

notitie GWAO-89.240
SAWES nota 88.03

Accumulatie model voor zware
metalen in de mossel *Mytilus edulis*
een black-box model en een
fysiologisch gestructureerd model

aan :

van : R.J.F. van Haren

datum : januari 1989

onderwerp :

rijkswaterstaat
dienst getijdewateren
bibliotheek
grenadlersweg 31 -
4338 PG middelburg

INHOUD

inhoud	pagina 1
samenvatting	2
voorwoord	3
1.0 INLEIDING	4
2.0 ACCUMULATIE ZWARE METALEN IN MYTILUS EDULIS	5
2.1 inleiding	5
2.2 opname	5
2.3 opslag	7
2.4 afgifte	8
3.0 INVOERDATA	9
3.1 inleiding	9
3.2 NOSPEC data	9
3.3 SAWES data	10
4.0 MODELSTRUCTUUR	12
4.1 black-box model	12
4.2 fysiologisch gestructureerd model	13
5.0 CALIBRATIE EN VALIDATIE	16
5.1 inleiding	16
5.2 NOSPEC data	16
5.2.1 calibratie	16
5.2.2 validatie	17
5.3 WAKWAL data	17
5.3.1 calibratie Terneuzen	17
5.3.2 validatie Vlissingen en Zuidergat	18
5.4 resultaten model I en model II	19
5.5 modelparameters	19
5.6 theoretische consequenties	24
5.7 modelkeuze	24
6.0 NABESPREKING EN PERSPECTIEF	26
7.0 BIJLAGEN:	28
7.1 literatuurlijst	28
7.2 variantie analyse	32
7.3 toxiciteits data	39
7.4 listing model	41
7.5 parameters	46
7.6 analytische oplossing black-box model	48
FIGUREN	49 ev.

SAMENVATTING

Twee modellen zijn ontwikkeld om gehalten van de zware metalen cadmium, koper, zink, chroom en kwik in de mossel Mytilus edulis te voorspellen. Uitgaand van opgeloste en geadsorbeerde metaalconcentraties in pelagisch water worden de interne metaalgehalten in het mosselvlees berekend. De voornaamste opnameroute van metalen is via de opgeloste fase door het celmembraan van de kieuwen.

Het eerste model, het black-box model, berekent de interne metaalgehalten alleen vanuit de opgeloste metaalconcentraties. Twee snelheids constanten, voor opname en afgifte, bepalen de uiteindelijke metaal concentratie in het organisme. De snelheidsconstanten zijn afgeleid van een concentratie factor en van de halfwaardetijd van de afzonderlijke metalen.

Het tweede model, het fysiologisch gestructureerd model, is ontwikkeld om de invloed van metaal opname via voedsel op interne gehalten te evalueren, metalen worden door de mossel in dit model via het voedsel en via het water opgenomen. De snelheidsconstanten voor opname en afgifte zijn gerelateerd aan biomassa, ventilatiesnelheid en voedselopname.me.

Toepassing van beide modellen op de Noordzee en Westerschelde geeft over het algemeen dezelfde modelvoorspellingen voor de metaalconcentraties in de mossel. Vergelijkingen van modelresultaten met velddata van mosselconcentraties geven geen verschillen tussen beide modellen. Omdat eenvoudige modellen de voorkeur hebben is besloten in afwachting van een beter model, het eerste model toe te passen.

VOORWOORD

In 1986 is een begin gemaakt met het opstellen van een beleidsplan van de Westerschelde. Ter ondersteuning hiervan is door de Dienst Getijdewateren het project SAWES (Systeem Analyse WEsterSchelde) opgezet. In projektplan GWAO-87.103 van de DGW is de doelstelling van het SAWES-projekt als volgt geformuleerd:

"Het ontwerpen, implementeren en documenteren van een voor het beantwoorden van beleids- en beheersvragen bruikbaar systeem analytisch instrumentarium voor het Schelde-estuarium, dat als functie van de belasting op en ingrepen in het systeem, de paden en lotgevallen van verontreinigende stoffen en ophoping daarvan in organismen berekent, alsmede de mogelijke effecten aangeeft."

In verband met de urgentie van de Westerschelde problematiek is gekozen voor een gefaseerde aanpak. Dit rapport beschrijft de eerste resultaten van de bioaccumulatie module. Twee modellen worden beschreven, een black-box model en een fysiologisch gestructureerd model. Literatuur onderzoek leverde de parameters op. Beide modellen zijn toegepast op data van de Noordzee (NOSPEC, Eggen 1988) en de Westerschelde (WAKWAL).

Het eerste model is door de DGW ontwikkeld in samenwerking met J.vd.Meer. Het tweede model is ontwikkeld in samenwerking met M.de Vries van het Waterloopkundig Laboratorium. Het modelraamwerk van het tweede model is afkomstig van het model UPTAQE. Een deel van de biologische algoritmen zijn afkomstig uit het model GREWAQ.

De werkzaamheden hebben plaats gevonden in het kader van het SAWES project. De werkzaamheden zijn uitgevoerd in de deelprojecten SAWES*BIO en SAWES*MODEL. De begeleiding is in handen van deelprojectgroep SAWES*MODEL waarin de volgende leden zitting hebben:

- Dr. G.T.M. van Eck (DGW)
- Ir. J.A.G. van Gils (WL)
- Ir. R.J.F. van Haren (DGW)
- Ir. J.P.G. van de Kamer (voorzitter, DGW)
- Ir. A. Langerak (DGW)
- F.O.B. Lefèvre (DGW)
- Drs. J. van der Meer (DGW)
- Drs. M.R.L. Ouboter (WL)
- Drs. N.M. de Rooij (WL)
- A. Schouwenaar (DGW)

In dit verslag wordt een eenvoudig accumulatie model voor de zware metalen Cu, Zn, Cd, Cr, en Hg in de mariene mossel Mytilus edulis beschreven. De doelstelling van het model is het berekenen en voorspellen van de concentratie essentiële (Cu en Zn) en niet-essentiële metalen (Cd, Cr en Hg) in de mossel M. edulis.

Er is uitgegaan van twee benaderingen die qua opzet en qua detail verschillen. Het black-box model gaat uit van konstanten die rechtstreeks betrekking hebben op de metaal accumulatie. Deze konstanten: de concentratiefactor en de halfwaardetijd worden rechtstreeks aan de literatuur ontleend.

Het fysiologisch gestructureerd model neemt de fysiologie van de mossel als uitgangspunt. De metaal accumulatie wordt berekend met behulp van de metabolisme snelheden van de mossel. Dit model is gebaseerd op UPTAQE (UPTAQE,1987) en GREWAQ (GREWAQ,1987). GREWAQ leverde een deel van de fysiologie van de mossel terwijl de modelstructuur van UPTAQE is overgenomen. Het fysiologisch gestructureerd model is tevens gerapporteerd in UPTIMUM (1988).

Het eerste model kan een meer beschrijvende functie hebben bij het analyseren van data. Het tweede model kan dienen om verschillende hypothesen ten aanzien van het accumulatie proces te testen. Voorwaarde is echter dat het model op een juiste wijze de fysiologie en de relatie van fysiologie met de accumulatie processen beschrijft.

Beide modellen zijn als een zelfstandige eenheid ontwikkeld. De voornaamste invoergegevens zijn de opgeloste en geadsorbeerde metaal concentraties in het water. In dit rapport zijn de berekende resultaten gebaseerd op de WAKWAL en NOSPEC (Eggens,1988) data. Correcties ten aanzien van de invoerdata zijn niet uitgevoerd. Behoudens enige 'uitbijters' in de WAKWAL data voor de Westerschelde. Toekomstig gebruik van de modellen zal ingebed zijn in het Water Kwaliteits Model, DELWAQ/CHARON, voor de Westerschelde dat nu nog ontwikkeld wordt. Dit model levert de benodigde invoerdata voor de accumulatie modellen. Indien noodzakelijk moet dan de calibratie procedure opnieuw worden uitgevoerd. Het simulatie model is als een zelfstandig draaiend model ontwikkeld.

Een belangrijke beperking ten aanzien van de metalen is gemaakt: de organische metallo verbindingen, zoals methyl-kwik, zijn buiten beschouwing gelaten. Verondersteld is dat deze verbindingen andere opname en afgifte karakteristieken hebben.

2.1 inleiding

Zware metalen zijn natuurlijke componenten van de biosfeer, ze worden gerangschikt bij de spoor-elementen. Alle metalen zijn toxisch bij te hoge concentraties. Dit geldt ook voor de essentiële metalen Cu en Zn. De beschikbaarheid van de metalen voor een organisme is afhankelijk van een groot aantal abiotische en biotische factoren (Luoma 1983).

Metalen komen verdeeld voor over de opgeloste en partikulaire frakties in het water. Binnen beide frakties komt verdere speciatie voor, zie fig.2.1 (ZMAS 1983). Voor elke speciatie geldt een andere karakteristiek bij de opname door organismen. Grofweg is de tweedeling opgelost-partikulaair aan te houden welke corresponderen met respectievelijk opname via de kieuwen of lichaams oppervlak en opname via het maag-darm oppervlak.

2.2 opname

Voor mosselen (*M.edulis*) of andere tweekleppigen is het moeilijk om tussen deze twee opname wegen onderscheid te maken (George 1980). De hoeveelheid opgenomen voedsel wordt mede bepaald door het ventilatie volume (Bayne 1976), het volume per dag per mossel verpompt water, welke ook bepalend is voor de opname van de hoeveelheid opgeloste metalen over de kieuwen. Pogingen om schattingen te maken voor de bijdrage van beide opnamewegen aan de totale belasting van zware metalen in het organisme zijn moeilijk uit te voeren en moeilijk te interpreteren. De experimenten leveren tegenstrijdige conclusies:

- een grotere bijdrage uit voedsel: Pentreath 1973 voor Zn; George 1980 voor alle metalen
- gelijke bijdrage: Schulz-Baldes 1974 voor Pb
- kleinere bijdrage uit voedsel: King en Davies 1987 voor Hg; Borchardt 1983 voor Cd; Kohler en Riisgard 1982 voor Cd, Riisgard et al 1987 voor Cd.

Gevoerde mosselen vertonen een hogere accumulatie snelheid van cadmium dan mosselen die niet gevoerd worden (Borchardt 1983, Kohler en Riisgard 1982, Riisgard et al 1987). Janssen en Scholz (1979) suggereren dat verhoogde metaal concentraties in de mossel *M.edulis* niet het gevolg zijn van verontreinigd voedsel maar van verhoogde pompsnelheden van de mossel wanneer er voedsel aanwezig is itt.wanneer er geen voedsel aanwezig is. Uit literatuur bronnen voor andere organismen is bekend dat de voornaamste opname route voor zware metalen via de kieuwen, de opgeloste fase is (Ray 1984, Kay 1985, ZMAS 1983). De conclusie dat opname van zware metalen via de kieuwen de belangrijkste opname route is, lijkt gerechtvaardigd. Deze conclusie wordt als werkhypothese bij de modelontwikkeling aangehouden.

De feitelijke opname vindt plaats door het passeren van de celmembraan. Verschillende processen zijn mogelijk (zie fig.2.2 Luoma 1983):

- a) diffusie apolaire vorm
- b) complexering aan een polaire carrier
- c) pinocytose
- d) endocytose / intracellulaire vertering

Enige aanvullende opmerkingen zijn vereist.

- Ad a) De apolaire vorm is niet noodzakelijk de metallische (MeO) vorm. Apolaire complexen, $\text{Me}(\text{OH})_2$ etc., kunnen ook door fosfolipide membranen diffunderen, zeker als er een groot concentratie gradient is door konstante binding van metaalionen aan liganden zoals metallothioneinen of andere eiwitten.
Individuele verschillen in metaal speciaties van de metalen onderling zijn groot. Bijvoorbeeld cadmium komt in zoute milieu's voor het overgrote deel 80% - 90% chloride complexen voor, terwijl koper voor het merendeel als organische complexen voorkomt.
Uit een experiment van Simkiss (1983) is gebleken dat een groot deel van de interne metaal concentratie binnen experimentele membranen verklaard kan worden door een dergelijk proces van passieve diffusie.
- Ad c) Pinocytose is een opname proces waarbij het metaal of het metaalcomplex in eerste instantie geadsorbeerd wordt aan het celmembraan, al of niet aan receptoren. Vervolgens stulpt het membraan zich in en vormt een vacuole waarmee het metaal(complex) naar binnen wordt getransporteerd en een intracellulaire vacuole vormt (George 1980). Dit proces treedt op zowel in de darm als aan de kieuwen. Tot nu toe zijn er slechts aanwijzingen voor dit proces bekend (George 1980).
- Ad d) Als beide processen voorkomen, dan komen deze alleen in de darm voor, waar waarschijnlijk uitlogen van metalen gevolgd door pinocytose het belangrijkste proces is (George 1980).

Over welk opname proces en daarmee samenhangend welke metaal speciatie het belangrijkste is voor de bijdrage aan de lichaamsbelasting van *M. edulis* zijn er controverse ideeën:

- a) passieve diffusie: George 1980; Carpene en George 1981; Simkiss 1983; Viarengo et al 1987
- b) complexering aan carrier: Engel et al 1984; Janssen en Scholz 1979
- c) pinocytose: George 1980
- d) en e) endocytose en intracellulaire vertering: -

* Als opname over de kieuwen een actief proces is dan zal de opname minder worden als de energie produktie, de ATP-synthese, zal afnemen. Toevoegen van ATP-inhibitors aan kieuwweefsel heeft geen effect op de Cd opname van de kieuwen (Carpene en George 1981). De opname kinetiek blijkt overeen te komen met een proces van passieve diffusie (Carpene en George 1981).

Binnen de opgeloste fase ($< .45\mu\text{m}$) is nog niet duidelijk welke speciatie het belangrijkste is voor de organismen (ZMAS 1983). Sunda ea. (1978) hebben gevonden dat de mortaliteit van een brakwater garnaal gerelateerd is aan het opgeloste vrije Cd ion die op zijn beurt weer bepaald wordt door de totale Cd concentratie en de mate van complexering. O'Donnel et al (1985) stellen dat de toxiciteit van metalen (cadmium, koper, en zink) voor organismen is gerelateerd aan de vrije ionen en hydroxy-complexen.

Voorlopige conclusie, een samenvoeging van de hypothese van Simkiss en de bevindingen van O'Donnel, lijkt dat het vrije metaal ion de voornaamste opneembare speciatie is.

2.3 opslag

Vrije metaalionen van Hg^{2+} , Cd^{2+} , etc. kunnen in het cytosol een sterk remmende werking op de aanwezige enzymen uitoefenen doordat de enzymen een grote affiniteit hebben voor vrije metaalionen en omgekeerd. De metalen grijpen aan op de actieve "sites" van de enzymen, remmen deze daardoor in hun specifieke werking en zijn om deze reden in sterke mate toxisch voor een cel, orgaan of organisme. In het cytosol zijn eiwitten (enzymen) aanwezig die in grotere mate metaalionen kunnen binden dan andere eiwitten. De metaalvorm wordt na het passeren van het celmembraan bijna onmiddellijk gebonden aan een bepaalde eiwitfractie, de LMW (Low Molecular Weight) fractie, waarin metallothioneinen, MT, of gelijksoortige molekulen geïdentificeerd zijn (Harrison en Lam 1985) voor "digestive gland" of in de HMW (High Molecular Weight) fractie voor de kieuwen (Carpene en George 1981). MT komen in alle weefsels van de mossel voor.

Na blootstelling aan een externe metaalbelasting kunnen er MT geïnduceerd worden. Na een periode van enkele uren tot twee dagen hebben Carpene en George (1981) dit voor Cd in de kieuwen laten zien. MT-neosynthese is gekonstateerd na blootstelling aan Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{2+} en waarschijnlijk voor Zn^{2+} (Viarengo et al 1985; Kohler en Riisgard 1982; Viarengo et al 1982).

Hoewel MT-neosynthese altijd beschouwd is als een van de meest voorkomende detoxificerings processen van fysiologisch te hoge metaal concentraties, zijn er in de literatuur geen data beschikbaar die dit bevestigen (Viarengo et al 1987). De normale functie van MT is waarschijnlijk in de Cu^{2+} en de Zn^{2+} metabolisme van het organisme (George 1980). Het is een bekend verschijnsel dat de mossel en andere organismen binnen bepaalde grenzen van de externe Cu en Zn concentraties de interne concentraties van deze essentiële metalen kunnen reguleren (Adema 1981, Amiard-Triquet et al 1986, Rainbow 1985 voor krab en kokkel).

Een ander mechanisme van metaal opslag is in tertiaire lysosomen (intracellulaire vacuolen). De lysosomen bestaan uit metaal bevattende lipoproteïnen of lipofuschinen (George 1983b). Het zijn membraan gelimiteerde granulaire deeltjes (George 1980). Deze deeltjes kunnen uit meerdere metalen bestaan: Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} en Cd^{2+} (George 1980, 1983a, 1983b). In deze tertiaire lysosomen kunnen metalen reversibel of irreversibel gebonden zijn, ze dienen dan als opslag voor (essentiële) metalen of als put voor (andere divalente) metalen (George 1983b). Voor vorming en metabolisme van de lysosomen zie fig.2.3 (George 1983b).

In de mosselnier nemen deze lysosomen 20% van het celvolume in beslag (George 1980). Voor Cd^{2+} en Zn^{2+} is gevonden dat resp. 85% en 30% van de totale lichaamsbelasting aanwezig is in de tertiaire lysosomen in de nier (George en Pirie 1979, 1980). In de kieuwen is 50% Cd^{2+} van de totale kieuwbelasting geassocieerd met granulaire structuren (Carpene en George 1981).

De interne speciatie van de metalen over de fracties; eiwit, vet, glyco-geen en water zou ook van invloed kunnen zijn op het metaalgehalte van de mossel. Het vermogen om eiwitten aan te maken, bijvoorbeeld de MT-inductie, is, redelijkerwijs, afhankelijk van het voedselaanbod, hetgeen in dit geval ook geldt voor de verdere metabolisatie wegen. De distributie en opname capaciteit van metalen verandert met de in de seizoen variërende lichaams fracties, zie fig.2.4 en fig.2.5 (Marquenie pers.comm.).

2.4 afgifte

* Voor de afgifte van zware metalen zijn er in principe 5 mogelijkheden:

- via faeces
- via urine
- via ademhalingsoppervlak
- via diapedesis (=weglekken amoebocyten)
- depositie in schelp en byssusdraden

Als de hypothese van Simkiss geldig is, kan afgifte via de kieuwen een belangrijke excretie route zijn. Echter gezien het feit dat de meeste metaal ionen direkt gebonden zijn aan bepaalde eiwitfrakties, is er geen naar buiten gerichte passieve diffusie over het membraan oppervlak mogelijk. Aktieve eiwit gemedieerde excretie behoort wel tot de mogelijkheden, in de literatuur heb ik hiervoor geen aanwijzingen gevonden. Het voor-naamste excretie proces lijkt een aktieve accumulatie in lysosomen gevolgd door een excretie van de metaalrijke granula (Viarengo et al 1987). De hoogste metaal concentraties binnen de mossel worden in de nieren in de granula van de tertiaire lysosomen gevonden, excretie vindt dus voornamelijk plaats door afgifte van deze granula in de urine (George 1980). Excretie gebeurt in mindere mate door diapedesis van amoebocyten, die voor het eiwit transport zorgen (George en Pirie 1980). Depositie van metalen in de schelp speelt geen grote rol in de metaal huishouding: minder dan 10% van de totale metaal uitscheiding (George 1980). Voor cadmium kan de depositie in de schelp tot 50% bedragen (B.van Eck pers.comm.).

Afgifte van zware metalen zou een twee fasisch proces kunnen zijn. Riisgard et al (1985) hebben voor Hg een dergelijk proces waargenomen. Bij chronische blootstelling is de halfwaarde tijd van Hg rond 293 dagen, terwijl bij tijdelijke verhoogde blootstellingen de halfwaarde tijd 53 dagen is. Dit kan verklaard worden door dat Hg in twee vormen opgenomen kan worden: Hg²⁺ complexen of methyalkwik (CH₃)₂-Hg welke zeer sterk van chemisch karakter verschillen en daardoor verschillende metabolisatie wegen hebben.

George en Pirie (1980) en Harrison en Lam (1985) constateerden ook een twee fasisch excretie proces voor resp. Zn²⁺ en Cu²⁺. Over een korte periode waarin de weefsels nog geen nieuwe steady-state hebben bereikt, hebben de zwak metaal gebonden snel gemetaboliseerde componenten een grotere bijdrage in de verlies termen. Op de lange duur worden componenten met een hoge bindings stabiliteit: de granula in de tertiaire lysosomen, belangrijker. Uiteindelijk zijn deze granula de belangrijkste Zn put en verklaren deze de langere halfwaarde tijden (George en Pirie 1980). Dit proces kan ook het verschil verklaren tussen de verschillende halfwaarde tijden die Riisgard et al (1985) gevonden hebben bij een continue en een plotselinge blootstelling aan zware metalen. Mogelijkerwijs speelt de inductie van MT synthese ook een rol in de verklaring voor de verschillende halfwaardetijden (Harrison en Lam 1985).

In schema wordt een samenvatting van de deels aanvaarde deels geopperde hypothesen en processen aangegeven, fig.2.1 .

3.1 inleiding

Modelberekeningen worden uitgevoerd op basis van invoerdata. Onderscheid wordt gemaakt in invoerdata en calibratie/validatie data. Calibratie data zijn de gegevens die gebruikt worden om het model te ijken. Validatie data zijn de gegevens die gebruikt worden om het model te testen. Beide modellen geven als resultaat de metaal concentraties in de mossel in $\mu\text{g/g adw}$ (asvrij drooggewicht).

Het black-box model heeft als invoerdata de opgeloste metaal concentratie in water. Dit is de metaalfractie die gefilterd is over een $.45 \mu\text{m}$ filter. Het fysiologisch gestructureerd model gebruikt opgeloste metaal concentraties, geadsorbeerde metaal concentraties aan POK (Particulair Organisch Koolstof) en de POK concentraties zelf.

Zoals eerder al is genoemd zijn de data afkomstig van verschillende bronnen. Een vereiste is echter dat de invoerdata gelijktijdig en op dezelfde locaties gemeten zijn met de metaal bepalingen uitgevoerd in mosselen. Helaas voldoet alleen de NOSPEC dataset aan deze eis. Een belangrijke beperking van deze dataset is de korte periode waarin gemeten is namelijk drie maanden in het voorjaar van 1986.

Zowel voor de Noordzee bij Noordwijk als voor de Westerschelde zijn modelberekeningen uitgevoerd. Voor Noordwijk zijn zowel WAKWAL data als NOSPEC data gebruikt. Voor de Westerschelde zijn alleen WAKWAL gegevens gebruikt. In het WAKWAL bestand zijn geen metaal gehalten in mosselen opgenomen, deze data zijn ontleend aan de Nederlandse bijdrage aan de Parijs/Oslo commissie, de ICES/JMG gegevens (Luten, 1986; Stronkhorst, 1988). De abiotische invoergegevens zijn samengevat weergegeven in tabel 1, de locaties zij aangegeven in figuur 3.0.

3.2 NOSPEC data

In voorjaar 1986 is voor de Nederlandse kust bij Noordwijk een uitgebreid onderzoek in het kader van NOMIVE-5 naar microverontreinigingen in water en biota uitgevoerd. Vijf punten, 2, 4, 10, 20 en 60 km uit de kust, zijn gedurende negen weken tussen 3 maart en 28 april 1986 wekelijks bemonsterd. Een groot aantal parameters zijn bepaald om de relatie tussen metaalspeciatie en biologische beschikbaarheid van metalen voor *M. edulis* te kunnen leggen (Eggens 1988). De modelberekeningen in dit rapport worden uitgevoerd met de opgeloste metaalconcentraties ($<.45 \mu\text{m}$) en de geadsorbeerde metaal concentraties aan POC, zie voor de Cd, Cu en Zn concentraties fig. 3.1 en 3.2. Juist deze parameters zijn gekozen om de verbinding met de WAKWAL/JMG data te kunnen maken. In UPTIMUM (1988) wordt ingegaan op de rol van de metaal speciaties bij de opname door mosselen.

