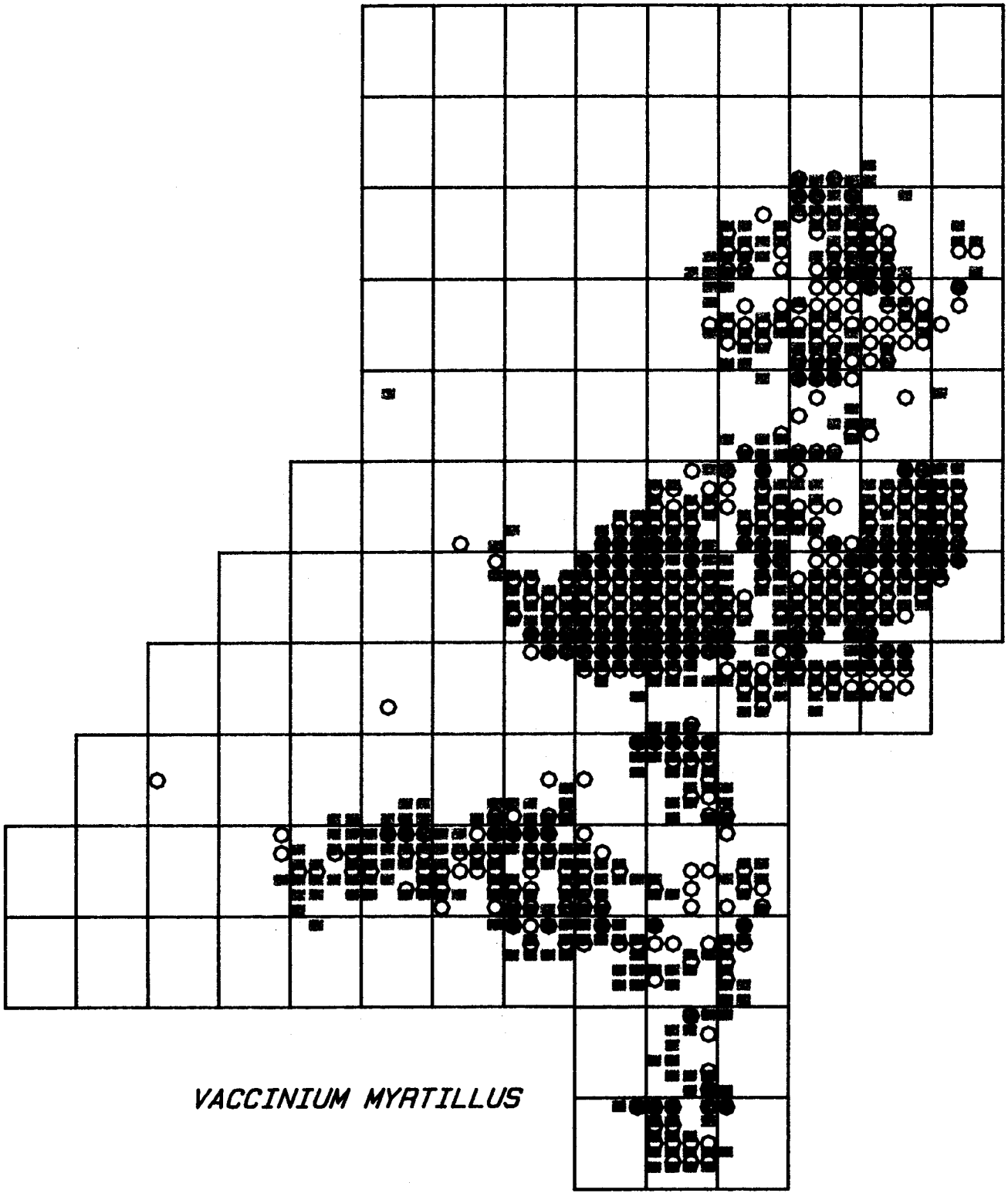


ULEX EUROPAEUS

ULEX EUROPAEUS

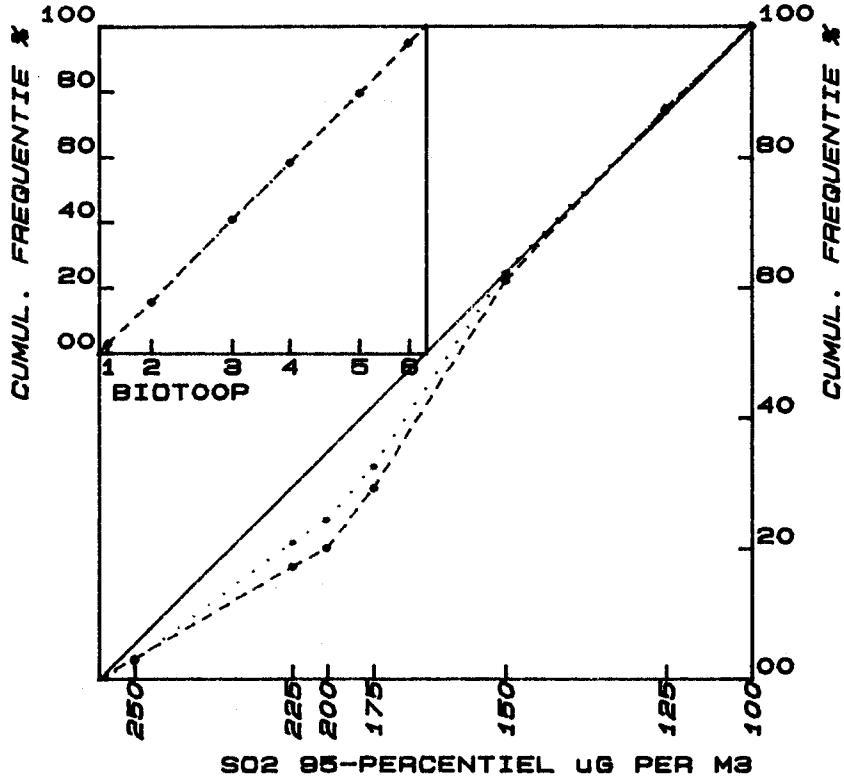