Van de NOSPEC raai zijn de meetseries van 2 en 4 km gebruikt voor calibratie van de modellen en de meetseries van 20 en 60 km gebruikt voor validatie. De voor calibratie en validatie te gebruiken metaal concentraties in de mossel zijn te zien in fig. 3.3. Voor het cadmium gehalte van mosselen is loodrecht op de kust geen gradiënt te onderscheiden. Voor de koper en zink gehalten is een kleine gradiënt waarneembaar. Grote concentratie verschillen zijn zowel in de tijd als in de ruimte niet te zien.

3.3 SAWES data

De abiotische invoerdata voor de Westerschelde zijn ontleend aan het WAKWAL bestand. Calibratie en validatie data voor de mossel zijn afkomstig uit het JMG/ICES bestand. De metalen cadmium, koper, zink, chroom en kwik zijn in het WAKWAL bestand als totale en opgeloste concentraties gegeven in $\mu\text{g/l}$. Andere parameters uit het WAKWAL bestand die gebruikt zijn, zijn: temperatuur, zwevende stof (P000530) en de gloeirest van de zwevende stof (P000540). De berekeningswijze om van de laatste twee parameters het POK gehalte te berekenen is als volgt, POK in mg/l :

$$\text{POK} = 0.5 * (\text{P000530} - \text{P000540}) \quad (3.1)$$

De geadsorbeerde metaalconcentratie aan organisch koolstof, POC, wordt als volgt berekend, met Me_{ads} in $\mu\text{g.g adw}^{-1}$:

$$\text{Me}_{\text{ads}} = (\text{Me}_{\text{tot}} - \text{Me}_{\text{dis}}) / (\text{POK} / 1000) \quad (3.2)$$

In het JMG bestand zijn de volgende lokaties voor de Westerschelde bekend: Vlissingen, code 22.3.2, Terneuzen, code 22.2.2 en Zuidergat, code 22.1.3. Alleen lokatie Terneuzen komt overeen met WAKWAL lokatie S00129. De lokatie Vlissingen kent een verschil van $\pm 1 \text{ km}$, tussen het biota monsterpunt en het WAKWAL monsterpunt S00140. Voor de WAKWAL lokatie Zuidergat, S00118, zijn geen metaalconcentraties bekend. Daarom zijn de parameters van lokatie Lamswaarde, S00113, als invoer voor de modelberekeningen 'Zuidergat' gebruikt. Station S00113 ligt hemelsbreed $\pm 3 \text{ km}$ stroomopwaarts van station S00118. Alternatieve berekeningen voor cadmium, koper en zink zijn uitgevoerd met data van lokatie Hansweert (S00120). In tabel 3.1 is een samenvatting van deze data gegeven, die niet grafisch gepresenteerd worden.

De betrouwbaarheid van de opgegeven metaalconcentraties in het WAKWAL bestand betreffende de Westerschelde wordt ernstig in twijfel getrokken. Meettochten in het kader van project SAWES en een ICES intercalibratie meettocht resulteerden in afwijkingen van 20% tot 300% tussen de WAKWAL data en de extra gemeten data (G.Zwolsman pers.comm.). Deze afwijkingen lijken veroorzaakt te worden door verschillende voorbehandelingen van de monsters uit de Westerschelde door directie Zeeland (W.Zevenboom & W.Cofino pers.comm.).

Tijdens het calibreren is gebleken dat sinds halverwege 1982 een verandering in de gemeten opgeloste metaalconcentraties is opgetreden. Beide modellen waren alleen te calibreren op de periode vóór of ná 1982. Calibratie en validatie van de accumulatie modellen is uitgevoerd met data van ná juni 1982. Fig. 3.4 en 3.5 geven de opgeloste en de geadsorbeerde concentraties van cadmium, koper, zink, chroom en kwik voor de drie lokaties in de Westerschelde weer. Fig. 3.6 geeft de calibratie en validatie concentraties van de metalen in de mossel vanaf 1979 of 1980 tot 1987 voor dezelfde drie locaties.

Een aantal gegevens uit de WAKWAL dataset zijn verworpen. Als de opgeloste metaal concentratie groter is dan de totaal metaal concentraties in het water, dan zijn beide gegevens verworpen. Uitbijters die groter zijn dan 10x de gemiddelde waarde zijn eveneens verworpen omdat of dit tijdelijke verhogingen zijn waar de mossel niet op reageert of het zijn meetfouten. De dataset van cadmium voor locatie Vlissingen is in zijn totaal verworpen. Resultaten van cadmium voor Vlissingen worden wel gepresenteerd voor vergelijken van de resultaten tussen de locaties onderling, maar hebben geen verdere waarde.

Andere metaal data voor de Westerschelde zijn sporadisch beschikbaar, besloten is deze data te gebruiken als validatie set voor definitieve model simulaties.

table 3.1, Mean and standard deviation (between brackets) of abiotic input variables between 1-1-1982 and 1-1-1987

	NOSPEC ¹⁾		Western Scheldt		
	4 km	60 km	Vlissingen ²⁾	Terneuzen	Hansweert
salinity mg/l	28.6(1.8)	34.7(.24)	29.2(1.7)	23.5(2.6)	17.2(3.6)
dis Cd µg/l	.045(.0043)	.022(.0045)	.86(.95)	.49(.42)	.47(.28)
ads Cd µg/g	1.68(.40)	1.39(.90)	18.5(14.7)	21.0(12.4)	53.9(37.6)
ratio dis/tot Cd	--	--	85%(16%)	79%(12%)	69%(21%)
dis Cu µg/l	.76(.11)	.28(.054)	2.5(1.7)	3.01(2.01)	3.48(1.98)
ads Cu µg/g	40	40	343(213)	475(312)	750(456)
ratio dis/tot Cu	--	--	62%(16%)	59%(17%)	55%(18%)
POC mg/l	.72(.19)	.39(.10)	5.1(2.8)	5.4(3.1)	4.4(2.3)
POC mgC/g	--	--	114(54)	94(40)	107(52)
% metal uptake via food relative to water					
Cd	<10%	<10%	13% ³⁾	20%	29%
Cu	<10%	<10%	39%	44%	63%

1) data collected in spring 1986 from 1-2-1986 to 29-4-1986

2) input data for dissolved and adsorbed Cd for Vlissingen are rejected

3) based on calculations with rejected input data

4.1 black-box model

Het black-box model berekent de overall opname en afgifte van de metalen in de mossel. De interne fysiologische structuur van de mossel is genegeerd, daarom wordt gesproken van een black-box benadering.

Model I bestaat uit één vergelijking. Beschrijving van de model variabelen en coëfficiënten is gegeven in tabel 4.1, figuur 4.1 toont een stroomdiagram:

$$dC/dt = k_1 \cdot C_w - k_2 \cdot C \quad (4.1)$$

met een evenwichts concentratie in de mossel:

$$C_{ss} = k_1 / k_2 \cdot C_w \quad (4.2)$$

tabel 4.1, variabelen en constanten van model I

C	metaal concentratie in mossel,	($\mu\text{g.g adw}^{-1}$)
t	tijd in dagen	
C_{ss}	evenwichts concentratie op $t = \infty$,	($\mu\text{g.g adw}^{-1}$)
C_w	opgelost metaal concentratie in water,	($\mu\text{g.l}^{-1}$)
k_1	opname snelheids constante,	($\text{l.g adw}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)
k_2	afgifte snelheids constante,	(d^{-1})

De twee snelheids constanten k_1 en k_2 zijn berekend uit resultaten van accumulatie - eliminatie experimenten in het laboratorium.

Het metaal opname proces is passieve diffusie door het celmembraan met een concentratie gradient over de celmembraan, deze hypothese is in hoofdstuk 2 geformuleerd. De concentratie gradiënt is afhankelijk van de opgeloste metaal concentratie in het water en de interne metaal concentratie in de cel. Een continue adsorptie van metalen aan eiwitten in de cel, de metallothioneïnen, veroorzaken een bij benadering nul-concentratie van metalen in het celvocht. De eerste diffusie wet van Fick kan vereenvoudigd worden. Fick's eerste diffusie wet is:

$$q = D (\Delta C / \Delta z) \quad (4.3)$$

met q de flux ($\text{mg.m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), D de diffusie snelheids coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$), C de metaal concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$) en z dikte van de membraan (m). Als er een diffusie actief oppervlakte wordt aangenomen waarvan de grootte afhankelijk is van de biomassa van de mossel en als er een nul-concentratie in het celvocht wordt aangenomen, dan kan de vergelijking vereenvoudigd worden tot:

$$q' = K \cdot C_w \quad (4.4)$$

met q' de nieuwe flux ($\text{mg.g adw}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), C_w de metaal concentratie in water ($\mu\text{g.l}^{-1}$) en K de nieuwe diffusie snelheidsconstante ($\text{m}^3 \cdot \text{g adw}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$).

Als de metaal concentratie in de mossel in evenwicht is met de opgeloste metaal concentratie in het omgevende water (op tijdstip $t=0$), dan kan de diffusie snelheidsconstante K vereenvoudigd worden tot de bioconcentratiefactor k' ($m^3.g\ adw^{-1}$) of k'' ($l.g\ adw^{-1}$). Deze concentratiefactor kan eenvoudig afgeleid worden uit experimentele studies, zie voor de waarden van deze factoren bijlage 7.2, tabel 2. Als voorbeeld, voor cadmium is de concentratiefactor $3.44 \pm .025$ en voor koper $2.95 \pm .11$ ($l.g\ adw^{-1}$), (Adema, 1981). In model I wordt de ratio k_1 / k_2 ($l.g\ adw^{-1}$) de bioconcentratiefactor genoemd. Dus de factor k'' is ook gelijk aan de ratio k_1 / k_2 .

De eliminatie snelheidsconstanten zijn afgeleid van de biologische halfwaardetijden $T_{1/2}$ (d) van de afzonderlijke metalen in mossel volgens de volgende formule (4.5):

$$k_2 = \ln 2 / T_{1/2} \quad (4.5)$$

De gemiddelde waarde van verschillende literatuur bronnen is genomen. De waarden hiervan zijn vermeld in bijlage 7.2, tabel 6.

4.2 fysiologisch gestructureerd model

Opname van metalen is de som van opname via de kieuwen ($k_3.vv.C_w$) en via de darm ($k_4.vv.f.C_v$). De opname van metalen is verondersteld lineair gerelateerd te zijn aan de hoeveelheid water dat de kieuwen iedere dag passeert (ventilatie snelheid, vv) en de hoeveelheid gefilterd voedsel hierin (vv maal voedselconcentratie, f). Verondersteld is dat de excretie afhankelijk van de aktiviteit van de mossel, zie vergelijking en het stroomdiagram, figuur 4.2 :

$$dC/dt = k_3.vv.k_B.C_w + k_4.vv.f.C_v - re.k_5.C \quad (4.6)$$

De beschrijving van model variabelen en coëfficiënten is gegeven in tabel 3. De aktiviteit van de mossel (respiratie snelheid, re) wordt verondersteld bepaald te worden door voedselopname snelheid en standaard metabolisme snelheid (i) (GREWAQ, 1987). Met toenemende voedsel concentraties in het water, neemt de respiratie snelheid toe tot een maximum welke bepaald wordt door de Monod-coëfficient (h), de maximale hoeveelheid voedselopname per dag (GREWAQ, 1987), zie vergelijking (4.7):

$$re = d.vv.f / (vv.f + h) + i \quad (4.7)$$

De formulering van de ventilatie snelheid (vv) (Bayne, 1976) is essentieel voor metaal opname en eliminatie processen, zie vergelijking (4.8). De respiratie snelheid (zie 4.7) wordt voor een groot deel door de ventilatie snelheid bepaald.:

$$vv = a.M^b \quad (4.8)$$

De ventilatie snelheid zelf is gerelateerd met de hoeveelheid biomassa (M). Omdat toename van biomassa niet konstant is gedurende de gehele levenscyclus van de mossel, worden er drie afzonderlijke jaarklassen met drie verschillende groeisnelheden (g) verondersteld, zie vergelijking (4.9):

$$dM/dt = g.M \quad (4.9)$$

* Voor iedere jaarklasse worden de toestandsvariabelen berekend. Na 1 jaar worden de biomassa's en metaal concentraties doorgeschoven naar de volgende jaarklasse. De biomassa en metaal concentraties van de derde jaarklasse verdwijnt.

* De konstante K, afgeleid in vergelijking (4.4), is de accumulatie snelheidskonstante ($m^3.g\ adw^{-1}.d^{-1}$). Om K af te leiden uit hetzelfde experiment zoals dat gebruikt is in het vorige model (Adema, 1981), de accumulatie flux q' ($mg.g\ dw^{-1}.d^{-1}$) wordt berekend na 1 dag accumuleren en wordt gedeeld door de gemeten metaal concentratie C_w in water. Door de factor K te schalen op het gewicht van de gebruikte mossel van 0.8 g drooggewicht (dw) en een berekende (zie 4.8) ventilatie snelheid tussen 25 en $35\ l.d^{-1}$, wordt er een dimensieloze extractie efficiëntie bepaald. Als we voor maag/darm en kieuwen gelijke diffusie actieve oppervlakken veronderstellen, dan zijn de extractie efficiënties voor kieuwen en maag/darm, respectievelijk k_3 and k_4 , hetzelfde. Seizoens variaties zijn ingebracht door temperatuurs afhankelijke processen van groei (zie verg. (4.10) tabel 4.3) en ventilatie snelheid (zie verg. (4.11) tabel 4.3) (GREWAQ, 1987).

De eliminatie snelheidskonstante k_5 is gebaseerd op de verschillende halfwaardetijden van metalen in mossel zoals bepaald door verschillende bronnen, zie tabel 6 bijlage 7.2. De eliminatie snelheden moeten geïjkt worden op de halfwaardetijden van de afzonderlijke metalen. Uitgangssituatie is april, voor en tijdens de voorjaarsbloei, en een mossel van jaarklasse twee met een gewicht tussen de 0.5 en 1.2 g adw. Omdat de halfwaardetijd voor koper overeenkomt met de halfwaardetijd van een imaginair metaal alléén gebaseerd op de respiratiesnelheid (± 7 dagen), worden de halfwaardetijden van de andere metalen uitgedrukt in waarden relatief ten opzichte van koper. Met deze condities en voorwaarden wordt een dimensieloze eliminatie konstante k_5 berekend.

Koper en zink zijn essentiële metalen voor de meeste organismen, zo ook voor M. edulis (White en Rainbow, 1985). Deze auteurs geven koper en zink concentraties in de mossel voor niet-vervuilde locaties van resp. 11.0 en 105 $\mu g/g$ adw. DeKock en Marquenie (1981) geven achtergrond concentraties van resp. 7.8 en 80 $\mu g/g$ adw in winter en 6.2 en 67 $\mu g/g$ adw in zomer voor koper en zink. In het model is aangenomen dat regulatie van de essentiële metalen bij de excretie gebeurt. Daarom zijn drempelconcentraties voor de essentiële metalen vastgesteld op basis van achtergrond concentraties van niet-vervuilde plaatsen. In het model wordt bij het bereiken van de drempelconcentratie wordt metaal meer afgegeven. De eliminatie komt pas weer op gang als de bereikte interne concentratie groter is als de drempelconcentratie. De drempelconcentraties in het model is voor koper 5 $\mu g/g$ adw en voor zink 50 $\mu g/g$ adw.

* Voor de listing van beide modellen, zie bijlage 7.4. Voor de waarde van de gebruikte variabelen en coëfficiënten zie bijlage 7.5.

tabel 4.2, variabelen en konstanten van model II

M	biomassa van mossel,	(g adw)
g	temperatuurs afhankelijke groeisnelh.,	(d ⁻¹)
	met $g = g' \cdot e^{(q \cdot (T-20))}$	(4.10)
	g' groei snelh.,	(d ⁻¹)
	q temperatuurs groei konstante,	(°C ⁻¹)
	T temperatuur,	(°C)
vv	ventilatie snelh.,	(m ³ · (g adw · d) ⁻¹)
a	temperatuurs afhankelijke ventilatie snelh.,	(m ³ · d ⁻¹)
	met $a = r \cdot a'$	(4.11)
	r ventilatie temperatuur	
	coefficient	(-)
	a' ventilatie snelh. konstante,	(m ³ · d ⁻¹)
b	Bayne konstante voor ventilatie,	(-)
re	metabolische snelh.,	(d ⁻¹)
d	routine excretie coefficient,	(d ⁻¹)
f	POC concentratie in water,	(g adw · m ⁻³)
h	monod konstante,	(g adw · (g adw · d) ⁻¹)
i	temperatuurs afh. standaard excretie snelh.,	(d ⁻¹)
	met $i = i' \cdot e^{(s \cdot (T-20))}$	(4.12)
	i' standaard excretie snelh.,	(d ⁻¹)
	s temperatuur excretie konstante,	(°C ⁻¹)
	T temperatuur,	(°C)
C	metaal concentratie in mossel,	(μg · g adw ⁻¹)
k ₃	extractie efficiëntie metaal in kieuwen,	(-)
k _a	schaalfactor voor dimensie correctie,	(1000)
C _w	opgeloste metaal concentratie,	(μg · l ⁻¹)
k ₄	extractie efficiëntie metaal in darm,	(-)
C _v	geadsorbeerde metaal concentratie in voedsel	
	(POC),	(μg · g adw ⁻¹)
k ₅	eliminatie coefficient metaal,	(-)

5.1 inleiding

Beide modellen zijn gebruikt voor een groot aantal simulaties met verschillende datasets, De NOSPEC en de WAKWAL/JMG data. Calibratie is het ijken van de parameters van een model op een dataset, een specifieke situatie in dit geval de veldsituatie. Validatie is het testen van een gecalibreerd model op een onafhankelijke dataset, in dit geval andere veldlocaties.

De modellen zijn op beide datasets gecalibreerd. Na calibratie op de Noordzee data (NOSPEC) is het noodzakelijk gebleken een nieuwe calibratie voor de Westerschelde (WAKWAL/JMG) uit te voeren. Onafhankelijke datareeksen binnen de NOSPEC en WAKWAL/JMG data zijn gebruikt voor validatie. De NOSPEC data bevatten de metalen cadmium, koper en zink. De WAKWAL dataset bevat alle vijf de metalen: cadmium, koper, zink, chroom en kwik.

Een gevoeligheidsanalyse van de modellen is voor locatie Terneuzen uitgevoerd. Het interval is bepaald waarbinnen de modelresultaten geldig zijn. De breedte van de band om de gesimuleerde waarden is een maat voor de gevoeligheid van het model ten aanzien van de spreiding in de modelcoëfficiënten. (Klepper 1988).

De keuze voor één van de twee modellen wordt bepaald door: de validatie resultaten en de gevoeligheid van het model in verhouding tot de variantie in de velddata voor mosselen.

5.2 NOSPEC data

5.2.1 calibratie

In hoofdstuk 3 zijn de invoerdata van de NOSPEC serie besproken. Twee meetseries van mosselen zijn opgesteld, een lange meetserie waar mosselen circa drie maanden bij Noordwijk zijn uitgehangen en korte meetseries waar deze periode telkens een week is geweest. Bij calibratie en validatie zijn alleen de mosselgehaltenes van de 'lange' tijdseries gebruikt. Dit in verband met conditie verschillen die in de loop van tijd ontstaan zijn tussen Oosterschelde mosselen en Noordwijk mosselen. De biomassa van de mossel uit het 'lange' experiment is gemiddeld 0,55 gC dw en uit het 'korte' experiment is het gemiddeld 0,35 gC dw.

Figuren 5.1 en 5.2 tonen de calibratie resultaten van resp. model I en model II voor 4 km. Beide modellen zijn voor alle metalen behalve Cu redelijk tot goed gecalibreerd. Het eenvoudige model berekent de hoge Cu concentratie in mossel op dag 96 niet, terwijl het fysiologisch gestructureerde model deze hoge Cu concentratie wel berekent maar vervolgens het metaal te traag elimineert. Vermoedelijk wordt deze verhoogde Cu concentratie in de mossel veroorzaakt door een hoge concentratie Cu in de maag-darm tractus van de mossel, veroorzaakt door een uitbijter in de velddata, zie fig 3.2. Deze uitbijter wordt verder niet meer besproken daar de invloed op de mossel concentraties zelf gering is.

De waarden van model coëfficiënten zoals die gecalibreerd zijn voor de NOSPEC data, zijn vermeld in bijlage 7.2 en 7.5. In § 5.6 wordt hier nader op ingegaan.

5.2.2 validatie

Het testen van de gecalibreerde modellen is gedaan met de meetseries van 20 en 60 km. uit de kust. Hierbij is aangenomen dat deze meetseries onafhankelijk zijn van de meetserie op 4 km.

De validatie resultaten zijn te zien in fig. 5.3 tot 5.6. Beide modellen 'voorspellen' de velddata redelijk tot goed. Enige detail opmerkingen ten aanzien van zink zijn op zijn plaats. Het eenvoudige model, model I, geeft voor 20 en 60 km. voor de zink concentratie in de mossel een kleine onderschatting ($\pm 10\%$). Als de opgeloste zink concentraties met de andere metalen vergeleken worden, fig. 3.1, blijkt dat de concentratie daling voor zink een factor 10 bij 60 km. is, terwijl het voor de andere metalen een factor 3-5 is. Het eerste model is blijkbaar gevoeliger voor veranderingen in de opgeloste metaalconcentraties dan het tweede model. Dit kan duiden op een gevoeligheid van de concentratiefactor CF voor de opgeloste metaalconcentratie zelf. Het tweede model reageert minder uitgesproken op deze sterke concentratie daling van opgelost zink. Mogelijkerwijs voorkomt opname van zink met voedsel in dit tweede model de sterke daling van berekende zink gehalten in mossel.

De NOSPEC dataset wordt gekarakteriseerd door een gebrek aan dynamiek en onderlinge verschillen in metaalgehalten van de mossel, zie fig. 3.1, 3.2, 3.3 en tabel 3.1. Calibratie van dynamische modellen op een dergelijke dataset is niet goed mogelijk. Het goed afstellen van de proceskonstanten die accumulatie en eliminatie sturen wordt bemoeilijkt omdat in de dataset geen perioden van accumulatie of eliminatie van metalen zijn aan te wijzen.

De validatie van modellen op de meetseries van 20 en 60 km. zijn goed gelukt omdat verschillen tussen de invoer meetseries onderling gering zijn. Zink op 60 km. is een uitzondering, de model overeenkomst met de werkelijkheid is direkt zichtbaar minder.

5.3 WAKWAL-data

5.3.1 calibratie Terneuzen (S00118)

Na het model gecalibreerd te hebben voor de Noordzee bij Noordwijk voor de NOSPEC data, is het noodzakelijk gebleken voor de WAKWAL data van de Westerschelde een nieuwe calibratie uit te voeren. Mogelijke verschillen in meetmethoden, laboratorium methoden en veldsituatie met name speciatie verschillen zijn hier de oorzaak van. Een samenvatting van mogelijke speciatie (fractie) verschillen is gegeven in tabel 3.1.

Calibratie van de modellen is uitgevoerd voor locatie Terneuzen (Westerschelde boei 20), zie fig 5.7 en 5.8. Na calibratie is voor dezelfde locatie een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd. De invloed van de onzekerheid van modelparameters op modelresultaten is doorgerekend. Voor de variantie analyse van de parameters zie bijlage 7.2. De band tussen de gestippelde lijnen, de 25% en 75% kwartielen, geeft het bereik van de modelresultaten aan als gevolg van verschillende parameterkeuzen binnen de betrouwbaarheidsgrenzen van de parameters zelf. Hoe breder de band, desto gevoeliger is het model ten opzichte van veranderingen in de parameterwaarden. De betrokken parameters in de gevoeligheidsanalyse zijn: k_1 (CF), k_2 (HLF) (model 1); k_3 (XFF), k_4 (XFWA), k_5 (BIND), a (RCL10), b (RFEX), g (GROWT) (model 2) en de begin concentraties van metalen in mossel.

De gecalibreerde modellen verschillen onderling niet veel ten aanzien van gevoeligheid en dynamiek in de resultaten. Velddata van de metaal concentraties in de mossel zijn met bijbehorende spreiding in de figuren afgebeeld. De spreiding in modelresultaten is voor model I voor de metalen chroom en kwik kleiner dan de spreiding in velddata.

Voor cadmium zijn de variaties van het model en het veld min of meer gelijk. Voor koper en zink is de spreiding in het model groter dan de spreiding in de velddata. Het tweede model geeft hetzelfde beeld. Op grond van verschillen in de betrouwbaarheid van het model tov de velddata kan géén onderscheid tussen beide modellen gemaakt worden.

Het fysiologisch gestructureerde model heeft de biomassa van mossel als extra toestandsvariabele. Het verloop van de biomassa voor de drie jaar- klassen is te zien in fig. 5.9a. Fig 5.9b toont de gevoeligheidsanalyse van biomassa voor jaarklasse 2 voor Terneuzen compleet met velddata en bijbehorende spreiding, (het gemiddelde van lengteklasse 1, 25-30 mm., en lengteklasse 2, 31-37 mm.). De gevoeligheid van berekende metaal concentraties in mossel ten aanzien van parameters uit de groeivergelijking is gering. Om deze reden is het onbelangrijk een verbeterde versie van het groeimodel in te bouwen. De temperatuur die een invloed heeft op groei, ventilatie snelheid en standaard metabolisme, is gegeven als een "forcing function". Fig 5.9c toont deze temperatuursfunctie met bijbehorende velddata voor Terneuzen.

5.3.2 validatie Vlissingen en Zuidergat

Het model is gevalideerd voor locaties Vlissingen en Zuidergat. Het eerste model voorspelt redelijk de concentraties in mossel voor koper, zink, chroom en kwik bij Vlissingen, fig 5.10. De cadmium concentratie in mossel bij Vlissingen is een factor 3-4 lager dan de berekende concentratie in mossel. Het tweede model laat voor Vlissingen dezelfde resultaten zien, het berekende cadmiumgehalte een factor 3-4 te hoog. De rest van de berekende metaalgehalten is in dezelfde orde grootte, fig 5.11. De tendens is dat het tweede model betere voorspellingen voor chroom en kwik maakt dan het eerste model.

Validatie voor locatie Zuidergat wordt gefrustreerd door de afwezigheid van een lange tijdreeks van invoerdata. Het gevolg is één validatie waarde bij deze invoergegevens. Alleen orde grootte vergelijkingen van modelvoorspellingen en veldwaarden zijn mogelijk. Fig 5.12 en 5.13 laten zien dat voor de meeste metalen de voorspellingen in dezelfde grootte orde liggen als de gemeten concentraties in mossel. De berekende waarden zijn maximaal 100% hoger dan de veldwaarden. De voorspelling van kwik in mossel door het tweede model is een uitzondering. De voorspelling is een factor 80 tot 100 te hoog, fig 5.13e. De oorzaak van deze incidentele uitschieter is onbekend.

Voor cadmium, koper en zink is voor locatie Zuidergat een alternatieve berekening uitgevoerd met data van WAKWAL locatie Hansweert (S00120) in plaats van Lamswaarde (S00113). Nadeel is dat Hansweert stroomafwaarts gelegen is van het mossel verzamelpunt en de metaal monsters genomen zijn in de buurt van de monding van het Kanaal door Zuid-Beveland. Het voordeel is dat voor Hansweert een langere tijdserie beschikbaar is. Fig. 5.14 en 5.15 laten de model resultaten zien. Koper en zink gehalten in de mossel zijn binnen een factor 2 in overeenstemming met de gemeten veldwaarden. Deze simulatiewaarden verschillen niet veel van de locatie Lamswaarde, fig 5.12 en 5.13. Simulaties met cadmium zijn na 1984 wel in overeenstemming met de veldwaarden, voor 1984 wordt een factor 3 - 4 onderschat. De oorzaak hiervoor is onbekend.

De te hoge voorspelde cadmium gehalten in mosselen bij Vlissingen en te lage voorspelde gehalten bij Hansweert, fig 5.10a, 5.11a, 5.12a en 5.13a, zijn de enige systematische afwijking van betekenis. De WAKWAL cadmium data voor Vlissingen zijn onbetrouwbaar bevonden en daarom verworpen. Veel betekenis moet dus niet aan deze resultaten gegeven worden. De cadmium data bij Hansweert zijn helaas niet verworpen.

Waardoor de lage gemeten cadmium gehalten in het water veroorzaakt wordt, is mij niet bekend.

5.4 resultaten model I en model II

De modellen zijn gecalibreerd en gevalideerd. Vergelijken van validatie resultaten van de verschillende modellen geeft een indicatie over de voorspellingskracht van de modellen. Fig 5.16a - e toont modelresultaten van model I en II voor de datasets NOSPEC en SAWES uitgezet tegen de werkelijke metaal concentraties van mosselen. Opvallend is de gemiddeld hogere, een factor 5 - 8, cadmium concentratie in mossel in de Westerschelde dan in Noordzee mosselen. De concentraties voor koper en zink in mossel zijn in de Westerschelde en Noordzee vergelijkbaar.

Verschillen in metaalconcentraties in mossel op de Noordzee zijn klein, maximaal 10% . De Westerschelde heeft voor de cadmium en koper gehalten van mosselen een grote concentratie gradiënt van Zuidergat richting Vlissingen, een afname van ongeveer 100%. De concentratie gradiënt van zink is kleiner: $\pm 10\%$. Voor chroom is de gradiënt stroomopwaarts gericht: bij Vlissingen is het chroomgehalte van mosselen hoger dan bij Zuidergat. Voorspellingen van het metaalgehalte in mosselen op de Noordzee zijn in het algemeen beter dan de voorspellingen voor de Westerschelde omdat het bereik van de invoerdata op de Noordzee kleiner is dan van de Westerschelde.

Validatie resultaten van de modellen verschillen niet veel. Er is een kleine tendens dat model I voor cadmium, koper, chroom en kwik betere voorspellingen maakt. Model II maakt voor zink betere voorspellingen.

5.5 modelparameters

Modelcoëfficiënten kunnen op drie niveau's vergeleken worden:

- experimentele-literatuur waarden met gecalibreerde waarden
- waarden voor metalen onderling, zowel gecalibreerde als literatuur waarden
- NOSPEC calibratie waarden met SAWES calibratie waarden

De parameters in de modellen beschrijven twee gedeelten: een fysiologisch gedeelte (model II) en een accumulatie gedeelte (model I en II). Het fysiologisch gedeelte is slecht getest. De onzekerheids en de gevoeligheids analyses zijn uitgevoerd voor de parameters RFEX, RCL10, en GROWT. Een gevoeligheids analyse is uitgevoerd voor de parameters CTEX, CTGR, SESF, RESF en XREX. De bijdrage van deze parameters aan de gevoeligheid van het model ten aanzien van veranderingen in deze parameters is nihil. Deze coëfficiënten worden daarom niet verder besproken.

In appendix A wordt uitgebreid herkomst en afleiding van de parameters besproken die het accumulatie gedeelte dimensioneren. De gecalibreerde waarden van deze parameters zijn eveneens vermeld. Opvallend zijn de vaak aanzienlijke verschillen tussen literatuur en gecalibreerde waarden van de parameters (tabel 2, 6, 7 en 8, bijlage 7.2, voor resp CF, XFF en XFWA, en BIND en HLF). Deze verschillen treden vooral op bij coëfficiënten die de opname regelen (CF, model I; XFF en XFWA, model II). Bij het calibreren is meer speling toegestaan in opname termen dan in de afgifte termen zodat deze laatste parameters vaak beter met de literatuur waarden overeenstemmen dan de opname termen. De reden hiervoor is dat de opname termen gebaseerd zijn op één experiment, namelijk dat van Adema (1981) en de eliminatie termen op meerdere experimenten, zie hiervoor bijlage 7.2. De hiernavolgende bespreking zal zich voornamelijk beperken tot de opname termen.

De gecalibreerde parameters van het eerste model zijn de termen CF en HLF, resp. opname en afgifte coëfficiënten, zie tabel 2 en tabel 8 bijlage 7.2. Modelwaarden van CF zijn vergeleken met de literatuur waarden voor cadmium, koper en chroom een factor 5 - 8 te hoog, voor zink een factor 20. Kwik is een vreemde eend in de bijt: de CF is in het model een factor 2 lager dan in de literatuur (bijlage 7.2). De vreemde positie van kwik wordt verderop besproken. De halwaardetijd HLF is voor cadmium binnen het opgegeven betrouwbaarheids interval en 20% te laag voor zink. De halfwaardetijd voor koper is een factor 5 te hoog in NOSPEC. Binnen SAWES zijn alle HLF's innen het betrouwbaarheids interval.

De factor CF is in het model in alle gevallen (behalve kwik) hoger dan de literatuur waarden. Een verschil tussen de experimentele opzet van Adema en het veld is de voedselconditie voor de mossel. Bij weinig of geen voedsel worden er weinig of geen eiwitten (metallothioneïnen) aangemaakt voor metaal detoxificatie. Het uiteindelijke metaalgehalte in mossel is in de situatie zonder voedsel lager dan in een situatie met voedsel. Konsekventies hiervan zijn toxische effecten in het organisme bij lagere interne metaalgehalten. Deze gedachtengang is cf. de hypothese die in hoofdstuk 2 ontwikkeld is. Volgens deze hypothese komen metalen via passieve diffusie de cel (het organisme) binnen. Metalen worden weggevangen door gespecialiseerde eiwitten waardoor een constante concentratie gradiënt over de membraan gehandhaafd blijft. Een andere mogelijke bron van verschil is de externe metaal speciatie. In het lab-experiment worden de metalen als opgeloste zouten gedoseerd. Adsorptie vindt in het gefilterde zeewater alleen plaats aan de fractie $< 45 \mu\text{m}$. Het is mij onbekend wat dit voor invloed zou kunnen hebben op de kleinste metaalspeciaties zoals de metaalionen en de hydroxide complexen.

Als de gecalibreerde CF van cadmium ($15, 1. \text{g adw}^{-1}$) vergeleken wordt met een concentratie factor gebaseerd op een groot aantal veldstudies, dan wordt een waarde van $18.4 (1. \text{g adw}^{-1})$ gevonden. (Cossa, 1988). Dit betekent dat er inderdaad aanzienlijke verschillen zijn tussen lab ($3.4, 1. \text{g adw}^{-1}$) en veldomstandigheden. Voor cadmium is tevens een extractie efficiëntie bekend van 0.15% (Riisgard et al, 1987), dit komt min of meer overeen met de gecalibreerde extractie efficiëntie k_3 (XFWA) van 0.10%. Het verschil tussen het experiment van Adema ($k_3: .65\%$) en Riisgard kan verklaard worden door het verschil in niet of wel voeren. Gevoerde mosselen lijken een ander accumulatiepatroon te hebben.

Als de ontwikkelde hypothese uit hoofdstuk 2 waar zou zijn, zou voor alle metalen de factor CF op z'n minst in dezelfde grootte orde moeten liggen. De gecalibreerde concentratie coëfficiënt voor zink is ongeveer een factor 20 hoger dan voor de andere metalen. Onder laboratorium condities is dit verschil niet te vinden en zijn alle CF's bij lage dosering min of meer gelijk. De experimentele omstandigheden duiden op een mogelijke bevestiging van de hypothese. Wat opvallend is, is dat bij zeer lage opgeloste metaalconcentraties (de achtergrond concentraties in het experiment) voor zink de CF groot is. De opgeloste zink concentratie bij Terneuzen varieert tussen de 1 en $66 \mu\text{g.l}^{-1}$. De CF in het lab neemt in dat concentratie gebied af van 27 tot 2 l.gC^{-1} , zie tabel 2 bijlage 7.2. Andere metalen vertonen de verhoging van CF in de lage opgeloste concentratie gebieden (de 0-doseringen) niet. Als de gemiddelde concentratie in het veld in de zelfde orde grootte ligt als in het lab, dan is het grootste verschil tussen de CF voor zink in het lab en in het veld verklaard.

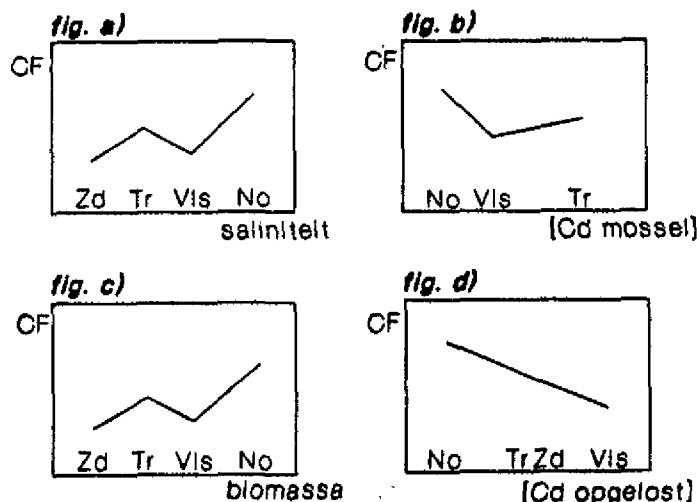
Niet verklaard is het grote verschil van de CF voor zink met de CF voor de andere metalen. Een hogere CF betekent een betere bindings of opname capaciteit voor zink dan voor de andere metalen. Een selectieve "put", een extra compartiment met een grotere opslagcapaciteit voor zink dan voor de andere metalen zou een verklaring kunnen zijn. Uit de literatuur is een dergelijk compartiment bekend: de tertiaire lysosomen in de nieren (George & Pirie 1980, George 1983b). Alle metalen kunnen in principe in deze lysosomen gebonden worden (George & Pirie 1980). Voor zink zou een grotere bindingscapaciteit in de lysosomen nodig zijn. George (1983b) laat zien dat cadmium beter gebonden wordt aan metallothioneinen dan zink en als gevolg daarvan wordt cadmium minder sterk in de lysosomen vastgelegd. De hypothese uit hoofdstuk 2 kan gehandhaafd blijven als de opslag mogelijkheden in de tertiaire lysosomen in de nieren groter zijn voor zink dan de opslagcapaciteit van de MT's en de lysosomen voor de andere metalen. Mogelijkerwijs heeft het afwijkende gedrag van de CF van zink in de lage concentratie gebieden ($2,9 \mu\text{g.l}^{-1}$) te maken met het feit dat zink een essentieel element is. Koper, ook een essentieel element, zou bij lage opgeloste concentraties hetzelfde verloop in CF moeten laten zien. De opgeloste koper concentratie zou dan lager moeten zijn dan de 0-dosering ($< 0,9 \mu\text{g.l}^{-1}$) uit Adema's experiment moeten zijn.

Kwik gedraagt zich in het experiment van Adema en het veld anders dan de andere metalen. De CF afgeleid uit Adema's experiment is een factor 20 hoger dan voor de meeste andere metalen. In het veld is dit een factor 2-5. Uit verschillende studies is bekend dat anorganisch kwik omgezet kan worden in methyl en dimethyl kwikverbindingen, methylering (Bisogni & Lawrence 1975; Jernelöv & Assell 1975). De hogere CF wordt veroorzaakt door een hogere opnamecapaciteit van organische kwikverbindingen. Bekend is dat methylkwik door een hoge vetoplosbaarheid (octanol/water partitie coëfficiënt) beter wordt opgenomen dan anorganische metaalspeciëaties. Opname van kwik is de som van opname van de organische en de anorganische kwikvormen, ieder met een eigen opname kinetiek. In de experimenten van Adema is CF (een partitie coëfficiënt!) voor kwik hoger dan in het veld. Een verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat onder experimentele condities meer organische kwikverbindingen aanwezig zijn geweest dan in het veld. Bevredigend is deze verklaring niet, test mogelijkheden ontbreken.

Bij de accumulatie coëfficiënten uit het tweede model ,XFF, XFWA en BIND, vallen de gecalibreerde waarden meestal binnen het spreidingsgebied zoals die berekend zijn in tabel 5, 6 en 7, bijlage 7.2. Voor de parameters XFF en XFWA is dit wezenlijk anders dan voor coëfficiënt CF uit het eerste model. De onnauwkeurigheid van de parameters XFF en XFWA is vele malen groter dan voor CF (vgl. de variatiecoëfficiënten uit tabel 2 en 5 bijlage 7.2). De kans dat een gecalibreerde waarde binnen het betrouwbaarheids interval ligt, is voor het tweede model dus groter dan voor het eerste model.

Waarden van de extractie-efficiënties XFF en XFWA voor kwik uit Adema's experiment zijn een factor 5 hoger dan voor de andere metalen. De gecalibreerde waarden voor coëfficiënten XFF en XFWA zijn juist voor kwik een factor 5 - 10 kleiner dan voor de meeste andere metalen. Waarschijnlijk wordt dit verklaard door de relatief kleine halfwaardetijd BIND die in het model voor kwik is gebruikt (BIND een factor 5 lager, XFF en XFWA een factor 70 lager dan de literatuur waarden).

De opname parameters CF, XFF en XFWA zijn locatie afhankelijk. Voor de Noordzee (NOSPEC) en de Westerschelde (SAWES) zijn afzonderlijke calibraties uitgevoerd. De trend voor beide modellen is dat alle opname termen lager zijn voor de Westerschelde dan voor de Noordzee. Een locatie afhankelijk proces lijkt de uiteindelijke interne metaalconcentratie in mossel te bepalen. In de figuren Ia t/m d zijn schematisch een aantal parameters uitgezet tegen de concentratie factor CF van cadmium.



Figuur Ia - d: Kwalitatieve relatie tussen concentratiefactor CF voor cadmium uit model I met enige omgevings parameters voor verschillende locaties. (Zd: Zuidergat; Tr:Terneuzen; Vls:Vlissingen; No:Noordzee bij Noordwijk)

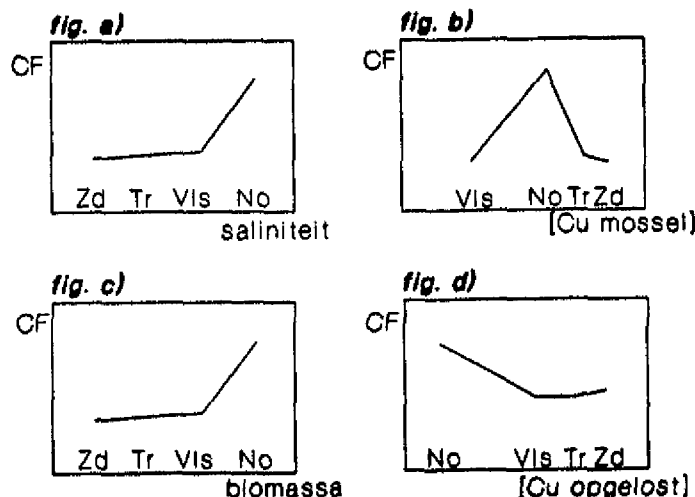
Fig a): CF tegen saliniteit.

Fig b): CF tegen cadmium concentratie in de mossel.

Fig c): CF tegen biomassa van de mossel

Fig d): CF tegen opgeloste ($<.45\mu\text{m}$) cadmium concentratie in het water

De opgeloste cadmium concentratie in het water, fig. Id is de enige veld factor die een consistent beeld voor de variatie in CF geeft. Bij toenemende opgeloste cadmium concentraties is een afname in CF te bemerken. Uit tabel 2 app.A blijkt dat deze afname in de CF's met toenemende opgeloste koper concentraties ook geldt voor de meeste andere metalen (Cd, Zn, Cr en Hg). Riisgard (et al 1987) vindt met toenemende opgeloste cadmium concentraties een afname van de cadmium opnamesnelheid bij *M. edulis* terwijl de cadmium afgiftesnelheid van de mossel constant blijft. Koper vertoont deze afname niet. Met toenemende opgeloste concentraties neemt eerst de CF af om daarna langzaam weer toe te nemen, tabel 2 app.A. Deze trend wordt ook in het veld gevonden, zie fig IIa - d.



Figuur IIa - d: Kwalitatieve relatie tussen concentratiefactor CF voor koper uit model I met enige omgevings parameters voor verschillende locaties. (Zd: Zuidergat; Tr: Terneuzen; Vls: Vlissingen; No: Noordzee bij Noordwijk)

Fig a): CF tegen saliniteit.

Fig b): CF tegen koper concentratie in de mossel.

Fig c): CF tegen biomassa van de mossel

Fig d): CF tegen opgeloste ($< .45\mu\text{m}$) koper concentratie in het water

De afname van CF impliceert een relatief lager niveau van de steady-state van het koper gehalte in mossel met toenemende opgeloste koper concentraties in het water. Dit kan duiden op een relatief verhoogde detoxificering en afgifte van koper bij toenemende externe concentraties. Een inductie van metallothioneinen bij verhoogde externe metaal belastingen is uit de literatuur bekend (George 1981). Onbekend is echter of dit gepaard gaat met een relatief verhoogde excretie van koper.

De biobeschikbaarheid van metalen varieert natuurlijk ook over verschillende lokaties. Om de afname van CF met toenemende opgeloste metaal concentraties te verklaren in termen van biobeschikbaarheid moet hetzelfde proces zich ook in de experimentele opzet van Adema hebben voorgedaan. Bij lage opgeloste metaalconcentraties is de biobeschikbare fractie hoog. De metaalspeciatie moet verschuiven in de richting van ion, hydroxide en chloride complexen. Een dergelijk speciatie proces is mij niet bekend.

De opname constanten uit het tweede model, XFF en XFWA laten dezelfde trend zien als voor de factor CF: lagere waarden voor de Westerschelde dataset dan voor de Noordzee dataset.

Helaas moet ik eraan herinneren dat de Westerschelde dataset voor de metalen niet betrouwbaar is. Hoe groot hiervan de invloed op bovenstaande bespreking is kan ik onmogelijk inschatten.

5.6 theoretische konsekwenties

Beide modellen zijn algemeen opgezet. Het eerste model is meer beschrijvend van aard dan het tweede model, het fysiologisch gestructureerde model. Beide modellen worden niet gefalsificeerd door validatie resultaten. De enige afwijkende voorspelling van de modelresultaten is het metaal cadmium op locatie Vlissingen en Zuidergat (Hansweert). In §5.3.3 wordt als mogelijke oorzaak de meetfouten in de WAKWAL data genoemd.

De conclusie die uit exercitie met deze modellen getrokken kan worden is dat de voornaamste bijdrage aan metaal belasting van mossel de opgeloste metaalconcentraties in het water is. De bijdrage van metalen via het voedsel aan de totale lichaamsbelasting is verwaarloosbaar tov. de opgeloste metalen, in de modelberekeningen gemiddeld 20% - 40% voor cadmium en koper bij Terneuzen. Het eerste model waarin géén voedselopname verwerkt is heeft dezelfde zo niet een betere voorspellingskracht dan het fysiologisch gestructureerde model.

Beide modellen laten zien dat één of meerdere wezenlijke aspecten ten aanzien van metaalaccumulatie niet in het model zijn opgenomen. Veelzeggend is de variatie van de concentratiefactor CF over verschillende locaties of verschillende metaalconcentraties. De afhankelijkheid van CF aan de opgeloste metaalconcentraties geeft geen indicatie omtrent achterliggende processen. In de vorige paragraaf is getracht volgens twee verklaringsschema's de achterliggende processen te noemen. Plausibele redenen zijn aan te voeren dat CF afhankelijk is van de interne structuur en processen van de mossel. Met name inductie van metallothioneïnen en opslag in de tertiaire lysosomen in de nier lijken bepalende processen te zijn. Alvorens een definitief oordeel te geven moet eerst de relatie interne concentratie - metaal speciatie (biobeschikbare fractie) nader uitgewerkt worden. In v.Haren & de Vries wordt hier nader op ingegaan.

5.7 modelkeuze

Nu beide modellen gec calibreerd en gevalideerd zijn, moet een keuze voor een van beide gemaakt worden. De keuze wordt gebaseerd op:

- modelgedrag in relatie met velddata (validatie)
- gevoeligheid van de modelresultaten tav modelparameters
- onzekerheden in model voorspellingen in relatie met de betrouwbaarheid van velddata
- overeenkomst van de uiteindelijke parameterwaarden met de literatuur waarden.

De resultaten voor beide modellen en de modelparameters in relatie met deze resultaten zijn besproken. Verschillen in de "voorspellingen" tussen beide modellen zijn in de meeste gevallen klein. Op theoretische gronden kan geen onderscheid gemaakt worden tussen beide modellen. Immers de metaal concentratie in mosselen wordt voornamelijk bepaald door de opgeloste metaalconcentratie in het water. De gec calibreerde accumulatie parameters liggen òf ver van de literatuur waarden af (model I, CF) òf de standaardfout van de parameters is van dezelfde orde grootte als de parameters zelf (model II, XFF en XFWA).