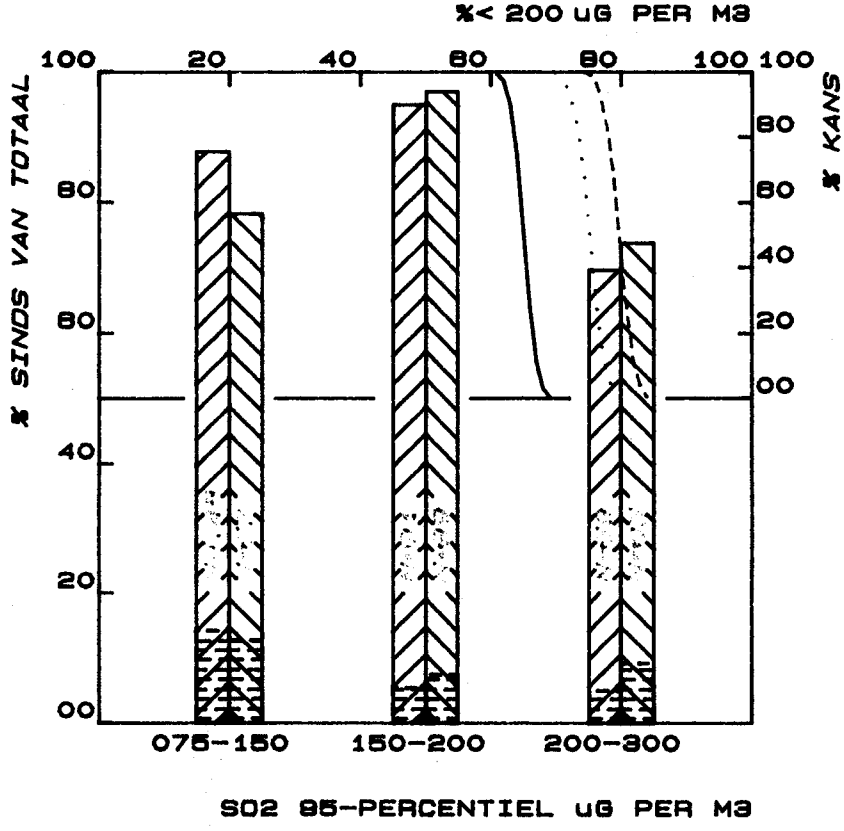


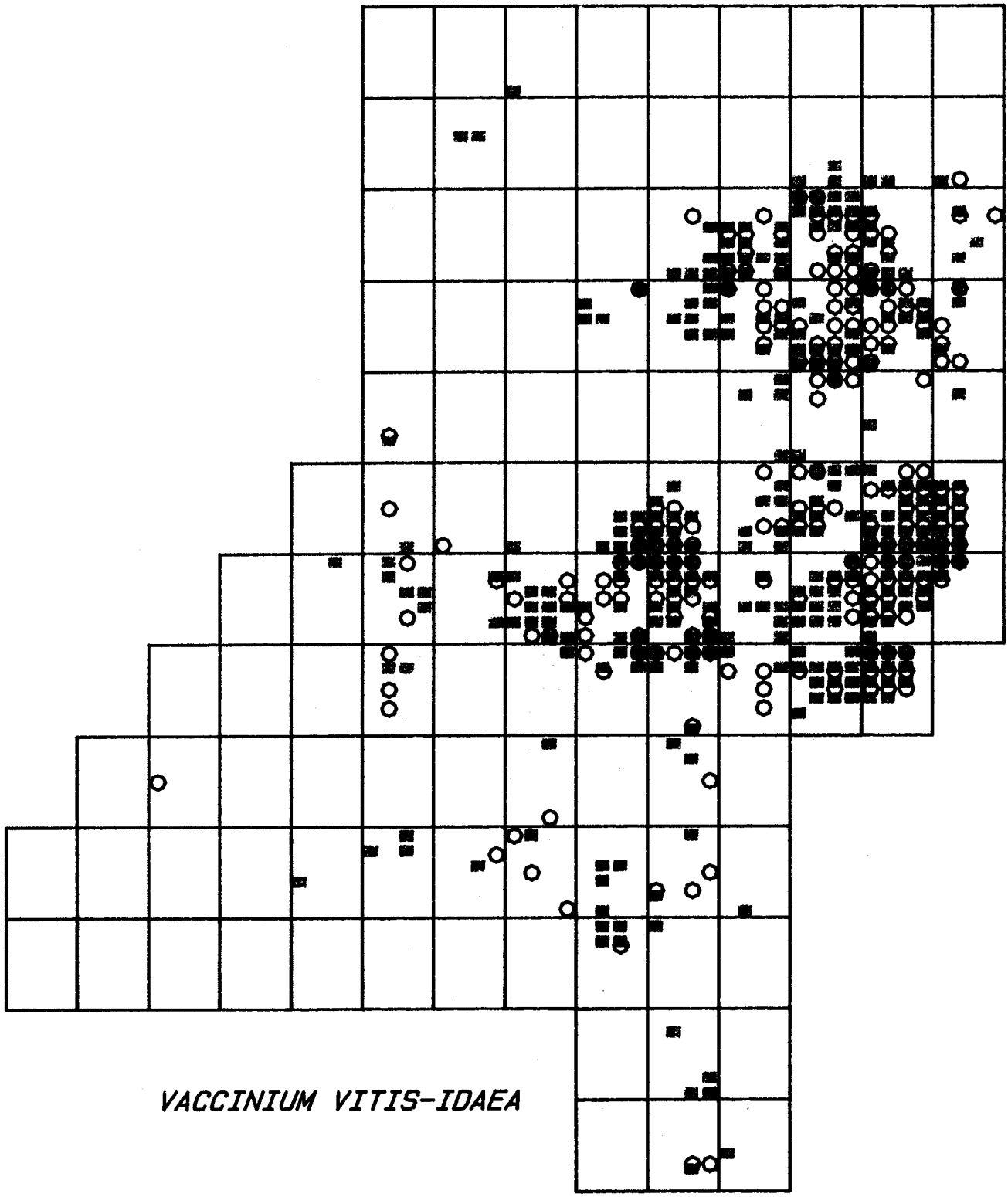


VACCINIUM MYRTILLUS

VACCINIUM MYRTILLUS

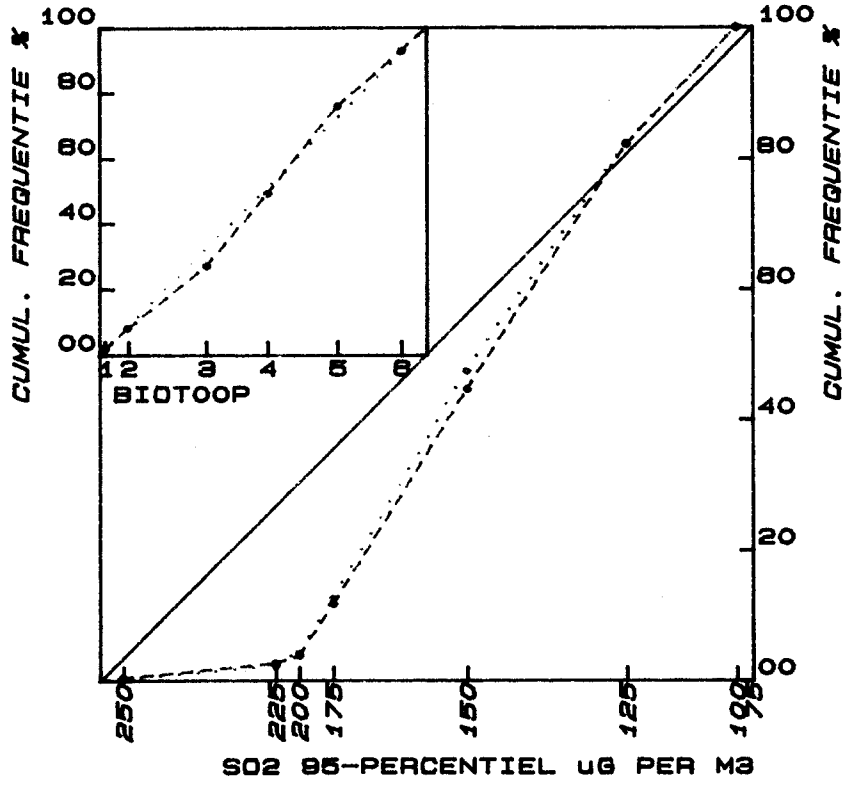