De conclusie is dat beide modellen min of meer gelijkwaardig zijn. Een keuze voor één van beide modellen kan niet berusten op criteria zoals deze hierboven gegeven zijn. De keuze zelf wordt ook bemoeilijkt door het feit dat voor locaties in de Westerschelde niet de juiste datasets voor validatie ter beschikking stonden. Nieuwe validaties moeten uitgevoerd worden als het waterkwaliteits model voor de Westerschelde opgeleverd wordt. De lokale opgeloste metaal concentraties voor Vlissingen en Zuidergat kunnen dan berekend worden.

Na calibratie zijn beide modellen redelijk beschrijvend voor de locatie Terneuzen. In de meeste gevallen worden de metaalconcentraties in de mossel redelijk tot goed beschreven. Het voorspellende karakter van de modellen bij de locaties Vlissingen en Zuidergat (Hansweert) echter, is onbevredigend. Voor alle metalen behalve cadmium is de voorspelling binnen een factor 2 - 3 van de gemeten metaalconcentraties in mossel op dat moment. Gerelateerd aan de betrouwbaarheid van de WAKWAL data, waar een factor 2 spreiding aan toegekend moet worden (W.Cofino pers. comm.) is de modelvoorspelling redelijk. Immers modellen kunnen nooit beter worden dan de betrouwbaarheid van de invoerdata. De betrouwbaarheid van de invoerdata bepaalt ook of verdere modelontwikkeling zinvol is.

De beschikbare velddata van contaminant concentraties in mossel bepaalt de mate van detaillering van de accumulatie modellen. Processen met een kleinere dynamiek dan de beschikbare velddata vallen buiten de mogelijkheden voor calibratie en validatie. Met de huidige dataset voor de Westerschelde van hooguit twee monsters per jaar is het onzinnig om het eenvoudige accumulatiemodel verder te verfijnen. Fysiologische uitbreiding van het accumulatie model moet op deze gronden dan ook afgewezen worden. Uitbreiding van model I met een afhankelijke concentratiefactor CF aan de opgeloste metaal concentraties zou een structurele verbetering van model I kunnen betekenen. Modelgedrag in extreme situaties kan dan waarschijnlijk overeenkomen met veldcondities.

Een keuze voor één van beide modellen kan gemaakt worden. Rigoreus hanteren van Ockam's scheermes leidt tot een adequaat eenvoudig model, model I. Dit criterium houdt in dat een verschijnsel met de meest eenvoudige en bevredigende theorie (model) verklaard wordt. Dit model voldoet totdat wordt of betere velddata beschikbaar komen of totdat processen worden bepaald die een beter verklarings model kunnen bieden.

Doel van het te ontwerpen modelinstrumentarium voor de Westerschelde is het voorspellen en evalueren van het lot en effect van toxische stoffen in het estuarium. Het uiteindelijke model moet wisselende omstandigheden ten aanzien van concentraties toxische stoffen met een zekere betrouwbaarheid kunnen voorspellen. Het bioaccumulatie - effecten model is de laatste trap in het waterkwaliteitsmodel voor de Westerschelde. Meerdere karakteristieke organismen uit verschillende milieu's, pelagische en bentisch, worden in het model verwerkt. De accumulatie van organische en anorganische microverontreinigingen worden in deze organismen berekend. De organismen waaraan gedacht wordt, zijn M.edulis (mossel) en Arenicola marina (wadpier), die respectievelijk pelagisch en bentisch levend zijn.

Tot nu toe is alleen accumulatie van zware metalen in M.edulis in modelvorm gegoten. Model I uit dit rapport geeft redelijk bevredigende resultaten. Verbetering van het modelgedrag kan waarschijnlijk tot stand komen als de concentratie factor CF via een eenvoudige empirische vergelijking afhankelijk wordt gemaakt van de opgeloste metaalconcentraties in water. Gezien de beschikbare velddata is het niet noodzakelijk een verder detaillering van de accumulatie processen in het model te maken. De structuur (de vergelijkingen) van model I is te gebruiken voor A.marina daar dit organisme waarschijnlijk de meeste contaminanten ook uit de waterfase in de bodem opneemt (Marquenie/Bruggeman(DBW)). Of literatuur onderzoek of experimenten zijn noodzakelijk om de CF's en HLF's voor de afzonderlijke metalen te bepalen. De op deze manier geconstrueerde modellen zijn empirisch van aard en dragen niet bij tot een beter begrip van de factoren die accumulatie processen bepalen. De hierboven beschreven modellen zullen waarschijnlijk voldoen aan de eisen zoals die gesteld zijn.

Wetenschappelijk gezien zijn de meer heuristische modellen interessant. Eén van de doelstellingen van SAWES is dat het te ontwikkelen modelinstrumentarium algemeen toepasbaar moet zijn. Modellen die een procesmatige achtergrond hebben, zijn op de lange termijn meer bevredigend. Binnen dit kader wordt binnenkort (juli of augustus) gestart met een jaarreeks bepaling van mossel en wadpier op twee locaties in de Westerschelde. De variabelen die bepaald worden zijn: vet, eiwit, glycogeen, omico en amico concentraties. De gedachte die hier achter zit, de interne partitionering, is in hoofdstuk 2 uitgewerkt. Metalen en organische microverontreinigingen dringen via passieve diffusie de cel of het organisme binnen. Vanuit de waterige fractie in het cytosol vindt verdeling van de contaminanten plaats over de verschillende substraten: eiwit, vet of glycogeen. De verdeling zelf wordt bepaald door distributiecoëfficiënten van de verontreinigingen. De algemene tendens is de hydrofobe contaminanten adsorberen aan de vet fractie en de hydrofiële contaminanten adsorberen aan de eiwitfractie.

Effecten van toxische stoffen zijn tot nu toe niet in de berekeningen opgenomen. De meeste toxische effect studies relateren een bepaalde dosis in het water (extern !) aan een bepaald effect. Deze studies zijn moeilijk naar het veld te extrapoleren gezien de vele verschijningsvormen van de metalen in het water. Hierdoor varieert de biobeschikbare fractie aanzienlijk. Een betere benadering is de interne toxicant concentraties relateren aan een bepaald effect: accumulatie - effect relaties. Kay (1984) heeft een aantal externe toxische metaalconcentraties omgerekend naar interne belasting, zie appendix B. De variatie in de toxische concentraties is daarom aanzienlijk. Beter kunnen experimenten cf. de Kock (1986) uitgevoerd worden, waar de toxische metaal concentraties in het organisme bepaald zijn.

Gedacht wordt één organisme: de mossel, als uitgangspunt te nemen en aan dit organisme de lethale en sublethale effecten te bepalen ten aanzien van de afzonderlijke toxicanten, de organische en anorganische microverontreinigingen. Voorgesteld wordt de volgende effecten te bepalen: mortaliteit, groei, reproductie, histopathologie en mogelijkserwijs een "No-Effect-Level" (NEL). De accumulatie - effect relaties die onderzocht worden zijn allen op individu niveau. De huidige populatie-dynamische theorieën laten het nog niet toe effecten op populatie niveau of hoger te evalueren.

Bij DGW en het NIOZ is op het moment een grootscheeps onderzoek gaande betreffende de effecten van toxicanten op bot. De relatie wordt getracht te leggen tussen interne belasting en sublethale effecten als histopathologie en carcinogeniteit. Experimenten met dit organisme worden uitgevoerd in het lab en op mesokosmos niveau. Een groot databestand van belasting van de bot en effecten op de bot voor zowel Westerschelde, andere estuaria als Noord-zee staan ter beschikking. Voorgesteld wordt om na de accumulatie modellen voor mossel en wadpier een accumulatie model voor bot te ontwikkelen. De mossel en wadpier modellen kunnen als invoer voor het bot model gebruikt worden.

De accumulatie modellen voor "mossel", "worm" en "vis" kunnen tot een groot accumulatie-metabolisme-effecten model gekoppeld worden. Het laagste trofische niveau bestaat uit schelpdieren en wormen, het hoogste trofische niveau bestaat uit toppredatoren: vogels en zeehonden. Organismen uit de lagere trofische niveau's nemen de organische en anorganische microverontreinigingen voornamelijk op uit de waterfase.

Het tweede trofische niveau bestaat uit "vis". Opname van contaminanten gaat vnl. via de waterfase, bijdrage uit het voedsel begint belangrijk te worden. Een detailmodel voor metabolisme en effecten van contaminanten op het individu (bot) is mogelijk. Bestaande onderzoekprogramma's (J.Boon, NIOZ; D.Vethaak/J.Marquenie, DGW) kunnen in één deelmodel gekoppeld en geëvalueerd worden. Theorie vorming is mogelijk gezien de integratie niveau's waarop de verschillende programma's werken verschillen (individu, mesokosmos, veld).

Het derde trofische niveau bestaat uit toppredatoren als zeehond en vogels. Het menu van de predatoren bestaat uit "schelp", "worm", "vis" of een combinatie. Effecten van contaminanten op vogels en zeehonden zijn onder experimentele omstandigheden waar de voedselbronnen wel of niet gecontamineerd zijn, te bepalen. In deze organismen vindt metabolisatie van de organische microverontreinigingen plaats. Onbekend is het toxische effect van deze metabolieten op het organisme. Voorgesteld wordt om daarom contaminant opname te relateren aan effecten. Met de onderliggende modules voor accumulatie is de contaminant opname via het voedsel te berekenen. Ook hier moet modelinspanning gecombineerd worden met experimenten (M.Scholten, R.v.Haren).

Effekt berekeningen op het niveau van toppredatoren is geen doelstelling van SAWES. Met een geringe meerinspanning kunnen de voor SAWES ontwikkelde accumulatie modellen als invoer voor dit gedeelte gebruikt worden. De experimentele ondersteuning dient vanuit andere projecten (VOTOX, STESSPAR) aangereikt te worden.

BIJLAGEN

LITERATUURLIJST

- Adema, D.M.M., 1981, Accumulatie en eliminatie van enkele metalen door de mossel *Mytilus edulis*, volgens laboratorium onderzoek., Rapport MT-TNO, MD-N&E 81/3, 1-32.
- Amiard, J.C.; Amiard-Triquet, C.; Berthet, B.; Metayer, C., 1986, Contribution to the ecotoxicological study of cadmium, lead, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*.
I. Field study, *Marine Biology*, 90, 425-431.
- Amiard-Triquet, C.; Berthet, B.; Metayer, C.; Amiard, J.C., 1986, Contribution to the ecotoxicological study of cadmium, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*., *Marine Biology*, 92, 7-13.
- Bayne, B.L., 1976, Marine mussels their ecology and physiology International Biological Programme 10, Cambridge University Press, Cambridge.
- Bayne, B.L.; Klumpp, D.W.; Clarke, K.R., 1984, Aspects of feeding, including estimates of gut residence time, in three mytilid species (*Bivalvia*, *Mollusca*) at two contrasting sites in the Cape Peninsula, South Africa., *Oecologia*, 64, 26-33.
- Bisogni, J.J.; Lawrence, A.W., 1975, Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments., *Journal WPCF*, 47, 135-152.
- Borchardt, T., 1983, Influence of food quantity on the kinetics of cadmium uptake and loss via food and sea water in *Mytilus edulis*., *Marine Biology*, 76, 67-76.
- Carpene, E.; George, S.G., 1981, Absorption of cadmium by gills of *Mytilus edulis* (L.), *Molecular Physiology*, 1, 23-34.
- Cossa, D., 1988, Cadmium in *Mytilus* spp.: Worldide inventory and relationship between seawater and mussel contents. ICES Mar.Chem.Work.Group, Netherlands 1988
- Eggens, M., NOSPEC rapport, nota DGW in voorbereiding.
- Engel, D.W., 1983, The intracellular partitioning of trace metals in marine shellfish, *The Science of the Total Environment*, 28, 129-140.
- Fowler, S.W.; Heyraud, M.; La Rosa, J., 1987, Factors affecting methyl and inorganic mercury dynamics in mussels and shrimp, *Marine Biology*, 46, 267-276.
- George, S.G.; Pirie, B.J.S., 1979, The occurrence of cadmium in sub-cellular particles in the kidney of the marine mussel *Mytilus edulis*, exposed to cadmium., *Biochemica et Biophysica Acta*, 580, 234-244.

George, S.G.; Pirie, B.J.S., 1980, Metabolism of zinc in the mussel, *Mytilus edulis*: a combined ultra structural and biochemical study., *Journal of the Marine Biological Association* UK, 60, 575-590.

George, S.G., 1980, Correlation of metal accumulation in mussels with the mechanisms of uptake, metabolism and detoxification: a review, *Thalassia Jugoslavica*, 16 (2-4), 347-365.

George, S.G., 1983, Heavy metal detoxification in the mussel *Mytilus edulis* composition of Cd-containing kidney granules (tertiary lysosomes), *Comparative Biochemistry and Physiology*, 76C, 53-57.

George, S.G., 1983, Heavy metal detoxification in *Mytilus* kidney -an in vitro study of Cd and Zn binding to isolated tertiary lysosomes, *Comparative Biochemistry and Physiology*, 76C, 59-65.

Haren, R.J.F. van; Vries, M. de, UPTIMUM, accumulatie model voor zware metalen in *Mytilus edulis*, WL rapport, in voorbereiding.

Harrison, F.L.; Lam, J.R., 1985, Partitioning of copper among copper-binding proteins in the mussel *mytilus edulis* exposed to soluble copper, *Marine Environmental Research*, 16, 151-163.

Janssen, H.H.; Scholz, N., 1979, Uptake and cellular distribution of Cadmium in *Mytilus edulis*, *Marine Biology*, 55, 133-141.

Jernelov, A.; Asell, B., The feasibility of restoring mercury-contaminated waters., 299-309.

Kay, S.H., 1984, Decision making guidelines Toxicity evaluation of contaminants Initial Draft, Environmental Protection Agency, draft report.

Kay, S.H., 1985, Cadmium in aquatic food webs, *Residue Reviews*, 96, 13-43.

King, D.G.; Davies, I.M., 1987, Laboratory and field studies of the accumulation of inorganic mercury by the mussel *Mytilus edulis*, *Marine Pollution Bulletin*, 18, 40-45.

Kock, W.C. de, 1986, Monitoring bio-available marine contaminants with mussels (*Mytilus edulis* L.) in the Netherlands, *Environmental Monitoring and Assessment*, 7, 209-220.

Kock, W.C. de; Marquenie, J.M., 1981, De experimentele toepassing van de mossel, *Mytilus edulis*, L., bij het meten van zware metalen en organische micro-verontreinigingen in Nederlandse kustwateren., Rapport MT-TNO, MD-N&E 81/2, 1-37.

Kohler, K.; Riisgard, H.U., 1982, Formation of metallothioneins in relation to accumulation of Cadmium in the common mussel *Mytilus edulis*, *Marine Biology*, 66, 53-58.

GREWAQ, 1987 (draft), GREWAQ An ecological model for lake Grevelingen (The Netherlands) report on investigations, WL, T0215-03.

Luoma, S.M., 1983, Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review, *The Science of the Total Environment*, 28, 1-22.

Luten, J.B.; Bouquet, W.; Burggraaf, M.M.; Rauchbaer, A.B.; Rus, J., 1986, Trace metals in mussels (*Mytilus edulis*) from the Waddenzee, coastal North Sea and the estuaries of Ems, Western and Eastern Scheldt, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 36, 770-777.

O'Donnel, J.R.; Kaplan, B.M.; Allen, H.E., 1985, Bioavailability of trace metals in natural waters, *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Seventh Symposium*, eds. Cardwell, R.D.; Purdy, R.; Bahner, R.C. Philadelphia, 485-501.

Pentreath, R.J., 1973, The accumulation from water of Zn⁶⁵, Mn⁵⁴, Co⁵⁸ and Fe⁵⁹ by the mussel *Mytilus edulis*, *Journal Marine Biological Association UK*, 53, 127-143.

Rainbow, P.S., 1985, Accumulation of Zn, Cu, and Cd by crabs and barnacles, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 21, 669-686.

Ray, S., 1984, Bioaccumulation of cadmium in marine organisms, *Experientia*, 40, 14-23.

Reimers, R.S.; Krenkel, P.A., 1974, Kinetics of mercury adsorption and desorption in sediments, *Journal WPCF*, 46, 352-365.

Riisgard, H.U.; Kiorboe, T.; Mohlenberg, F.; Drabaek, I.; Pfeiffer Madsen, P., 1985, Accumulation, elimination and chemical speciation of mercury in the bivalves *Mytilus edulis* and *Macoma balthica*, *Marine Biology*, 86, 55-62.

Riisgard, H.U.; Bjornestad, E.; Mohlenberg, F., 1987, Accumulation of cadmium in the mussel *Mytilus edulis*: kinetics and importance of uptake via food and sea water, *Marine Biology*, 96, 349-353.

Schulz-Baldes, M., 1974, Lead uptake from sea water and food, and lead loss in the common mussel *Mytilus edulis*, *Marine Biology*, 25, 177-193.

Simkiss, K., 1983, Lipid solubility of heavy metals in saline solutions, *Journal of the Marine Biological Association UK*, 63, 1-7.

Sunda, W.G.; Engel, D.W.; Thuotte, R.M., 1978, Effect of chemical speciation on toxicity of cadmium to grass shrimp, *Palaemonetes pugio*: importance of free cadmium ion, *Environmental Science and Technology*, 12, 409-413.

Viarengo, A.; Palmero, S.; Zanicchi, G.; Capelli, R.; Vaisierre, R.; Orunesu, M., 1985, Role of metallothioneins in Cd and Cu accumulation and elimination in the gill and digestive gland cells of *Mytilus galloprovinciales* Lam., *Marine Environmental Research*, 16, 23-36.

Viarengo, A.; Moore, M.N.; Mancinelli, G.; Mazzucotelli, A.; Pipe, R.K.; Farrar, S.V., 1987, Metallothioneins and lysosomes in metal toxicity and accumulation in marine mussels: the effect of Cadmium in the presence and absence of phenanthrene, *Marine Biology*, 94, 251-257.

White, S.L.; Rainbow, P.S., 1985, On the metabolic requirements for copper and zinc in molluscs and crustaceans., *Marine Environmental Research*, 16, 215-229

Young, D.R.; Folsom, T.R., Loss of Zn^{65} from the California sea mussel *Mytilus californianus*,.

Zandee, D.I.; Kluytmans, J.H.; Zurburg, W.; Pieters, H., 1980, Seasonal variations in biochemical composition of *Mytilus edulis* with reference to energy metabolism and gametogenesis, *Netherlands Journal of Sea Research*, 14, 1-29.

ZMAS, 1984, Zware metalen in aquatische systemen
Geochemisch en biologisch onderzoek in RIJN en MAAS en de
daardoor gevoede bekkens., TNO, IB, WL, .

velddata mosselen

Voor de calibratie en de validatie van het model worden gemeten metaal concentraties in de mossel M. edulis gebruikt. Het is belangrijk te weten hoe groot de variatie van de 'bron' zelf is. Hiervoor is een variantie analyse van duplo's van verschillende monstertochten uitgevoerd. De variatie coëfficiënt van de duplo's is bepaald. Deze duplo's zijn apart gemonsterd, apart gehomogeniseerd en apart geanalyseerd. In tabel 1 zijn de verschillende variatie coëfficiënten gegeven.

Tabel 1: variatie coëfficiënten van duplo's voor velddata mosselen

	Adema 1981 ¹⁾		Kock ea.1981 I		Kock ea.1981 II		NOSPEC		max
	v %	n	v %	n	v %	n	v %	n	v %
Cd	16	1	0 - 28	7	5	1	1 - 8	10	28
Cu	8	1	1 - 19	7	7	1	0 - 5	10	19
Zn	15	1	0 - 7	7	2	1	1 - 4	10	17
Cr	25	1	3 - 77	7	5	1	-		77
Hg	-		-		2	1	-		25 ²⁾

1) lab experiment van Adema 1981 niet meegeteld voor de bepaling maximale variatie coëfficiënt.

2) gebaseerd op 1 duplo bepaling, daarom schatting gemaakt v=25% .

I gebaseerd op RWS meetnet 1.

II gebaseerd op RWS meetnet 2.

n aantal duplo's wat bepaald is.

Het empirische accumulatie model

concentratie faktor CF

In het simulatie model rekent op basis van asvrij drooggewicht. De concentratie factor CF wordt dus als volgt bepaald:

$$CF = \text{conc}_{\text{mossel}} / \text{conc}_w \quad (8)$$

$$= \mu\text{g.gC}^{-1} / \mu\text{g.l}^{-1} = \text{l.gC}^{-1}$$

De CF wordt bepaald op dag 25 in het experiment. Dit is de laatste accumulatie dag. Voor sommige metalen is de mossel op dit moment in evenwicht met de waterfase: Zn, Cu en Hg. Voor Cd en Cr is nog geen evenwicht bereikt.

Op dag 25 zijn de interne concentraties in duplo bepaald, zie bijlage 3 Adema 1981.

tabel 2 conc.factor CF, 1.g ⁻¹ natgewicht (ng) en asvrijdrooggewicht (adw)													
metaal		opg.metaal conc. in water bepaald bij 4 doseringen		min. ng adw		gem. adw		max ng adw		se v%		model NOSPEC SAWES	
Cd	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	L	1.0	.44	3.41	3.44	.44	3.46	.025	.73	17	15		
	H	3.4	.35	2.78		.48	3.9						
	M	3.2	.18	1.38		.20	1.55						
Zi	O	2.9	3.2	24.6		3.3	26.7						
	L	48	.33	2.77	2.89	.36	2.94	.085	2.9	70.4	45		
	H	146	.19	1.46		.26	1.99						
	M	149	.23	1.77		.28	2.10						
Cu	O	.9	.72	5.57		.77	6.16						
	L	3.0	.37	2.84	2.95	.37	3.06	.11	3.7	15	5		
	H	8.5	.34	3.05		.40	3.38						
	M	8.7	.55	4.20		.57	4.35						
Cr	O	-	-	-		-	-						
	L	1.0	.11	0.77	1.05	.18	1.33	.28	26.7	-	8		
	H	9.4	.08	0.64		.14	1.05						
	M	9.7	.06	0.47		.07	.51						
Hg	O	<.04	-	-		-	-						
	L	.08	6.63	46.6	49.3	7.3	52.	2.7	14.9	-	25		
	H	.2	6.75	54.6		7.5	58.9						
	M	.22	6.18	46.9		7.1	54.5						

biologisch accumulatie model

extraktie efficiëntie: XFF en XFWA
(Adema 1981)

In het model wordt de extraktie efficiëntie (= de hoeveelheid opgenomen metalen per hoeveelheid metalen in het doorgefilterde water per biomassa mossel per dag). In formule ziet het er als volgt uit:

$$\text{extr. eff.} = \text{accumulatie flux} / ((\text{conc}_w * \text{vent.snelh.} / \text{gewicht}) \quad (1)$$

Deze formule is in 4.3 beter uitgewerkt. De betrouwbaarheid van deze formule is afhankelijk van de betrouwbaarheid van de verschillende onderdelen. Achtereenvolgens komen deze coëfficiënten aan bod.

Het ventilatie volume is de hoeveelheid water die de mossel per dag verpompt, zie 4.2. De berekening van het ventilatie volume (v.v) gebeurt als volgt:

$$v.v = aW^b \quad \text{met } W \text{ is gewicht mossel in gC dw} \quad (2)$$

Voor een mossel met een gewicht van 0,8 gC dw kan dit v.v afhankelijk van de coëfficiënten a en b variëren tussen de 1,2 en 4,5 l.h⁻¹ (p 7.20 Klepper 1987). De temperatuur waarbij de experimenten zijn uitgevoerd is circa 15⁰ C zodat de coëfficiënten a en b de volgende waarden kunnen hebben:

tabel 3 coëfficiënten voor v.v bij 15 ⁰ C Bayne 1976	
a	b
1,66	0,49
1,94	0,39
1,35	0,34

In de experimenten van Adema is het drooggewicht van de mossel op dag 1 0,493 gC dw. Onder deze condities is het ventilatie volume resp. 1,17, 1,47 en 1,06 l.h⁻¹. De uiterste waarden waaronder het v.v varieert zijn:

$$v.v = 25,44 - 35,28 \text{ l.d}^{-1}$$

In Adema's accumulatie experimenten worden drie kondities vergeleken. Deze kondities verschillen onderling in de toegevoegde metaal hoeveelheden, respektievelijk: geen, laag en hoog. Bij de berekening van de extr.eff. is telkens de "lage" konditie gekozen, omdat deze het meest met de veld situatie overeen zou komen. Conc_w, de opgeloste metaal concentratie in het water varieert volgens Adema aanzienlijk. Gegevens over de variantie worden in haar rapport niet vermeld. De gemiddelde concentraties zijn vermeld in tabel 2.