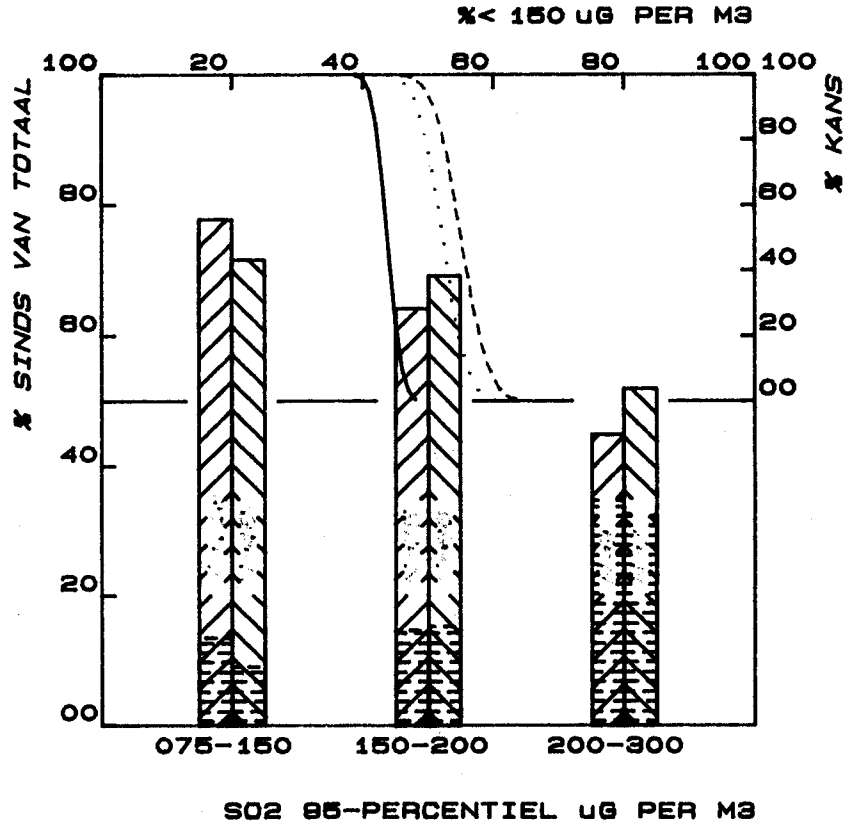


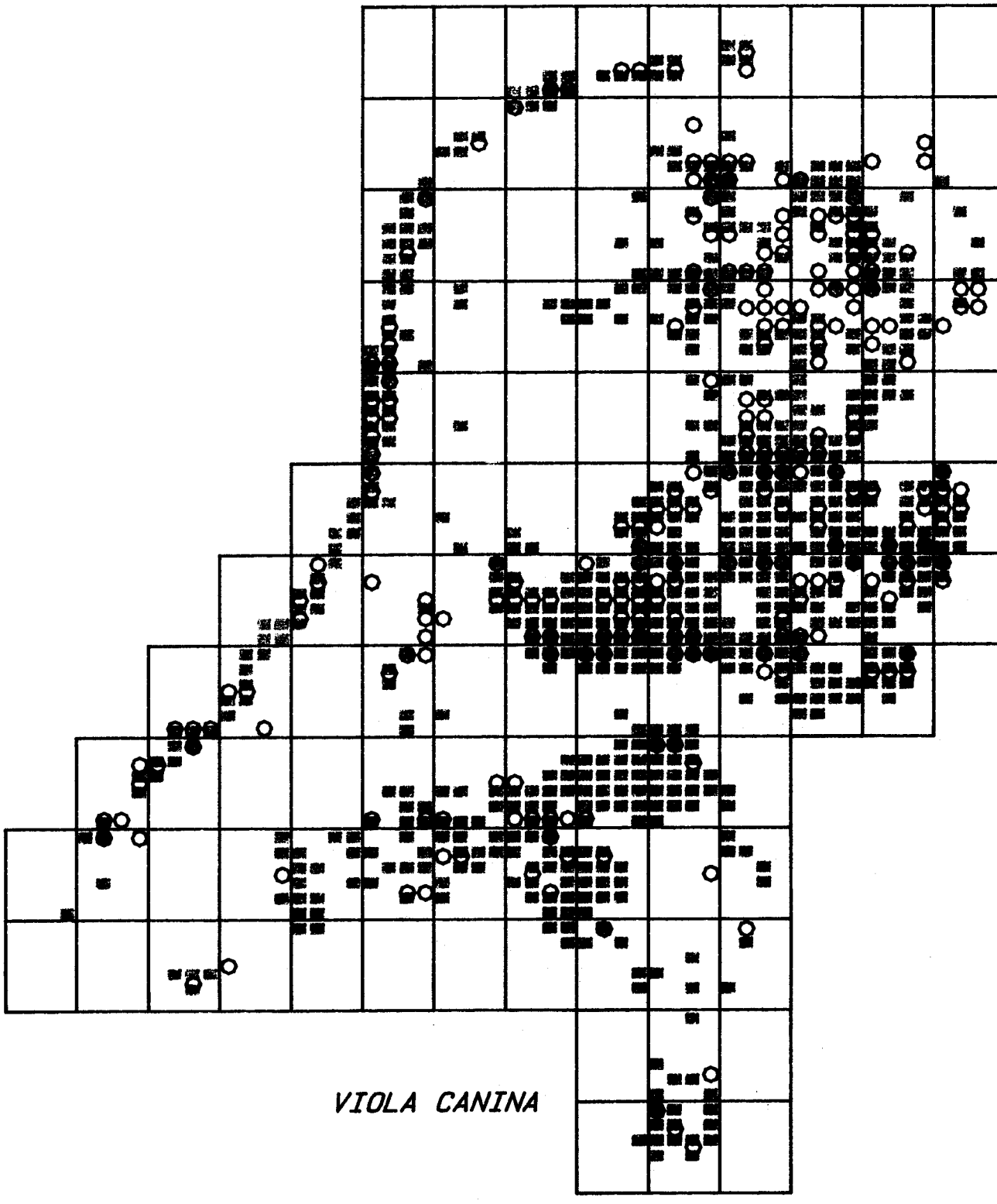


VACCINIUM VITIS-IDAEA

VACCINIUM VITIS-IDAEA

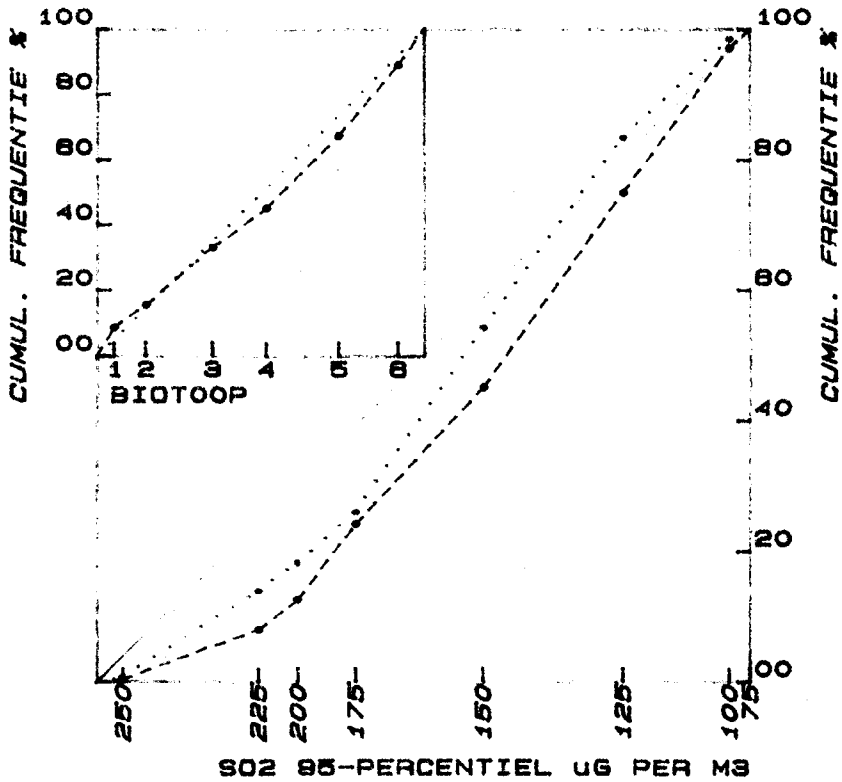


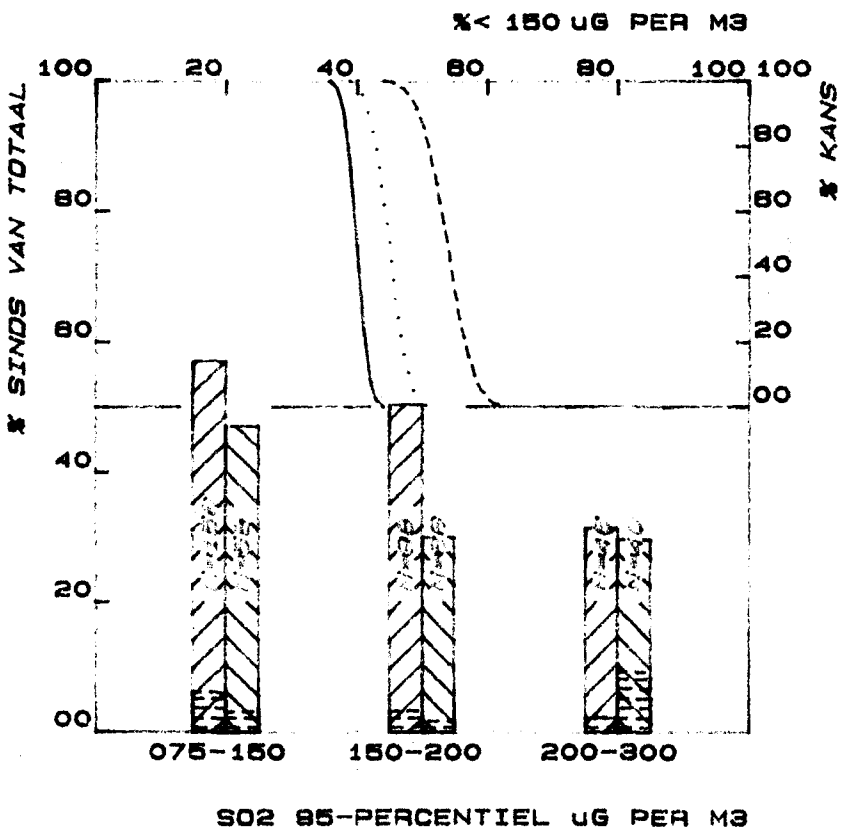