De conc. metalen in het organisme zijn gegeven in mg.kg⁻¹ natgewicht. Voor de omrekening naar drooggewicht wordt de volgende term gebruikt:

$$\text{kg nat} / \text{kg droog} = 2,9/0,493 = 5,88 \quad (3)$$

(de data zijn afkomstig uit Adema 1981, bijlage 4). In de experimentele opzet van Adema zijn op dag 25 twee monsters genomen. Deze monsters zijn verwerkt tot afzonderlijke homogenaten. Op dag 25 zijn in de homogenaten van de hoogste toegevoegde concentratie twee keer de concentratie bepaald. De standaardfout is bepaald met de twee uiterste waarden van deze vier getallen. Uit fig.7.1 blijkt dat de standaardfout proportioneel is met de gemiddelde concentratie in het organisme, daarom wordt de standaardfout proportioneel teruggerekend naar de lagere gemiddelde concentratie in het organisme. De standaard deviatie van het gemiddelde (standaardfout, se) per metaal is bepaald met de bekende formule (sd = steekproefstandaarddeviatie), tevens is de variatie coëfficiënt v bepaald:

$$sd = \sqrt{(\sum(x_i - x_{gem})^2 / (n-1))} \quad (4)$$

$$se = sd / \sqrt{n} \quad (5)$$

$$v = se.100\% / x_{gem} \quad (6)$$

tabel 4 geschatte standaardfout in gemeten mossel concentraties berekeningen gebaseerd op bijlage 2, Adema 1981 de min, max en de se zijn gebaseerd op de metingen van dag 25 bij de hoogste toegevoegde concentratie

metaal	min.conc max.conc org.dag25	se	se _{prop}	v %	conc. org. geen dosering	mg.kg ⁻¹ nat gew. lage dosering
Cd	1.18 1.63	0.23	0.03	16	dag 0 0.13 - 0.19 dag 1 0.14 - 0.20	0.18 - 0.24
Zn	27.8 37.8	5.	1.7	15	dag 0 8.9 - 12.4 dag 1 8.3 - 11.7	9.8 - 13.2
Cu	2.88 3.36	0.24	0.08	8	dag 0 0.93 - 1.09 dag 1 0.82 - 0.98	1.07 - 1.23
Cr	0.77 1.27	0.25	0.04	25	dag 0 0.02 - 0.1 dag 1 0.0 - 0.07	0.02 - 0.1
Hg	-	-	-		dag 0 0.004 dag 1 0.009	0.03

De accumulatie flux $(= (\text{conc dag0, geen} - \text{conc dag1, laag}) / \text{dag})$ kan nu bepaald worden. Als er in het experiment na één dag eliminatie van metalen bij de blanco opstelling plaats heeft gevonden, is gesteld dat de accumulatie flux berekend moet worden door de geëlimineerde hoeveelheid metalen bij de hoeveelheid geaccumuleerde metalen op te tellen. Vervolgens kan de extraktie efficiëntie berekend worden. De accumulatie flux wordt berekend nadat de mossel één dag geaccumuleerd heeft. De eliminatie van opgenomen metalen uit de mossel is dan waarschijnlijk nog niet of nauwelijks op gang gekomen. De accumulatie flux die na één dag bepaald wordt is de netto accumulatie flux.

tabel 5 accumulatie flux en extractie efficiëntie: XFF en XFWA									
accumulatie flux ($\mu\text{g.}(\text{gC.d})^{-1}$)					extractie efficiëntie (-)				
	natgewicht		drooggewicht						
	min	max	min	max	min	max	se*	gem.*	v%
Cd	-0.01	0.11	-0.059	0.65	-.0008	.013	.0065	.0065	100
Zn	1.5	4.9	8.82	28.8	.0026	.012	.0047	.0073	64
Cu	0.09	0.41	0.53	2.41	.0025	.016	.0068	.0093	73
Cr	-0.04	0.1	-0.25	0.59	-.0035	.012	.006	.006	100
Hg	0.026		0.15		.026	.036	.005	.031	16
* bij de bepaling van de variantie en het gemiddelde zijn de negatieve waarden opgetrokken naar 0 zodat de variantie niet groter kan worden dan het gemiddelde									

tabel 5 model waarden voor XFF en XFWA				
model	XFF		XFWA	
	NOSPEC	SAWES	NOSPEC	SAWES
Cd	.0015	.0010	.0015	.0010
Zn	.013	.0025	.013	.0025
Cu	.0075	.0020	.0075	.0020
Cr		.00033		.00033
Hg		.00042		.00042

halfwaarde tijden BIND en HLF

Uit verschillende literatuur bronnen zijn halfwaarde tijden (HLF) bekend. De faktor BIND is te berekenen uit HLF. BIND is een retentie faktor gebaseerd op de halfwaarde tijd van koper, zie 4.2.

$$\text{BIND} = \text{HLF}_{\text{me}} / \text{HLF}_{\text{Cu}} \quad (7)$$

In de hierna volgende tabel zijn de halfwaarde tijden voor de verschillende metalen opgesomd met het gemiddelde en de variantie. In tabel 7 zijn de waarden vermeld zoals deze in het model gebruikt worden.

tabel 6 halfwaarde tijden metalen					
metaal	halfwaarde tijd (d)	referentie	gemiddelde	se	v %
<u>Mytilus edulis</u>					
Cd	14 - 29 300 96 - 190	Scholz 1980 George 1980 Borchardt 1986	125	53	42
Zn	1,3 - 60* > 50	George 1980 George ea. 1980	55	5	9
Hg	53 293**	Riisgard ea. 1985	293	-	-
<u>Mytilus galloprovinciales</u>					
Cd	21 125	Majori ea. 1973 Viarengo ea. 1985	73	52	71
Cu	4 9 - 10	Majori ea. 1973 Viarengo ea. 1985	7	3	43
Hg	92 40 - 152	Majori ea. 1973 Fowler ea. 1978	95	40	42
CH ₃ Hg	377	Fowler ea. 1978	377	-	-
<u>Mytilus californianus</u>					
Zn	76 ± 3.5	Young ea. 1967	76	3.5	5
* afhankelijk van opgeloste concentratie, hlf = 60 d genomen					
** resp. tijdelijke en chronische metaal blootstelling, hlf = 293 d					

tabel 7 model waarden BIND (model II) en HLF (model I)														
metaal BIND (-)								HLF (d)						
	model								model					
	min	gem	max	se	NOSPEC	SAWES	v%	min	gem	max	se	NOSPEC	SAWES	v%
Cd	3.1	17.9	42.9	15.8	6.5	9	42	22	125	300	53	120	100	42
Zn	7.1	5.9	8.6	.7	3.8	3.8	9	50	55	60	5	40	55	9
Cu	.6	1	1.4	.4	1.1	1.	43	4	7*	10	3	33	3	43
Cr	-	-	-	-	-	1.4		-	-	-	-	-	30	
Hg	-	41.9	-	-	-	9		-	293	-	-	-	130	
* waarde van M. galloprov.														

biologisch gedeelte biologisch accumulatie model

* Het fysiologie gedeelte kent een aantal algoritmen voor:

- groei
- ventilatie volume (zie verg.(2))
- respiratie: standaard en routine metabolisme.

De variabelen in deze vergelijkingen zijn temperatuur afhankelijk. Deze temperatuur afhankelijkheid is overgenomen uit het model GREWAQ, eveneens als de beide respiratie termen. In deze appendix wordt daarom geen variantie analyse van deze termen en vergelijkingen gemaakt. De eerste twee algoritmen ten aanzien van groei en ventilatie volume worden wel geëvalueerd.

De groei vergelijking is de bekende exponentiële groei:

$$W(t) = W(t-1) + wbt \quad (8)$$

De coëfficiënt b is temperatuur afhankelijk. In het model worden drie jaarklassen onderscheiden. De coëfficiënt b is voor elk van deze jaarklassen verschillend. De groei coëfficiënt is geschat aan de hand van de veldwaarden voor de biomassa's van M.edulis zoals die beschikbaar zijn in de NOSPEC en De SAWES datasets.

tabel 8 groei coëfficiënten b voor drie jaarklassen , d^{-1}							
	GREWAQ	NOSPEC	SAWES	min	max	se	v %
GROWT(1)		.013	.013				
GROWT(2)	.005	.064	.0045	.005	.064	.0295	86
GROWT(3)		.0064	.0015				

Het ventilatie volume wordt berekend met vergelijking (2). In Bayne 1976 is een tabel gegeven met verschillende waarden voor de parameters a en b . Tabel 10 geeft een samenvatting van deze tabel.

tabel 9 coëfficiënten voor berekening ventilatie volume verg. (2)					
	min	gem	max	se	v %
RCL10 (a) ($m^3.d^{-1}$)	.03	.073	.115	.042	59
RFEX (b) (-)	.23	.49	.74	.26	53

TOXICITEIT METALEN VOOR BIVALVEN EN MOLLUSGEN CADMIUM voor berekende interne en externe metaal concentraties					
soort	extern conc. $\mu\text{g.l}^{-1}$	intern (asd) conc. $\mu\text{g.gC}^{-1}$	duur d	effect	referentie
mussel	0 - 109	0 - 172.5	17	geen effect op groei	Poulsen et al 1982
"	"	"	"	geen effect op netto metabolisme	"
mussel	veld	1.27 schoon 1.61 vervuild	-	geen effect zie koper	Viarengo 1982
oyster	25	264.5	8 wk	geen effect groei	Ward 1982
	10	143.7	16 wk	groei reductie	
oyster	5 - 15	103.5 - 310.5	33 - 37 wk	productie abnorm. larven	Zaroogian & Morrison 1981
mollusc	veld	31.05 - 295.6	-	geen effect op akt.glycolytische enzymen	Shore et al 1975
"	"	"	"	geen effect op bloed glucose	"
"	"	481.9 - 615.3	"	toename in bloed glucose	"
bivalve	700	1150 (nier)	5 d	nier weefsel kleurde van donker naar licht bruin	Carmichael & Fowler 1981

TOXICITEIT METALEN VOOR BIVALVEN EN MOLLUSCEN KOPER
voor berekende interne en externe metaal concentraties

soort	extern conc. $\mu\text{g.l}^{-1}$	intern conc. $\mu\text{g.gC}^{-1}$	duur d	effect	referentie
mussel	40	57.5 (digestive gland)	3 d	stabiliteit lysosomen verminderd	Viarengo et al 1981a
"	80	235.18 kieuw 64.4 dig. gland 15.2 mantel	7 d	afname in amino-zuur opname en eiwit synthese	"
mussel	0 - 75	0 - 46 digestive gland	3-4 wk	lysosoom stabiliteit is inverse van conc.	Harrison & Berger 1982
mussel	veld schoon en vervuild	5.06 schoon 26.68 vervuild digestive gland	-	afname in amino-zuur opname en eiwit synthese	Viarengo et al 1982
mussel*	25 - 280	57.5 - 115	5-50d	LC ₅₀	de Kock 1986
bivalve	0 - 18	0 - 125.4 (kieuw)	30 d	geen effect op Na/K regulatie	Roesjadi 1980
	39 - 82	172.5 (kieuw)	"	Na/K regulatie verstoord, lage overleving	
	0 - 39	0 - 172.5 (kieuw)	"	toegenomen 'acid fosfatase' in kieuw	
* enige experiment waarin de interne concentratie bepaald is					

bijlage 7.4 LISTING MODEL

FTN7X,L,T,C

\$CDS ON

SUBROUTINE USER

C

C UPDATE: <880426.1136>

C-----

C-----

C BBBB II AAAAAAAA MMM MMM

C BB BB II AA AA MMMM MMMM

C BB BB II AA AA MM MM MM MM

C BBBBBB II AA AA MM MM MM

C BB BB II AAAAAAAAAA MM MM

C BB BB II AA AA MM MM

C BBBBBB II AA AA MM MM

C

C BIOLOGICAL ACCUMULATION MODEL HEAVY METALS FOR MYTILUS EDULIS

C AUTHOR RJF VAN HAREN, NOVEMBER 1987; BASED ON MUM JULY 1987

C (VERSION FOR WESTERSCHELDE,VLISSINGEN, S00140)

C-----

IMPLICIT REAL(A-Z)

INTEGER NY,L

INCLUDE USER.COM,LIST

INCLUDE STAT.COM,LIST

INCLUDE SSTAT.COM,LIST

INCLUDE MAIN.COM,LIST

C load time series for input data:

C particulate organic matter: CPOC

C dissolved and adsorbed heavy metal concentrations

C for Cd, Cu, Zn, Cr and Hg resp 1,2,3,4 and 5

C dissolved MS, ug/l; adsorbed MC, ug/gC

CALL TIMSER(TVLIS,POC(1),TIME,STARTYEAR,CPOC,'GRPOC')

CALL TIMSER(TVLIS,MCV1(1),TIME,STARTYEAR,MC1,'GRMS1')

CALL TIMSER(TVLIS,MCV2(1),TIME,STARTYEAR,MC2,'GRMC2')

CALL TIMSER(TVLIS,MCV3(1),TIME,STARTYEAR,MC3,'GRMC3')

CALL TIMSER(TVLIS,MCV4(1),TIME,STARTYEAR,MC4,'GRMC4')

CALL TIMSER(TVLIS,MCV5(1),TIME,STARTYEAR,MC5,'GRMC5')

CALL TIMSER(TVLIS,MSV1(1),TIME,STARTYEAR,MS1,'GRMS1')

CALL TIMSER(TVLIS,MSV2(1),TIME,STARTYEAR,MS2,'GRMS2')

CALL TIMSER(TVLIS,MSV3(1),TIME,STARTYEAR,MS3,'GRMS3')

CALL TIMSER(TVLIS,MSV4(1),TIME,STARTYEAR,MS4,'GRMS4')

CALL TIMSER(TVLIS,MSV5(1),TIME,STARTYEAR,MS5,'GRMS5')

C

forcing function for temperature

TEMP = 11. - 9.* COS(2* 3.1416 * (TIME - 45.)/360)

TMP = TEMP

```

C          *** BIOLOGICAL/FYSIOLOGICAL PART ***
C          *** DYNAMIC ACCUMULATION MODEL ***
C          *** THREE YEARCLASSES ***

C          temp. dependent constants for growth (XTMG)
C          and respiration (XTMR)
XTMR      = EXP(CTEX*(TEMP-20.))
XTMG      = EXP(CTGR*(TEMP-20.))

C          clearance rate: M3/GC.D
IF(TEMP.LE.2.0) TR = 0.4
IF(TEMP.GE.8.0) TR = 1.0
IF(TEMP.GT.2.0 .AND. TEMP.LT.8.0) THEN
    TR = 0.1 *(TEMP - 2.00) + 0.4
ENDIF

C          yearclass loop, NY, for mussel; three ageclasses
C          with different fysiological parameters

DO 200 NY = 1,NYCL

C          calculation of temp. dependent growth, 1/d
G = GROWT(NY) * XTMG

C          scaling clearance rates    M3/GC.D
CLRSF = TR * RCL10

C          volume of filtration/feeding: M3/GC.D
FCOMP = (1./ (AAL * WEIGT(1))) **RFEX
VVFF = CLRSF * (AAL*W(NY))**RFEX * FCOMP

C          quantity filtered matter: GC/GC.D
FOOD = CPOC * VVFF

C          standard, routine and total excretion: 1/d
SEXSF = SESF * XTMR
REXSF = RESF * FOOD / (FOOD+XREX) * XTMR
RESP = SEXSF + REXSF

C          changes in biomass of Mytilus in gC/d asd
SW(NY) = W(NY)*G

C          *** METAL ACCUMULATION DYNAMIC MODEL ***
C          Cd, Cu, Zn, Cr and Hg resp 1,2,3,4 and 5

C          *** CADMIUM ***

C          calculation of dissolved metal uptake rates , ug/gC.d
FCONW = XFWA1 * VVFF * MS1 * 1000.

C          calculation of food uptake rates, ug/gC.d
FCONF = FOOD * MC1 * XFF1

```

C calculation of excretion rates ug/gC.d
 REXC = RESP / BIND1
 FEXCP = REXC * CO1(NY)

C excretion limitation for essential metals
 IF(CO1(NY) .LE. THCON1) FEXCP = 0.

C total changes in concentration heavy metals in M.edulis
 SCO1(NY) = FCONW + FCONF - FEXCP

C calculation bio-halftime and rel. foodcontribution
 HLIF1(NY) = CO1(NY) / (2 * FEXCP)
 FWP1(NY) = FCONF / (FCONF + FCONW) * 100.

C *** COPPER ***

FCONW = XFWA2 * VVFF * MS2 * 1000.
 FCONF = FOOD * MC2 * XFF2
 REXC = RESP / BIND2
 FEXCP = REXC * CO2(NY)
 IF(CO2(NY) .LE. THCON2) FEXCP = 0.
 SCO2(NY) = FCONW + FCONF - FEXCP
 HLIF2(NY) = CO2(NY) / (2 * FEXCP)
 FWP2(NY) = FCONF / (FCONF + FCONW) * 100.

C *** ZINC ***

FCONW = XFWA3 * VVFF * MS3 * 1000.
 FCONF = FOOD * MC3 * XFF3
 REXC = RESP / BIND3
 FEXCP = REXC * CO3(NY)
 IF(CO3(NY) .LE. THCON3) FEXCP = 0.
 SCO3(NY) = FCONW + FCONF - FEXCP
 HLIF3(NY) = CO3(NY) / (2 * FEXCP)
 FWP3(NY) = FCONF / (FCONF + FCONW) * 100.

C *** CHROMIUM ***

FCONW = XFWA4 * VVFF * MS4 * 1000.
 FCONF = FOOD * MC4 * XFF4
 REXC = RESP / BIND4
 FEXCP = REXC * CO4(NY)
 IF(CO4(NY) .LE. THCON4) FEXCP = 0.
 SCO4(NY) = FCONW + FCONF - FEXCP
 HLIF4(NY) = CO4(NY) / (2 * FEXCP)
 FWP4(NY) = FCONF / (FCONF + FCONW) * 100.

C

*** MERCURY ***

```

FCONW = XFWA5 * VVFF * MS5 * 1000
FCONF = FOOD * MC5 * XFF5
REXC  = RESP / BIND5
FEXCP = REXC * CO5(NY)
IF( CO5(NY) .LE. THCON5 ) FEXCP = 0.
SCO5(NY) = FCONW + FCONF - FEXCP
HLIF5(NY) = CO5(NY) / (2 * FEXCP)
FWP5(NY) = FCONF / (FCONF + FCONW) * 100.

```

200 CONTINUE

C

*** SHIFTING YEARCLASSES ***

C

shifting internal concentration to next yearclass

C

after each simulation year (=360 days),

C

for yearclass 1 the initial values will be used

IF((MOD(TIME,360.).EQ.0).AND.(TIME.GT.0))THEN

DO 300 L = 3,2,-1

CO1(L) = CO1(L-1)

CO2(L) = CO2(L-1)

CO3(L) = CO3(L-1)

CO4(L) = CO4(L-1)

CO5(L) = CO5(L-1)

300 CONTINUE

CO1(1) = CONC11

CO2(1) = CONC12

CO3(1) = CONC13

CO4(1) = CONC14

CO5(1) = CONC15

ENDIF

C

shifting weight to next yearclass

IF((MOD(TIME,360.).EQ.0).AND.(TIME.GT.0))THEN

DO 310 L = 3,2,-1

W(L) = W(L-1)

310 CONTINUE

W(1) = 0.05

ENDIF

C

*** ANALYTICAL SOLUTION ***

C

*** MORE SIMPLE DIFFERENTIAL EQUATION ***

C

computing steady-state internal concentration

C

for resp. Cd, Cu, Zn, Cr and Hg

COSS1 = MS1 * CF1

COSS2 = MS2 * CF2

COSS3 = MS3 * CF3

COSS4 = MS4 * CF4

COSS5 = MS5 * CF5

C calculation internal conc. change after accumulation
C or elimination

SC0Y1 = LOG(2.)/HLF1 *(COSS1 - COY1)
SC0Y2 = LOG(2.)/HLF2 *(COSS2 - COY2)
SC0Y3 = LOG(2.)/HLF3 *(COSS3 - COY3)
SC0Y4 = LOG(2.)/HLF4 *(COSS4 - COY4)
SC0Y5 = LOG(2.)/HLF5 *(COSS5 - COY5)

RETURN
END

tabel 1, Coëfficiënten fysiologisch gedeelte model II

parameter	model waarde	omschrijving	eenheid	parameter §4.2
WEIGT(1)	.02	startgewicht	gC afd	
WEIGT(2)	.12			
WEIGT(3)	.25			
GROWT(1)	.013	relatieve groeisnelheid	1/d	g'
GROWT(2)	.005			
GROWT(3)	.005			
POP(1)	.25	rel. biomassa bijdrage aan	(-)	
POP(2)	.5	de totale populatie		
POP(3)	.25			
RCL10	.075	stand. vent. vol. bij 10'C	m3/(gC.d)	a
RFEX	.25	Bayne konstante	(-)	b
CTEX	.04	temp.coeff. stand. excr.	1/'C	s
CTGR	.09	groei temp. coeff.	1/'C	q
SESF	.025	rel. stand. excr. snelh.	1/d	i'
RESF	.025	rel. routine excr. snelh.	1/d	d
XREX	.02	monod konst.routine excr.	gC/(gC.d)	h

tabel 2, Coëfficiënten accumulatie gedeelte model II				
para-meter	model waarde	omschrijving	eenheid	para-meter § 4.2
XFWA Cu	.0020	extractie eff. water	(-)	k ₃
XFWA Cd	.0010			
XFWA Zn	.0025			
XFWA Cr	.00033			
XFWA Hg	.00042			
XFF Cu	.0020	extractie eff. voedsel	(-)	k ₄
XFF Cd	.0010			
XFF Zn	.0025			
XFF Cr	.00033			
XFF Hg	.00042			
BIND Cu	1	retentie factor bij excretie	(-)	k ₅
BIND Cd	9			
BIND Zn	3.8			
BIND Cr	1.4			
BIND Hg	9			
CTMO Cu	5.	begin conc. zw.met. in mossel	ug/gC	
CTMO Cd	.5			
CTMO Zn	90.			
CTMO Cr	-			
CTMO Hg	-			
THCON Cu	.001	drempel conc. ess. met.	ug/g	
THCON Zn	.001			

tabel 3, Coëfficiënten black-box model, model I				
para-meter	model waarde	omschrijving	eenheid	parameter § 4.1
CF Cu	5	extractie eff. voedsel	1.gadw	k ₁
CF Cd	15			
CF Zn	45			
CF Cr	8			
CF Hg	25			
HLF Cu	3	halfwaarde tijd	(d)	k ₂
HLF Cd	100			
HLF Zn	55			
HLF Cr	30			
HLF Hg	130			

Model I bestaat uit een vergelijking. Beschrijving van de model variabelen en coëfficiënten is gegeven in tabel 4.1:

$$dC/dt = k_1 \cdot C_w - k_2 \cdot C \quad (4.1)$$

met een evenwichts concentratie in de mossel:

$$C_{ss} = k_1 / k_2 \cdot C_w \quad (4.2)$$

tabel 4.1, variabelen en constanten van model I

C	metaal concentratie in mossel, ($\mu\text{g.g adw}^{-1}$)
t	tijd in dagen
C_{ss}	evenwichts concentratie op $t = \infty$, ($\mu\text{g.g adw}^{-1}$)
C_w	opgelost metaal concentratie in water, ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
k_1	opname snelheids constante, ($\text{l.g adw}^{-1}.\text{d}^{-1}$)
k_2	afgifte snelheids constante, (d^{-1})