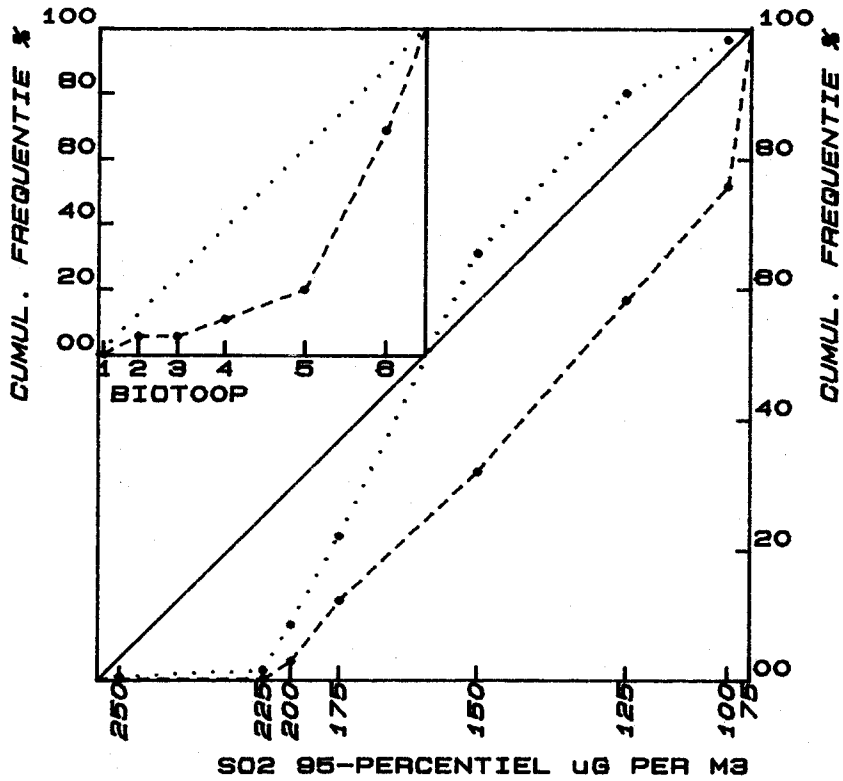
VIOLA CANINA

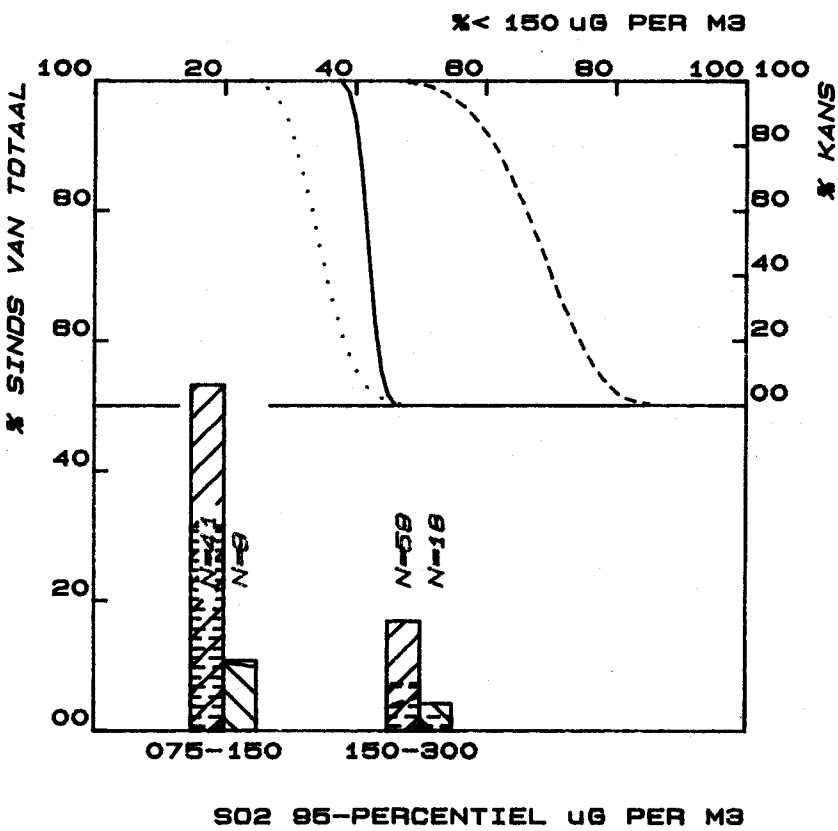
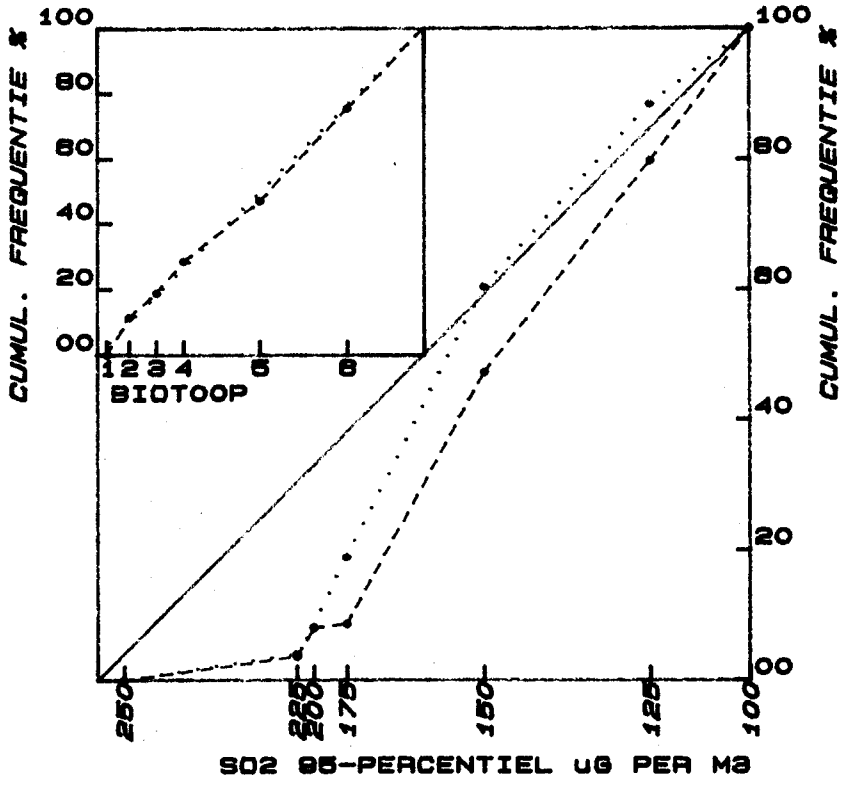
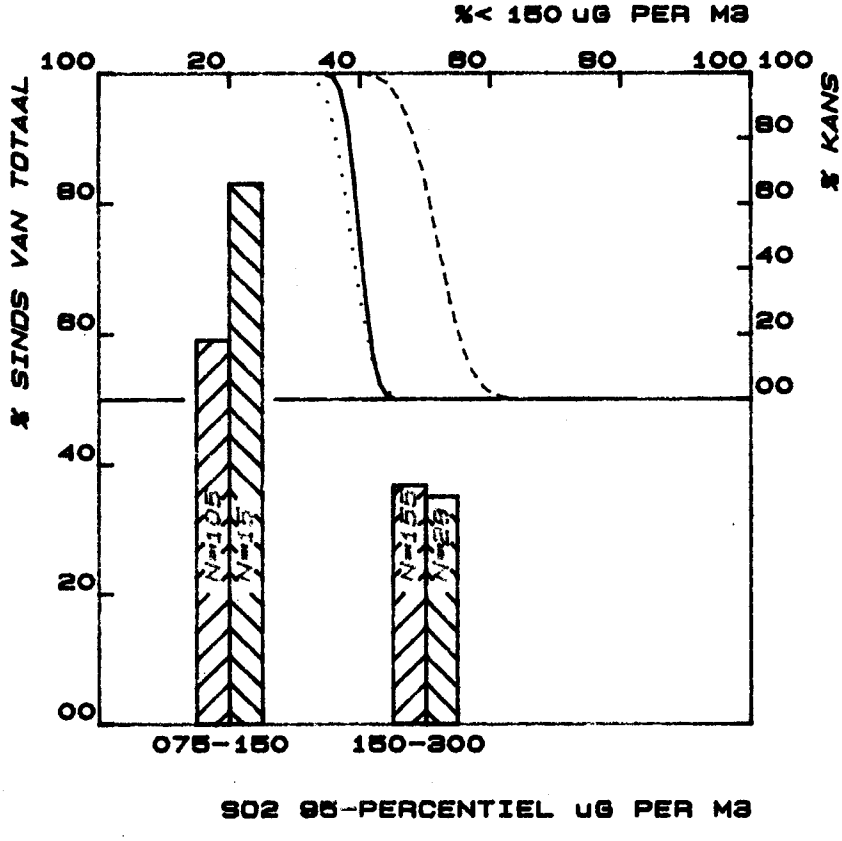