Bovenstaande vergelijking kan op de volgende manier analytisch opgelost worden:

$$d(C_t - C_{ss})/dt = -k \cdot (C_t - C_{ss})$$

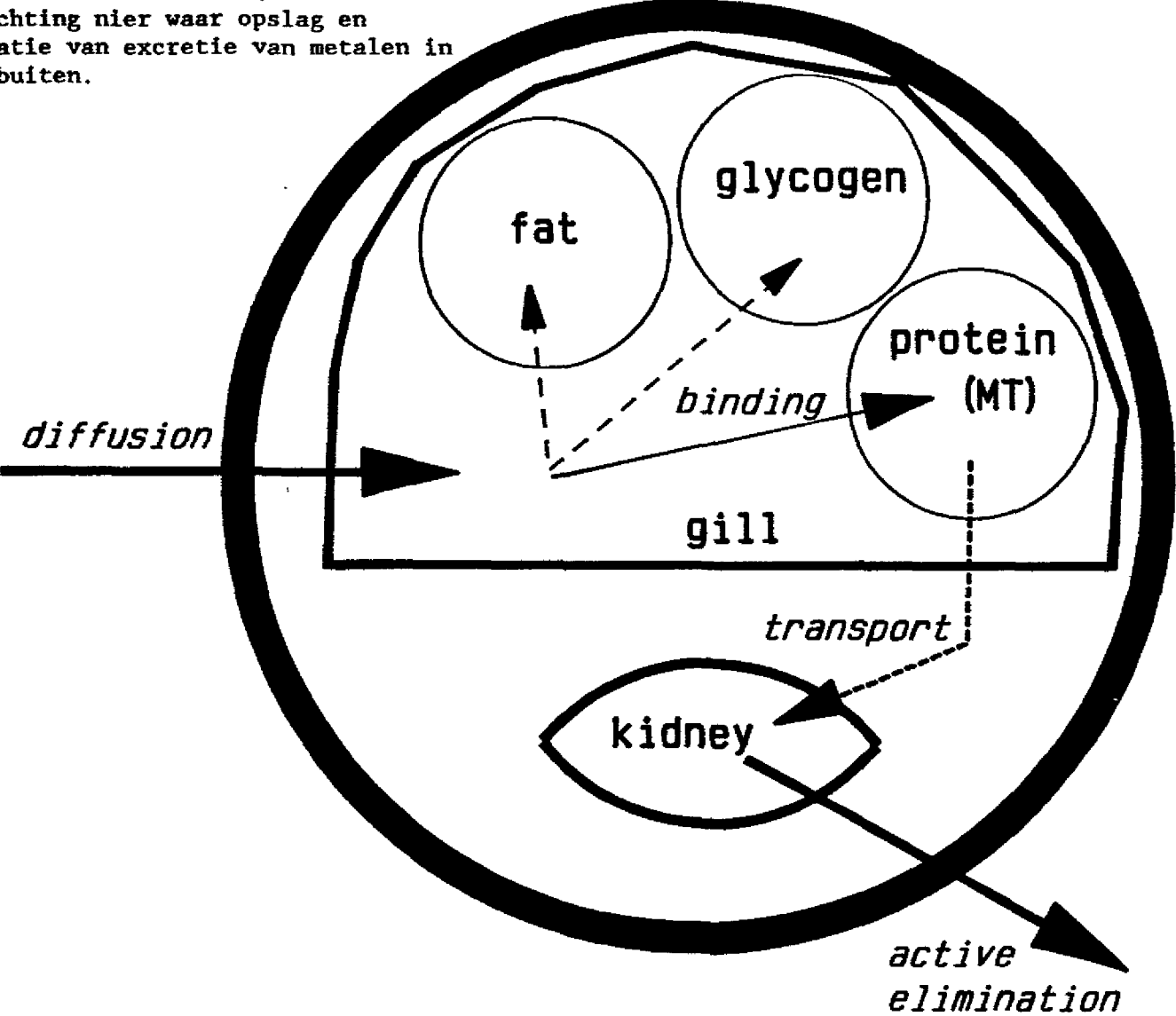
$$(C_t - C_{ss}) = (C_t - C_{ss})_0 \cdot e^{(-kt)}$$

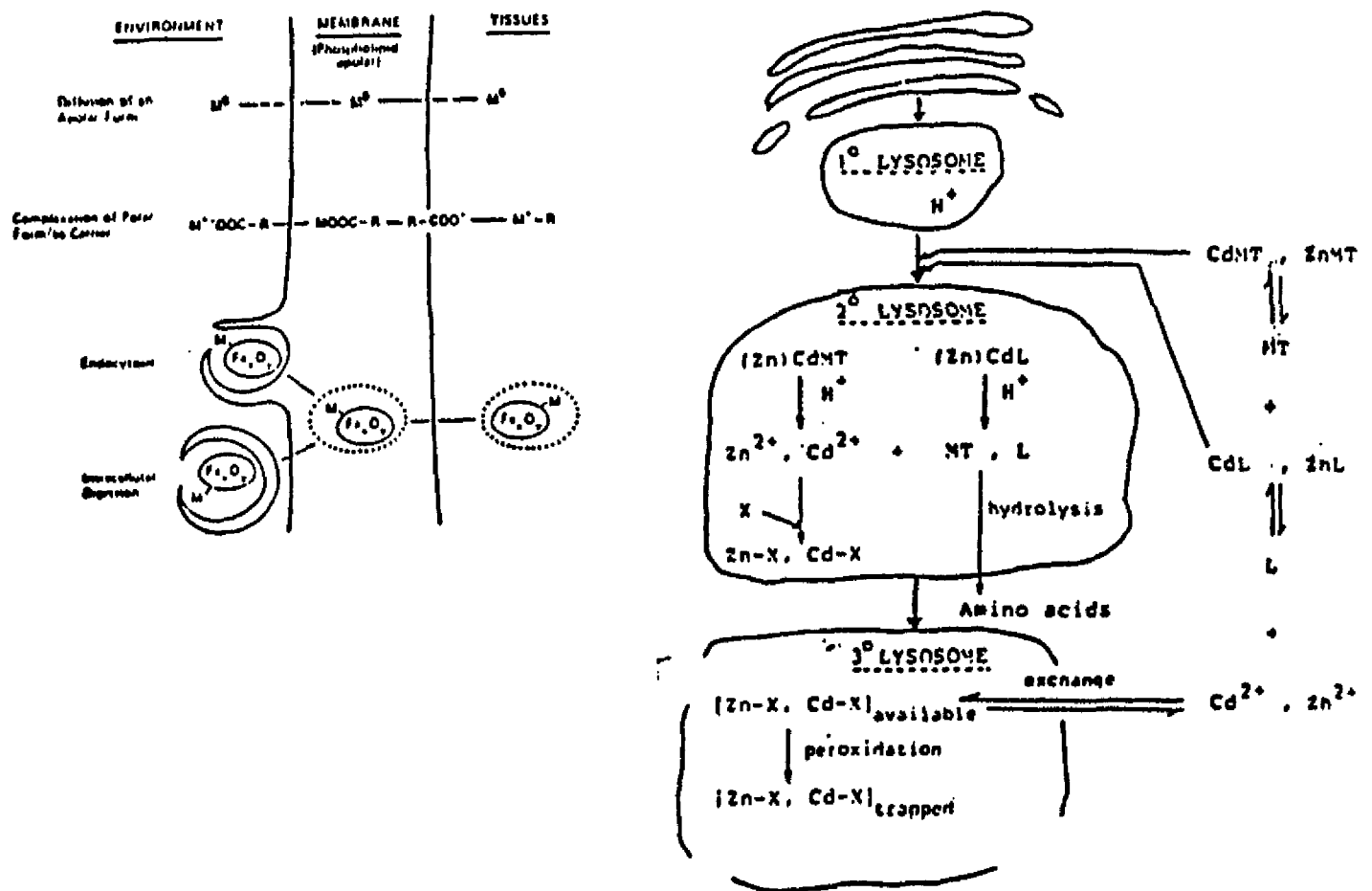
$$C_t = C_{ss} + C_{t0} \cdot e^{(-kt)} - C_{ss} e^{(-kt)}$$

$$C_t = C_{t0} e^{(-kt)} + C_{ss}(1 - e^{(-kt)})$$

figuur 2.1 Samenvattend schema voor externe metaalspeciatie, accumulatie, intern metaal metabolisme en excretie in de mossel *M. edulis*. De biobeschikbaarheid is afhankelijk van de speciatie van de metalen (schema afkomstig uit Stumm en Bilinsky 1972). Gedacht wordt dat de ioniare fractie biologisch beschikbaar is. Opname geschiedt door passieve diffusie door het celmembraan waarna onmiddellijke binding aan de eiwitfractie (metallothioneinen) plaatsvindt. Transport is daarna richting nier waar opslag en afgifte plaatsvindt. Afgifte is een combinatie van excretie van metalen in kalkconcreties en passieve diffusie naar buiten.

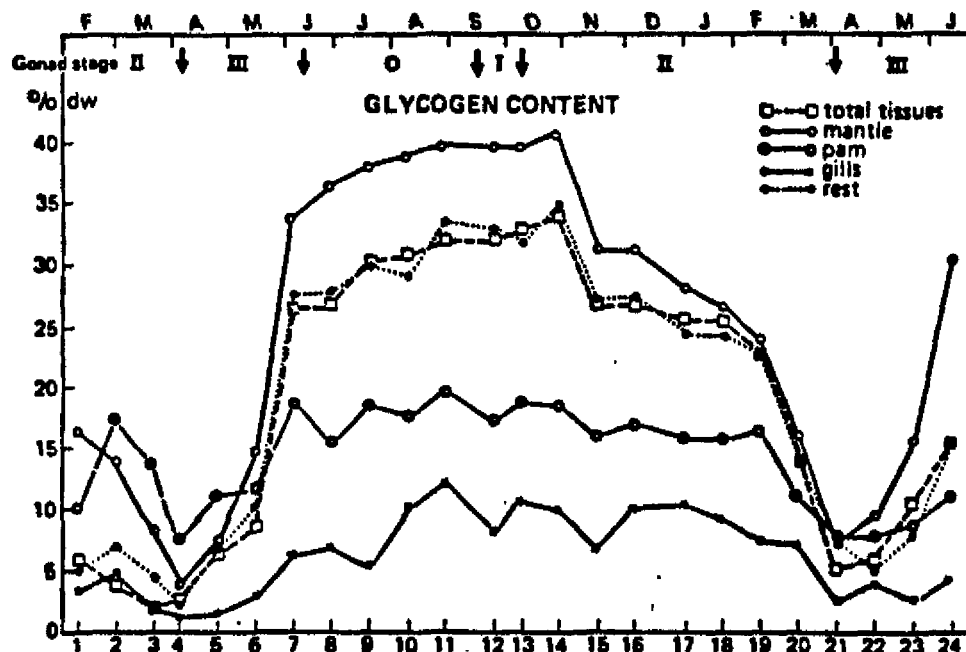
afstand	1 m	10 m	100 m	1000 m (1 km)	grote
metale	metale	metale	metale	metale	metale
$\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3^{3+}$ $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ Ag_2S	$\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}$ $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S
$\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}$ $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ Ag_2S	$\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}$ $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S
$\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}$ $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ Ag_2S	$\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}$ $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Ag_2S





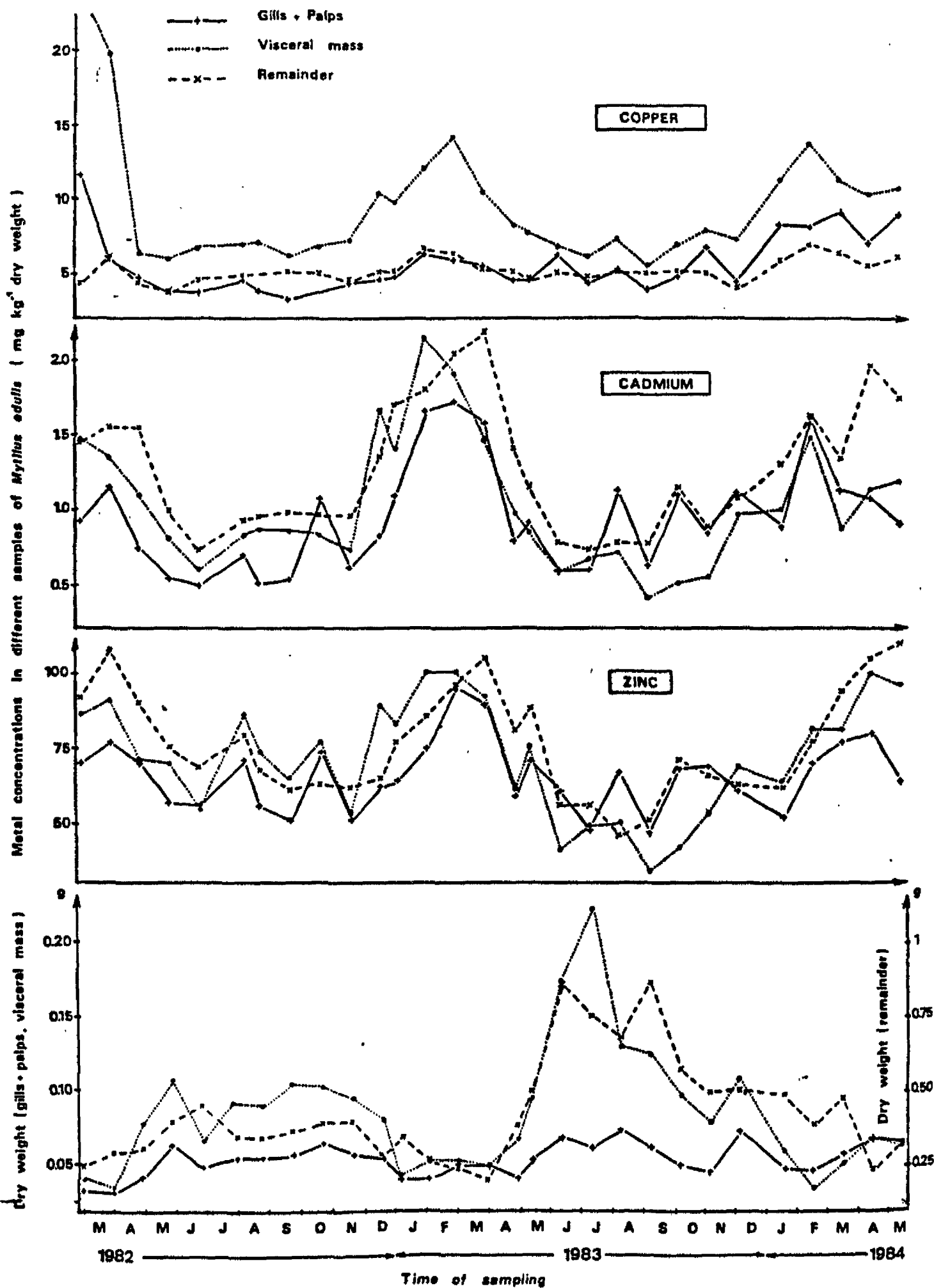
figuur 2.2 Transport mechanismen van metalen (M) naar biologische weefsels over een membraan, resp: diffusie, complexering, endocytose en intracellulaire vertering. (Luoma 1983)

figuur 2.3 Route van cadmium en zink in de nier van Mytilus. (George 1983b)



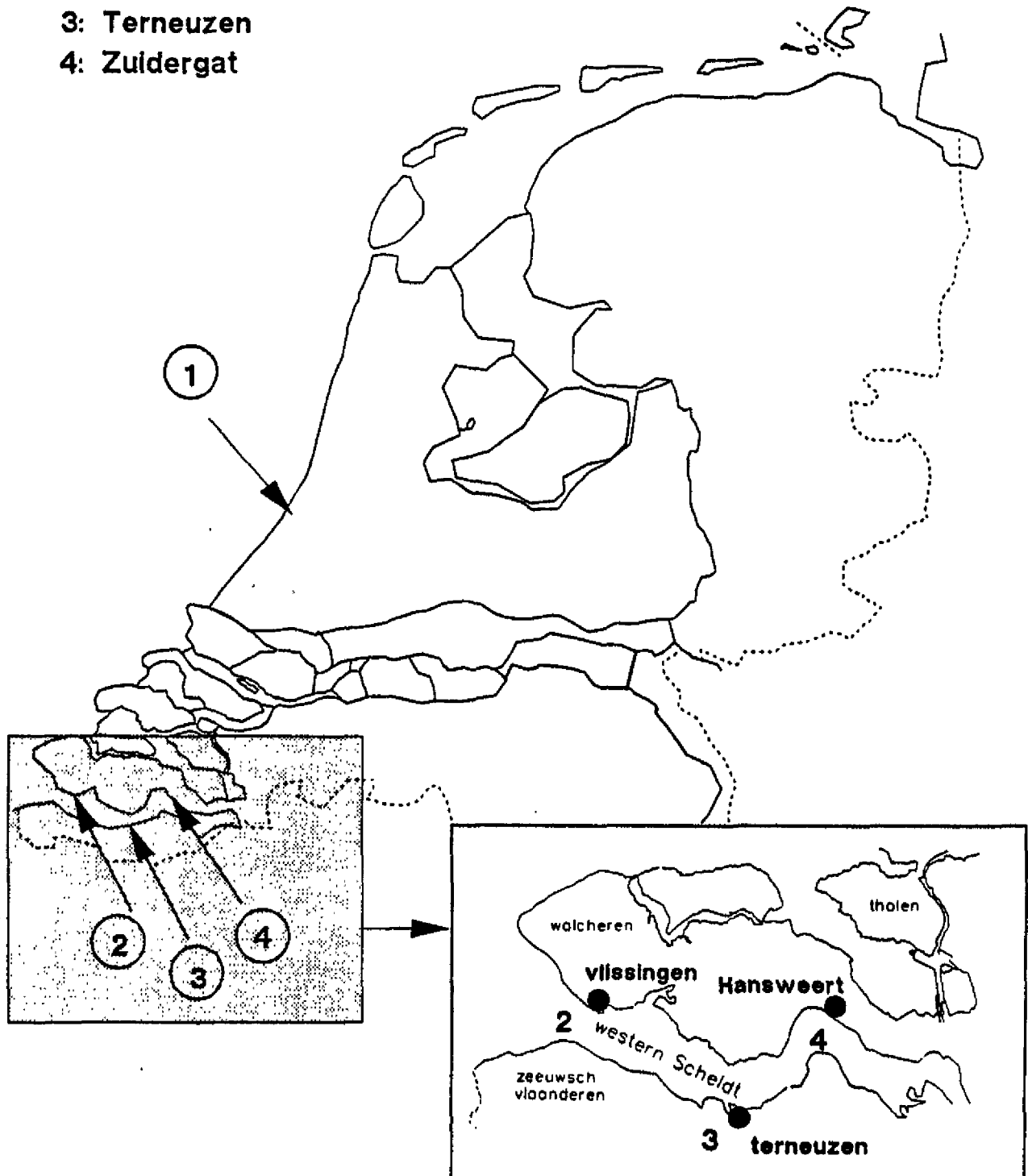
figuur 2.4 Seizoensfluctuatie van de relatieve hoeveelheden glycogeen in taaal weefsel en verschillende organen (de verschillende fasen van gonade ontwikkeling 0 tot III zijn aangegeven). (Zandee et al 1986)

figuur 2.5 Seizoensfluctuatie van biomassa (drooggew.) en de metaalconcentraties van koper, cadmium en zink. (Amiard et al 1986)

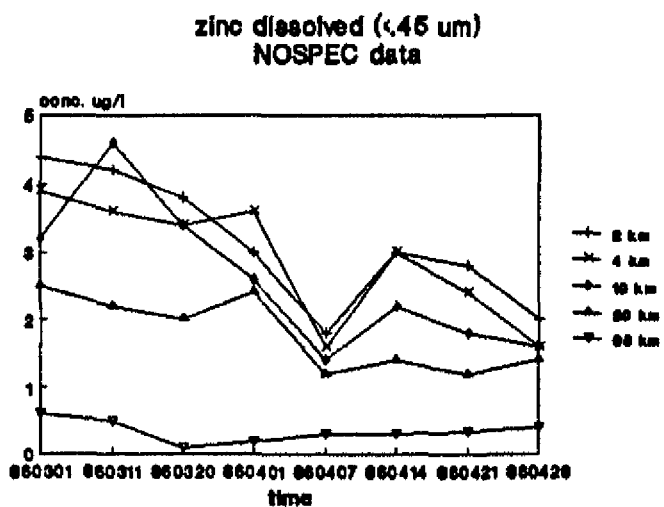
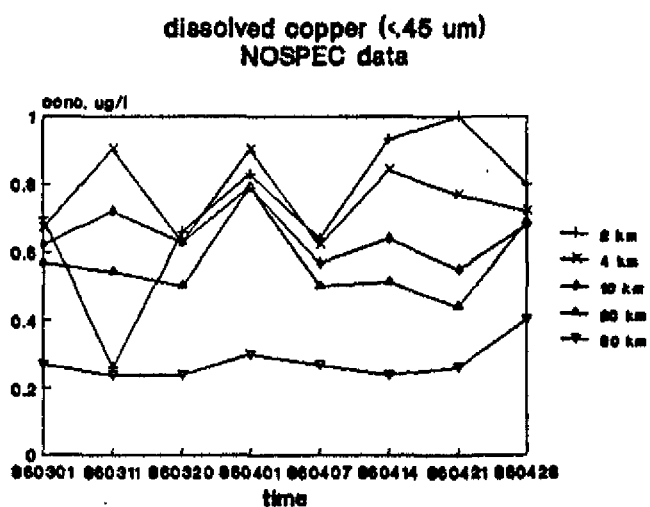
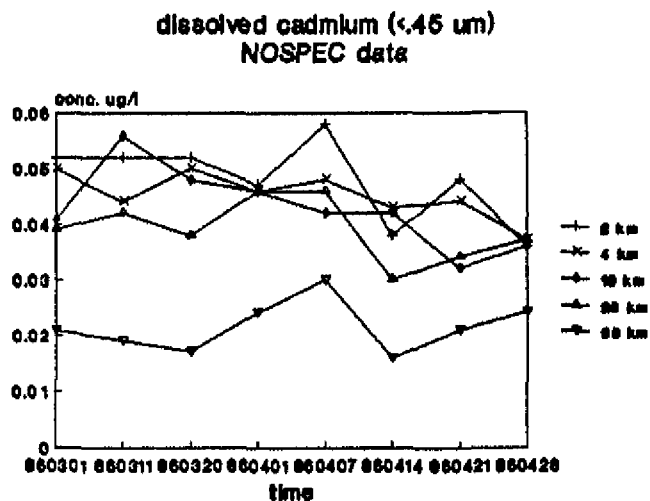


the Netherlands

- 1: Noordwijk
- 2: Vlissingen
- 3: Terneuzen
- 4: Zuidergat

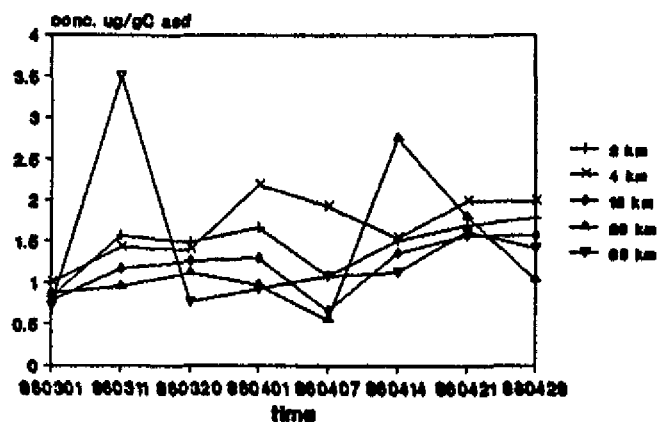


figuur 3.0 Lokaties in Nederland waar de modellen toegepast zijn. Voor de uit WAKWAL afkomstige data is lokatie Terneuzen gebruikt voor calibratie en de andere lokaties voor validatie.