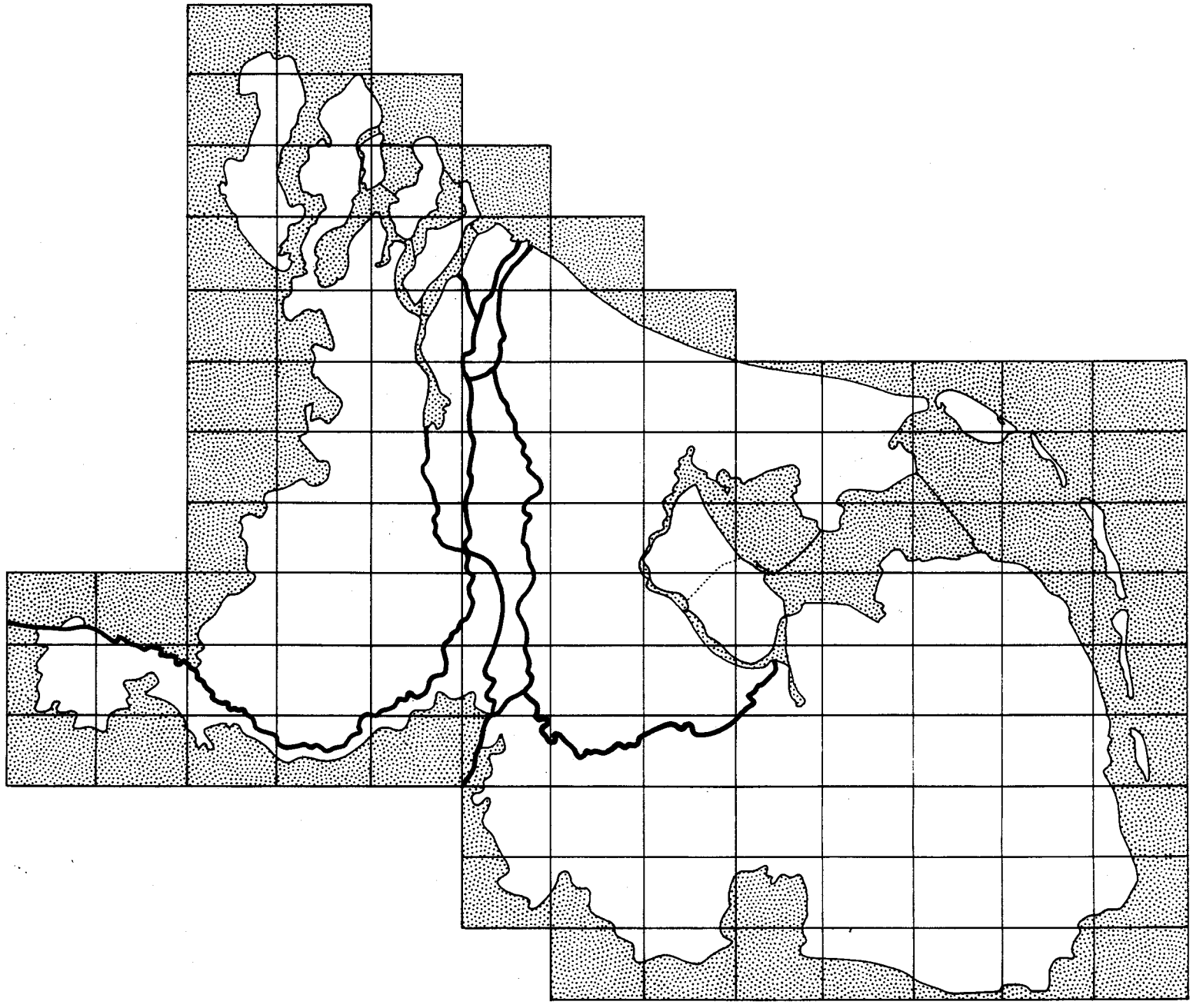
VIOLA CANINA





DICRANUM SCOPARIUM CFR.





CANTHARELLUS CIBARIUS