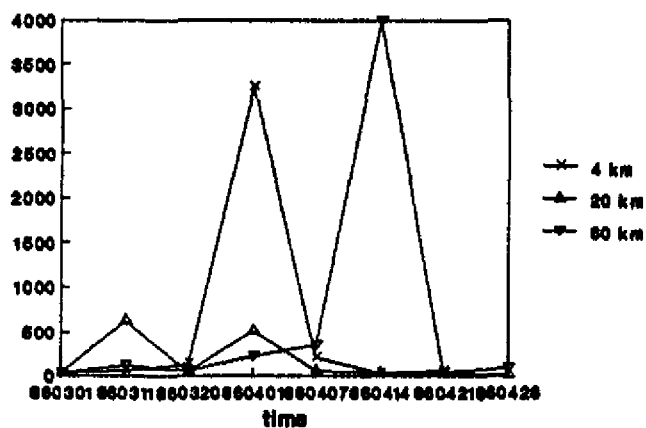


figuur 3.1 Opgeloste metaal concentraties (<45 μm) van de metalen cadmium, koper en zink in $\mu\text{g/l}$, resp. a), b) en c) voor 4 locaties (2, 4, 20 en 60 km) in de NOSPEC raai bij Noordwijk mrt. - apr. 1986

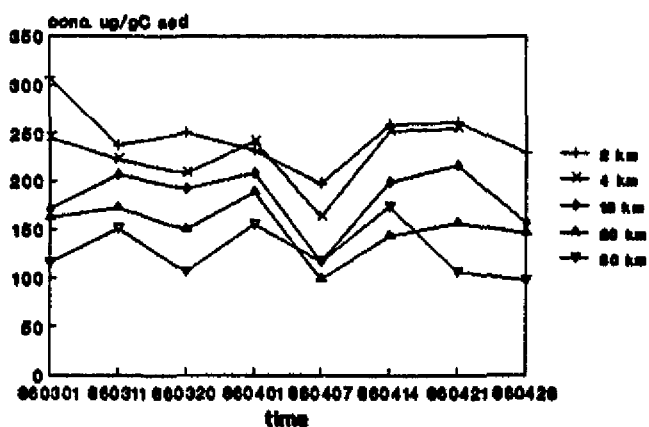
cadmium adsorbed on POC
NOSPEC data



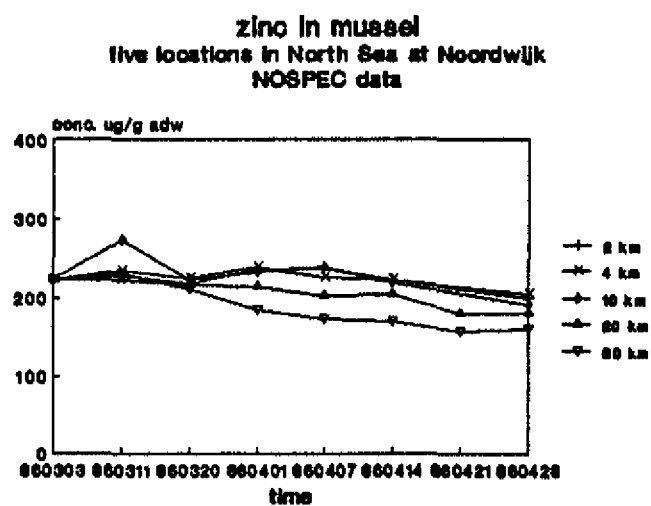
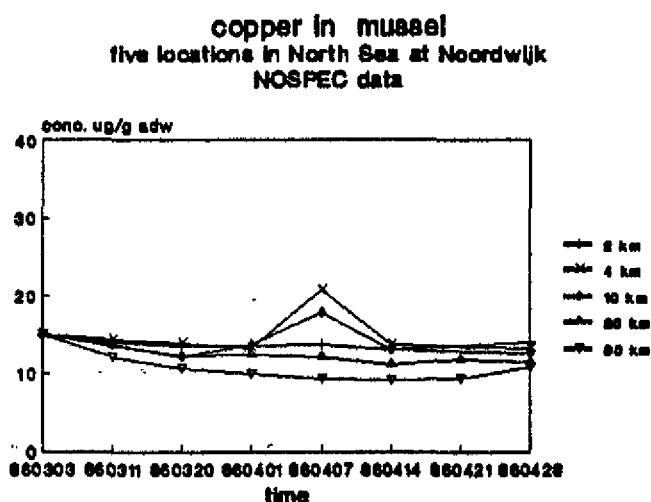
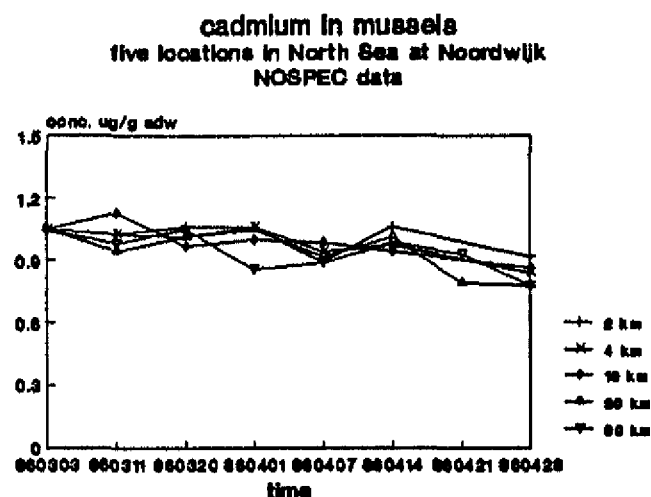
copper adsorbed on POC
NOSPEC data



zinc adsorbed on POC
NOSPEC data



figuur 3.2 Geadsorbeerde metaal concentraties aan POC van de metalen cadmium, koper en zink in $\mu\text{g/gC asd}$, resp. a), b) en c) voor 4 locaties (2, 4, 20 en 60 km) in de NOSPEC raai bij Noordwijk mrt. - apr. 1986

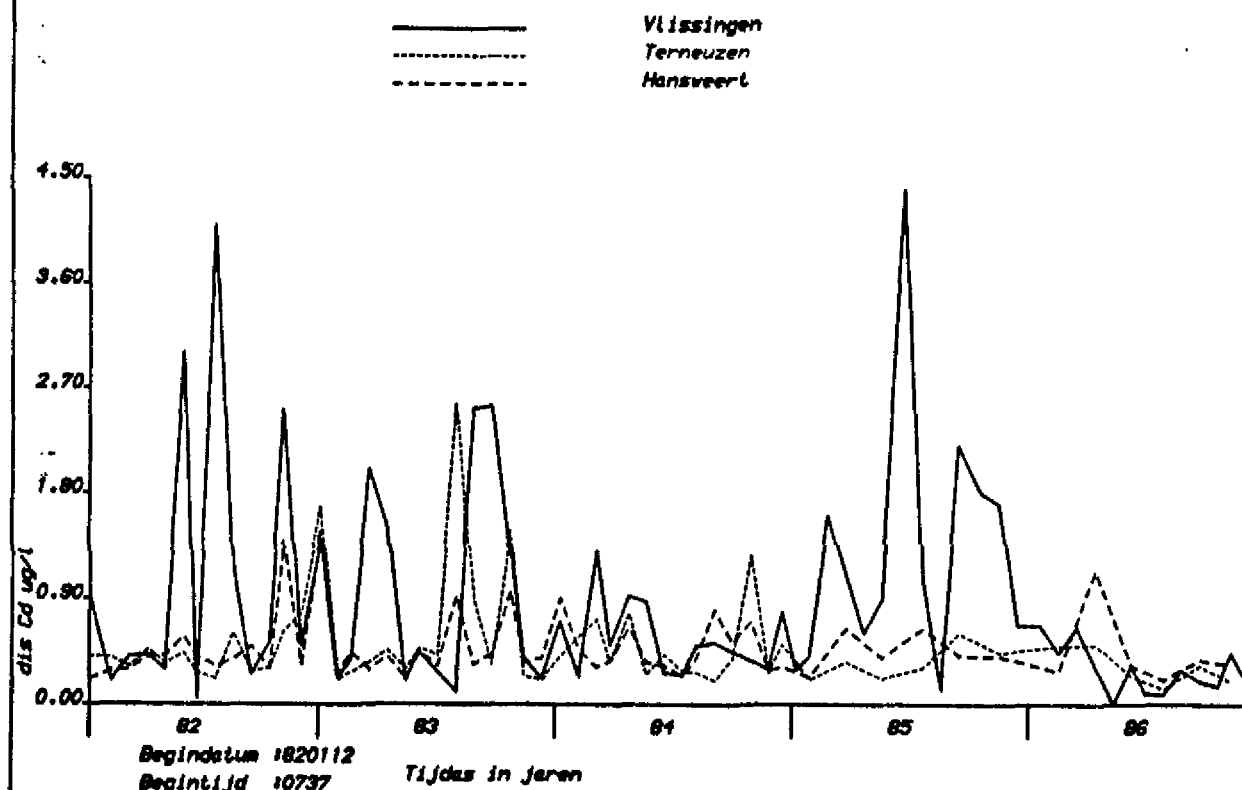


figuur 3.3 Metaal concentraties in de mossel van de metalen cadmium, koper en zink in $\mu\text{g/g adw}$, resp. a), b) en c) voor 5 locaties (2, 4, 10, 20 en 60 km) in de NOSPEC raai bij Noordwijk mrt. - apr. 1986

dissolved cadmium Western Scheldt

Hansweert, Terneuzen, Vlissingen

Rijkswaterstaat
Dienst Getijdemeteren
Den Haag

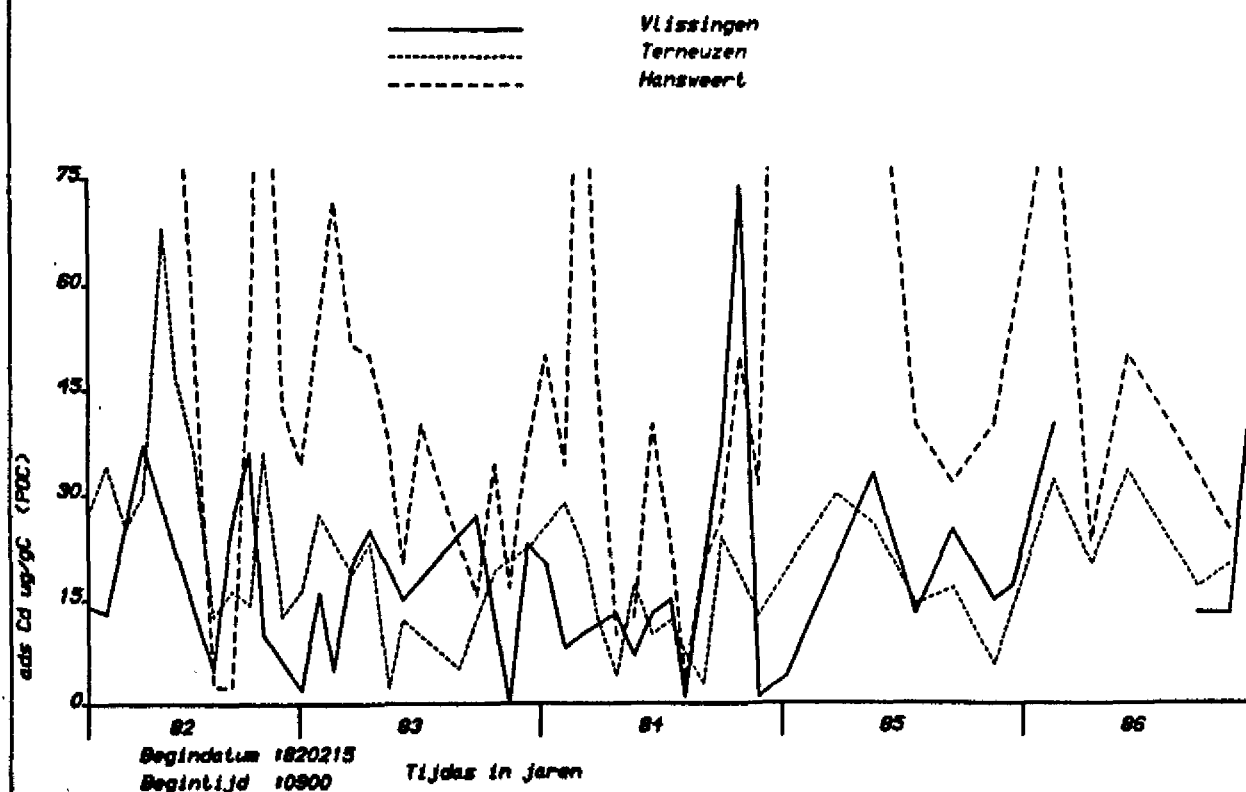


figuur 3.4 Opgeloste metaal concentraties ($< .45\mu\text{m}$) van de metalen cadmium, koper, zink, chroom en kwik in $\mu\text{g/l}$, resp. a), b), c), d) en e) voor 3 locaties in de Westerschelde ontleend aan het WAKWAL bestand (Zuidergat (S00113/118) of Hansweert (S00120), Terneuzen (S00129) en Vlissingen (S00140)).

adsorbed cadmium to POC, Wester Scheldt

Hansweert, Terneuzen and Vlissingen

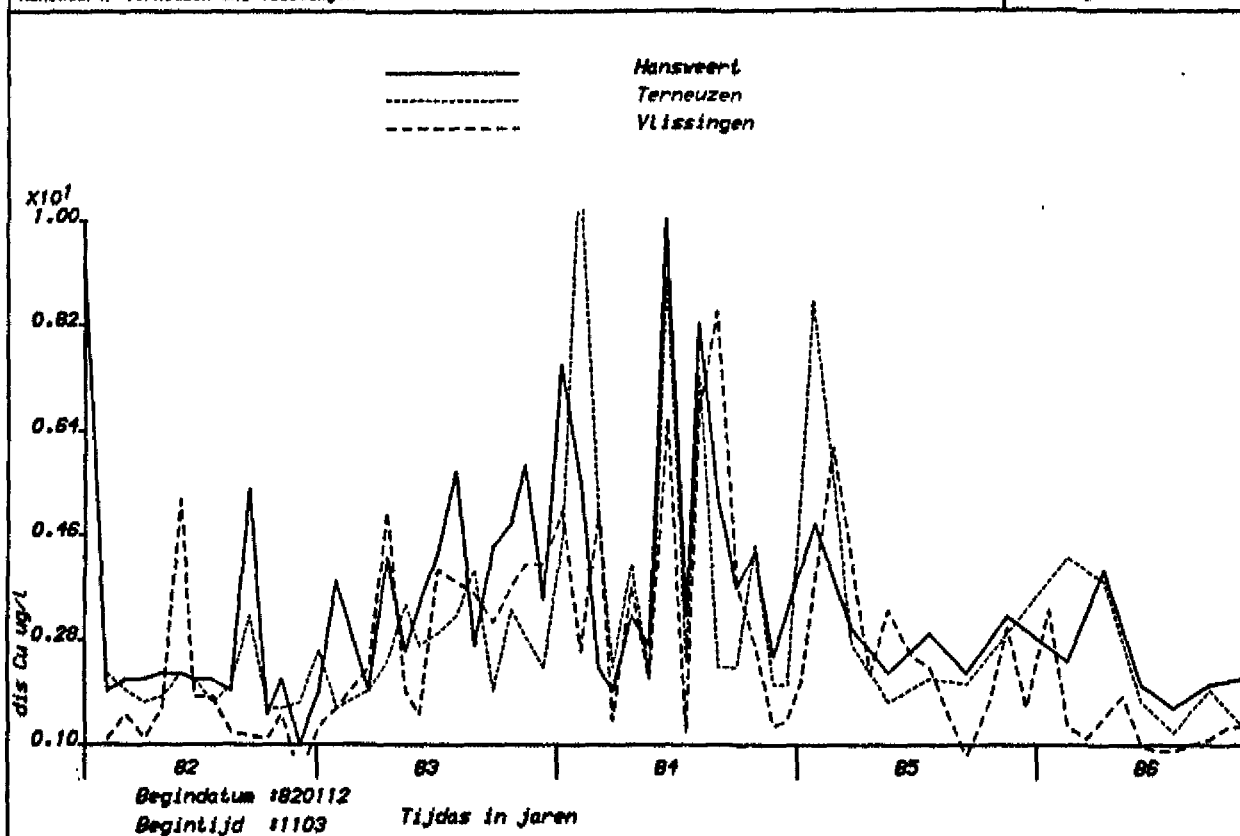
Rijkswaterstaat
Dienst Getijdemeteren
Den Haag



figuur 3.5 Geadsorbeerde metaal concentraties aan POC van de metalen cadmium, koper, zink, chroom en kwik in $\mu\text{g/l}$, resp. a), b), c), d) en e) voor 3 locaties in de Westerschelde ontleend aan het WAKWAL bestand (Zuidergat (S00113/118) of Hansweert (S00120), Terneuzen (S00129) en Vlissingen (S00140)).

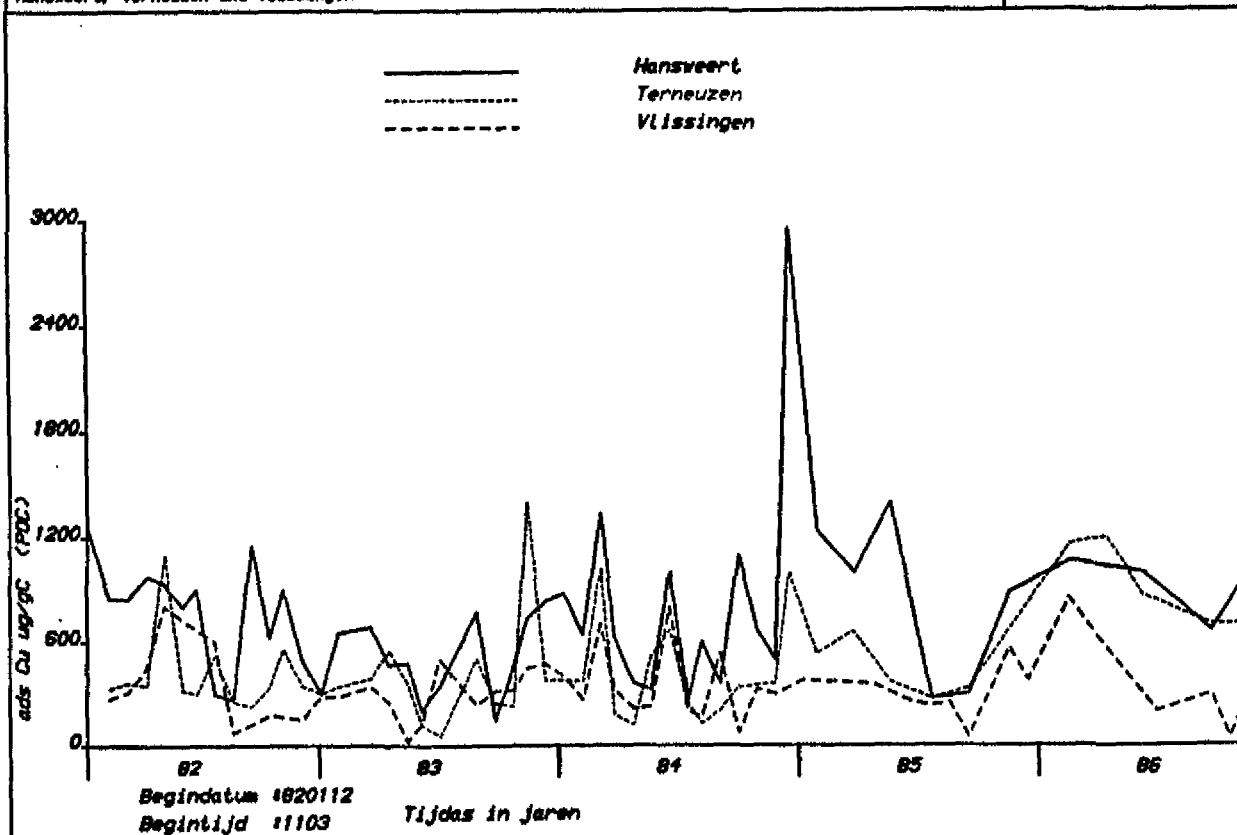
dissolved copper Western Scheldt
Hansveert, Terneuzen and Vlissingen

Rijkswaterstaat
Dienst Getijdenmeteren
Den Haag



adsorbed Cu to POC, Western Scheldt
Hansveert, Terneuzen and Vlissingen

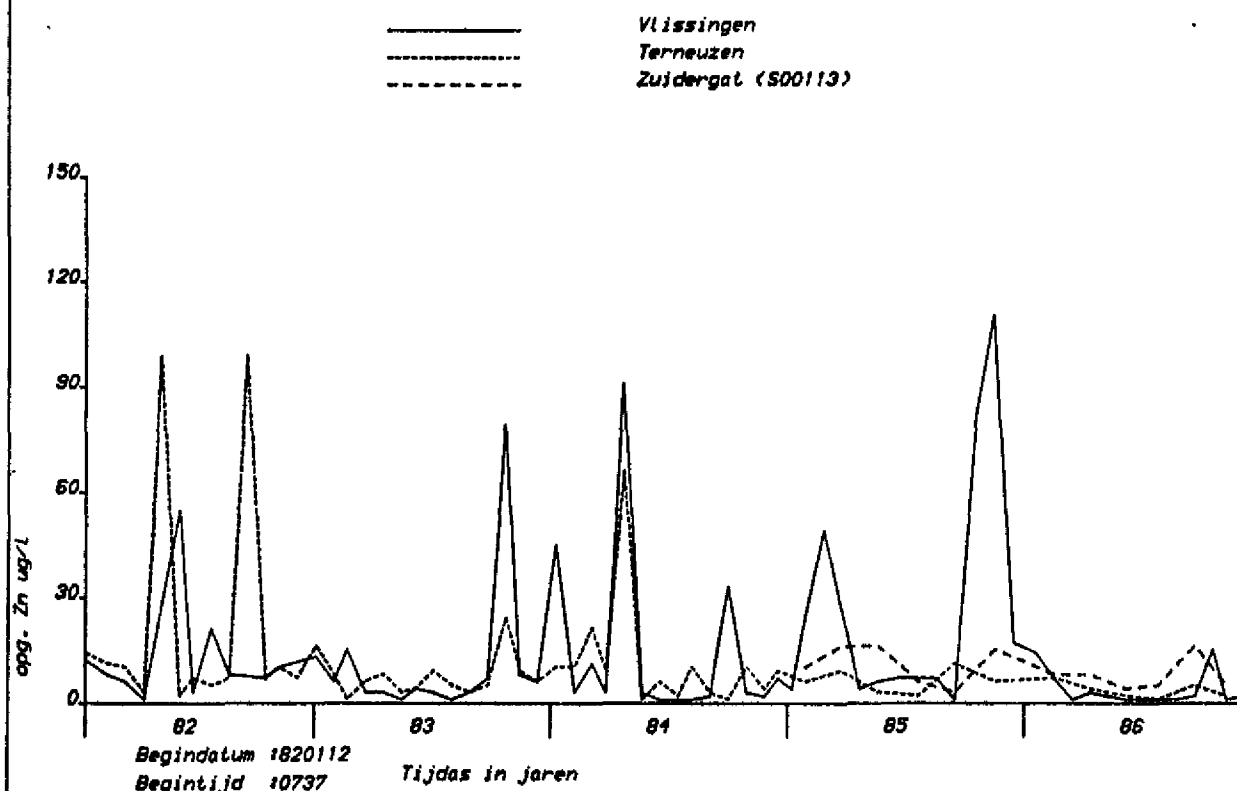
Rijkswaterstaat
Dienst Getijdenmeteren
Den Haag



opgelost Zink Westerschelde

concentraties in $\mu\text{g/l}$

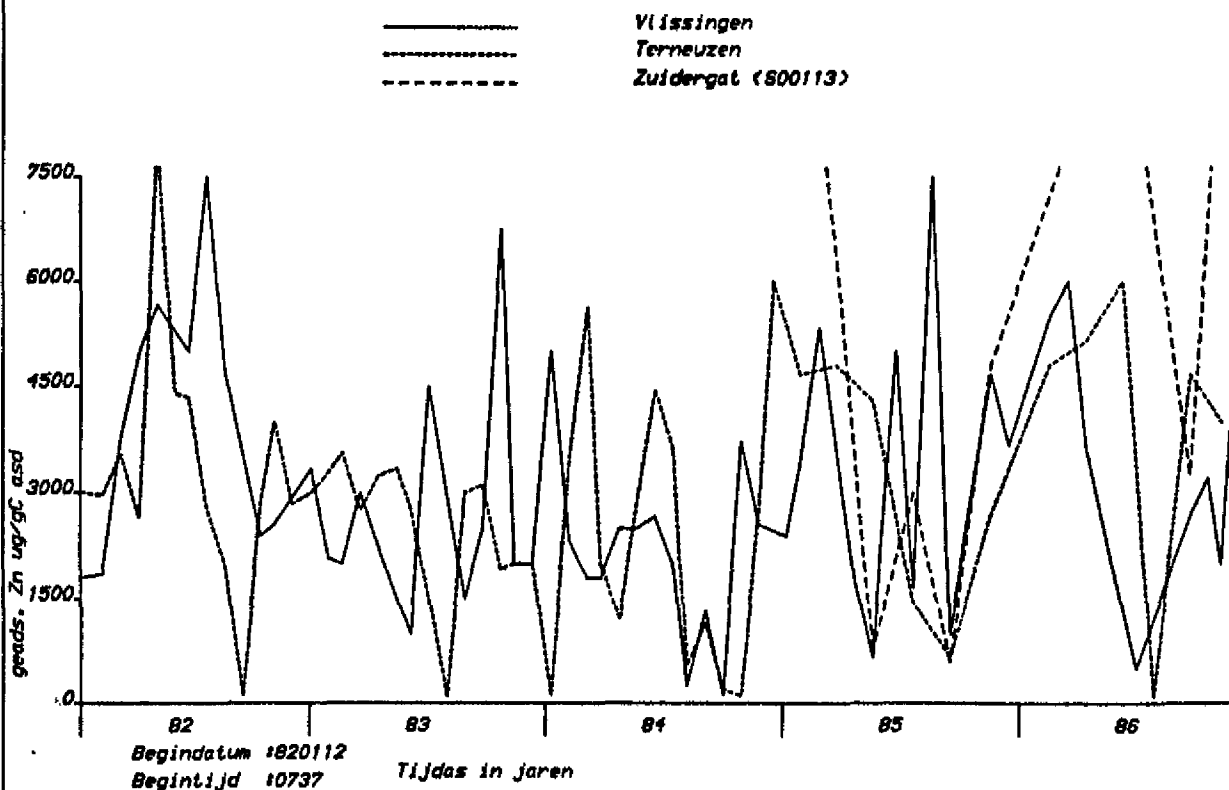
Rijkswaterstaat
Dienst Getijdewateren
Den Haag



geadsorbeerd Zink Westerschelde

concentraties in $\mu\text{g/gc asd}$

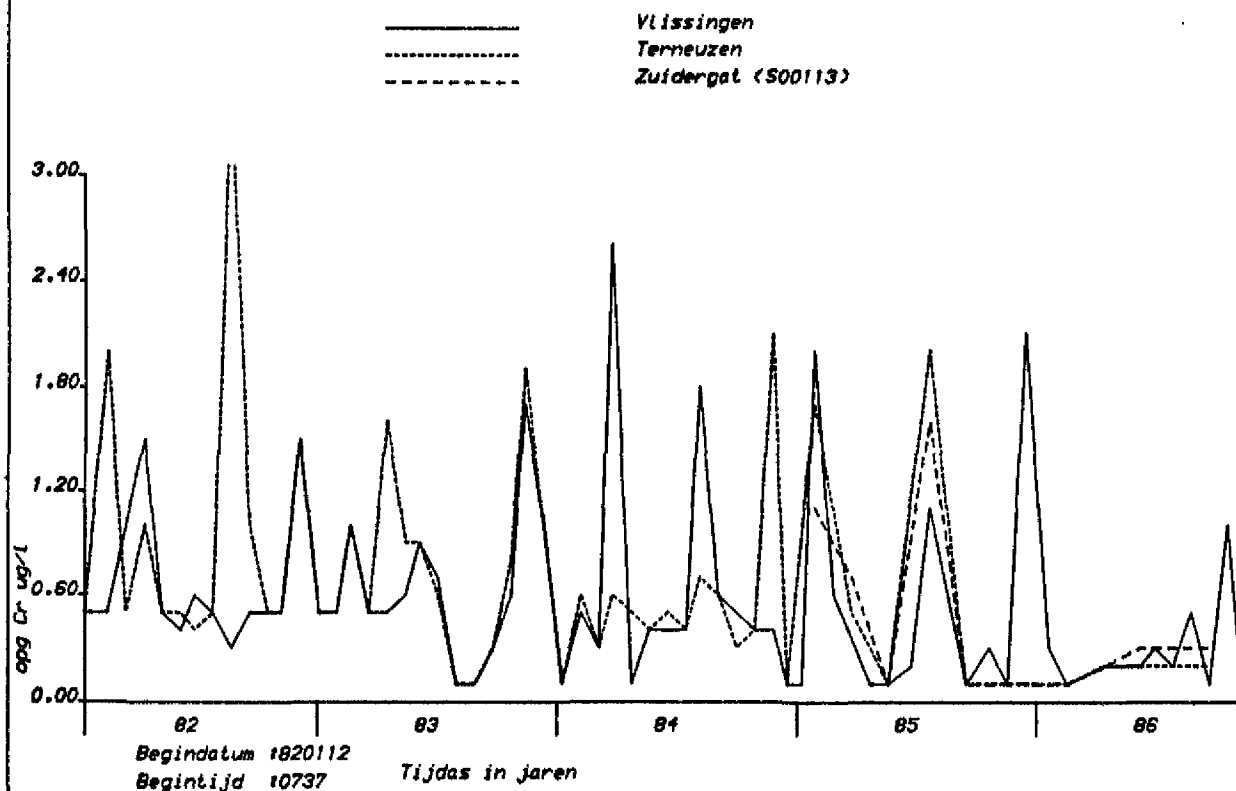
Rijkswaterstaat
Dienst Getijdewateren
Den Haag



opgelost Chroom Westerschelde

concentraties in $\mu\text{g/l}$

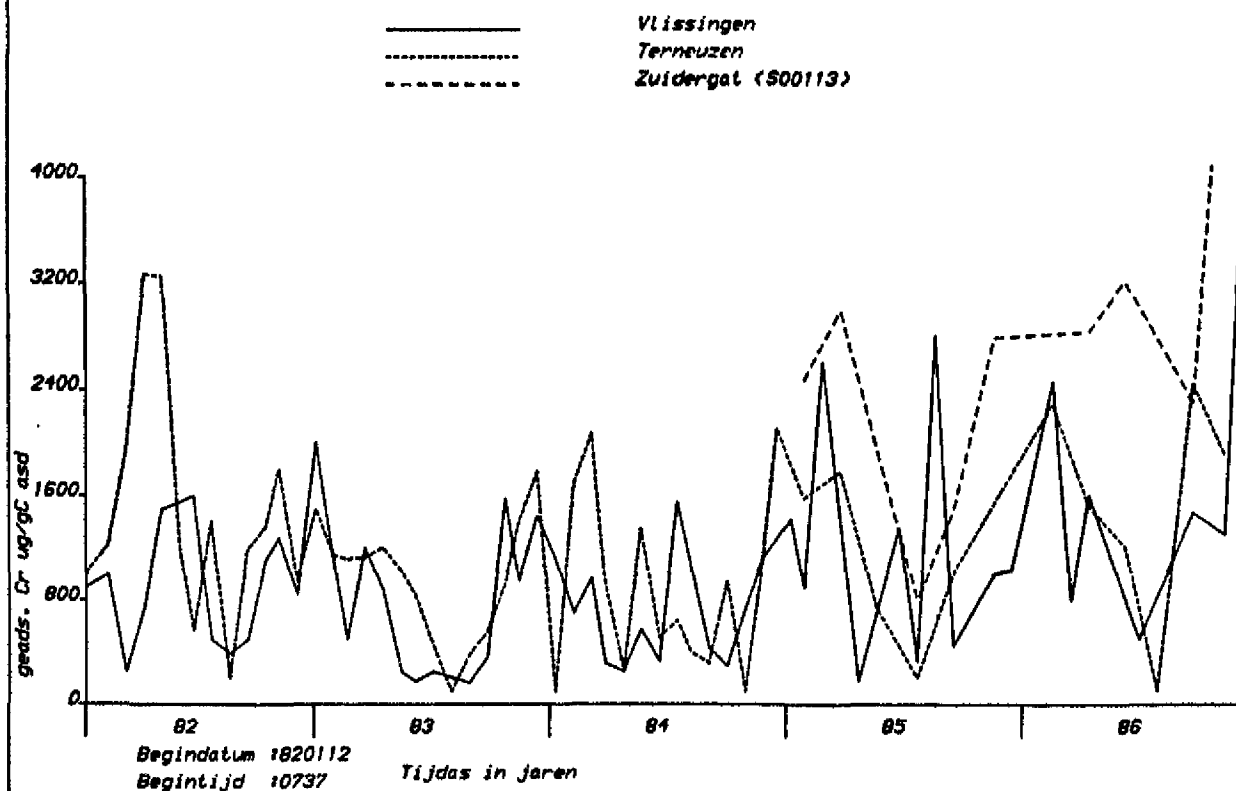
Rijkswaterstaat
Dienst Getijdewateren
Den Haag



geadsorbeerd Chroom Westerschelde

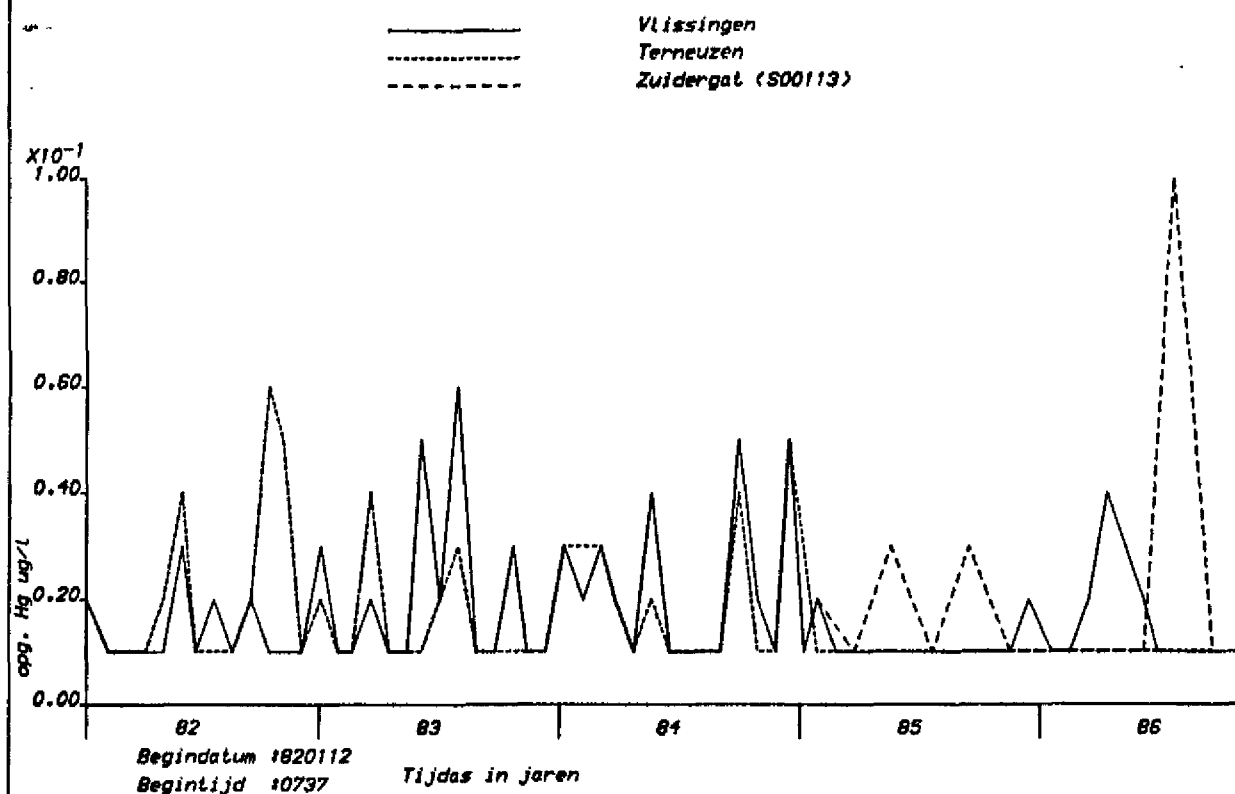
concentraties in $\mu\text{g/gc asd}$

Rijkswaterstaat
Dienst Getijdewateren
Den Haag



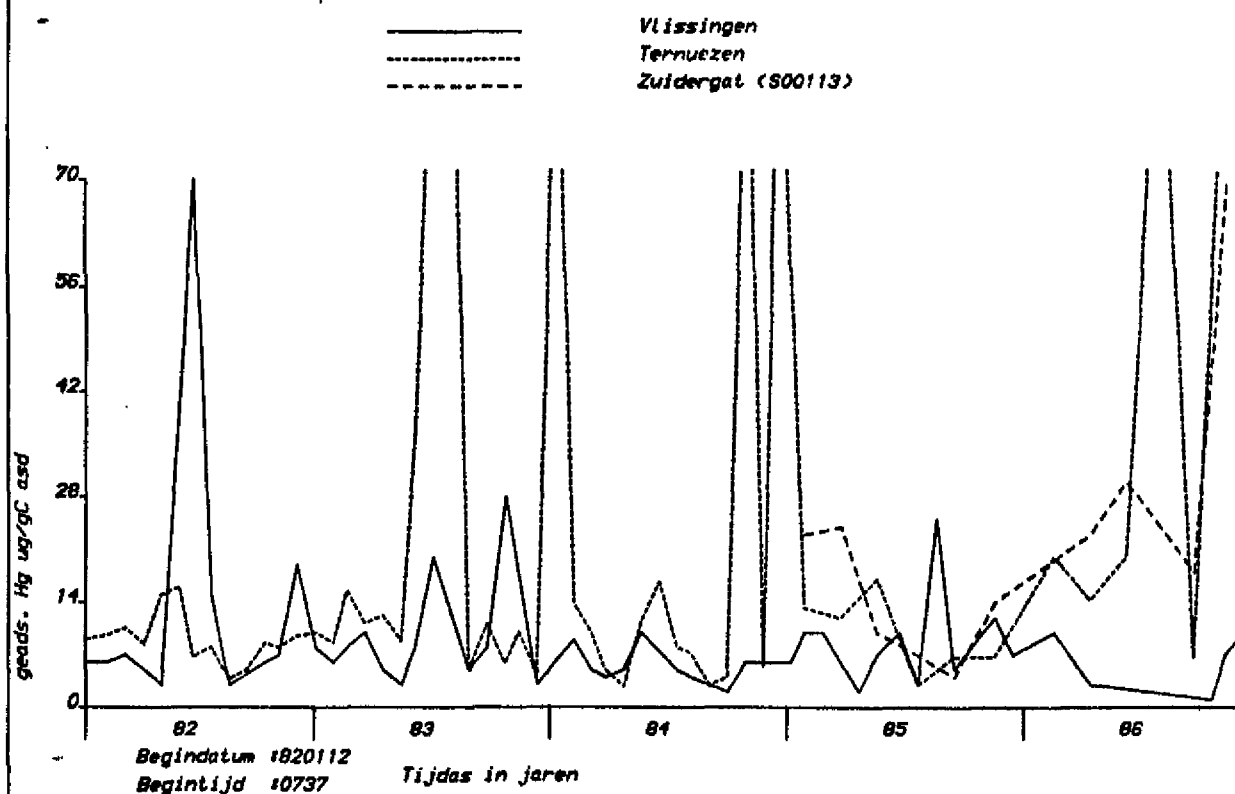
opgelost Kwik Westerschelde
concentratie in ug/l

Rijkswaterstaat
Dienst Getijdewateren
Den Haag

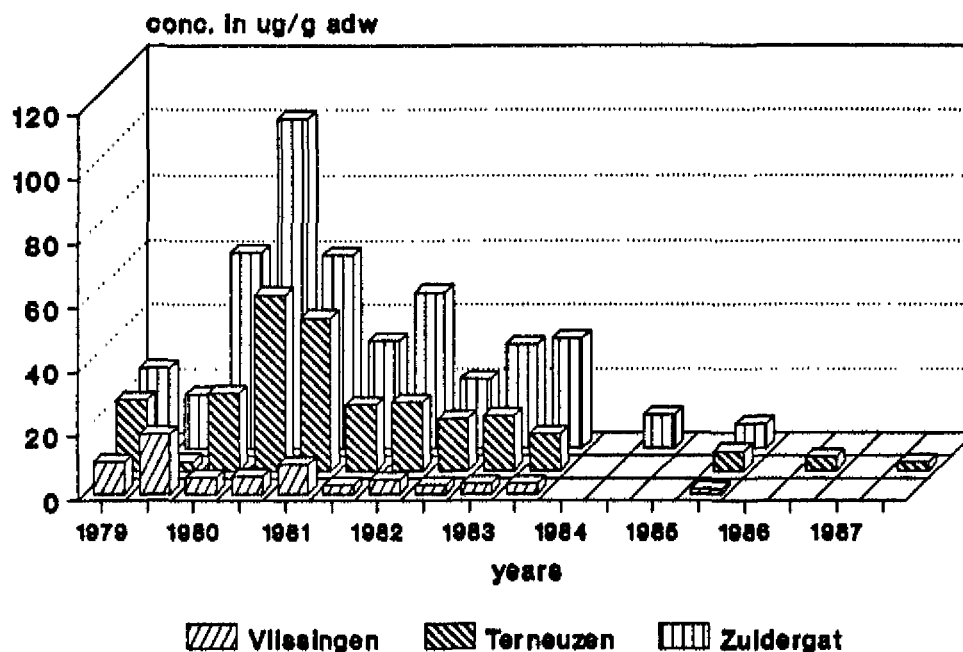


geadsorbeerd Kwik Westerschelde
concentraties in ug/g asd

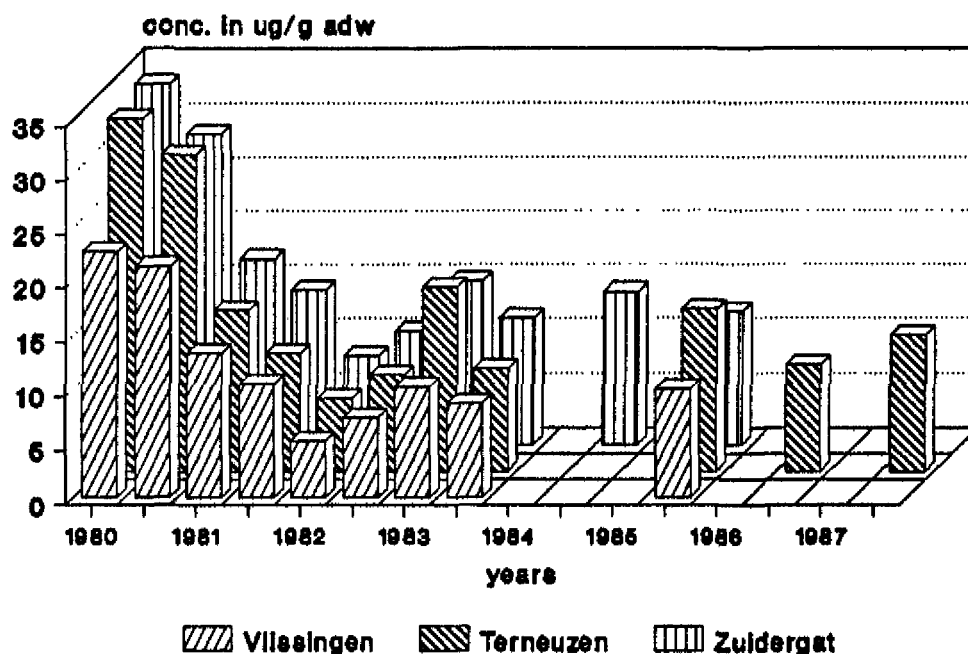
Rijkswaterstaat
Dienst Getijdewateren
Den Haag



cadmium in mussel three locations in Western Scheldt

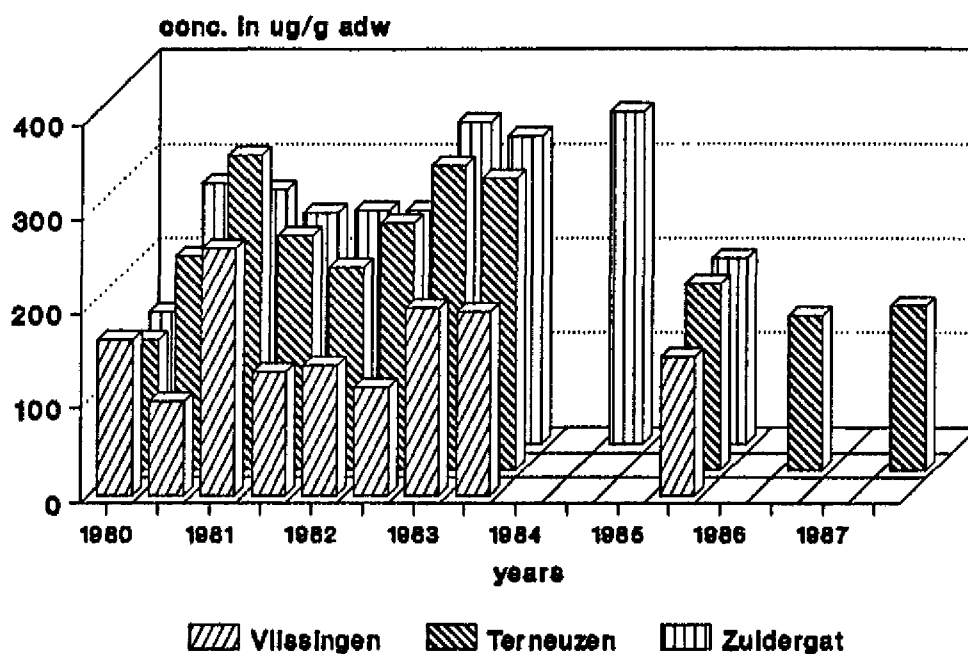


copper in mussel three locations in Western Scheldt

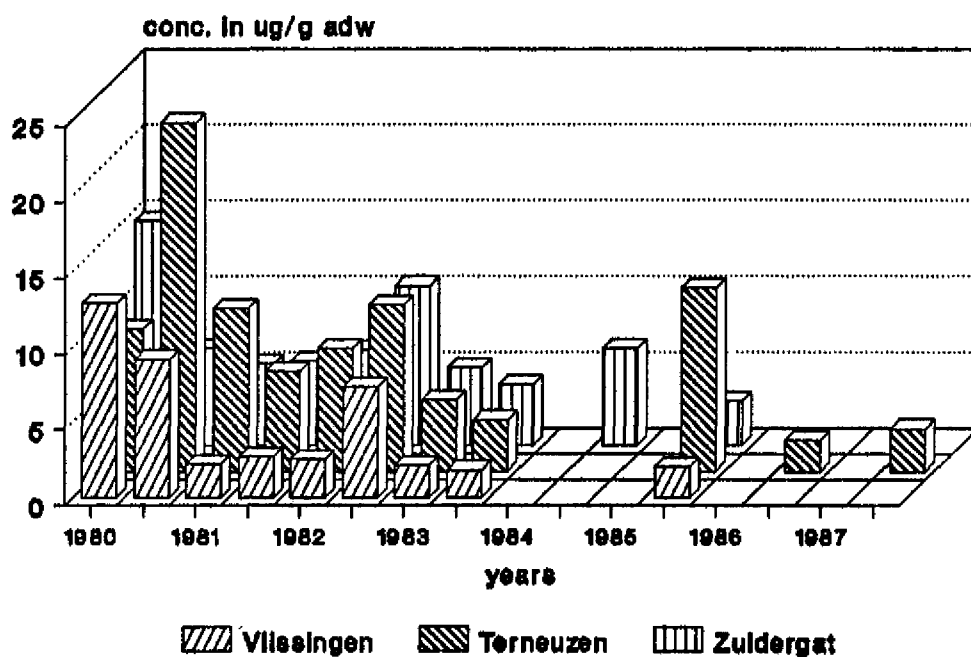


figuur 3.6 Metaal concentraties in de mossel van de metalen cadmium, koper, zink, chroom en kwik in $\mu\text{g/g adw}$, resp. a), b), c), d) en e) voor 3 locaties in de Westerschelde ontleend aan het JMG bestand (Zuidergat (22.1.3), Terneuzen (22.2.2) en Vlissingen (22.3.2)).

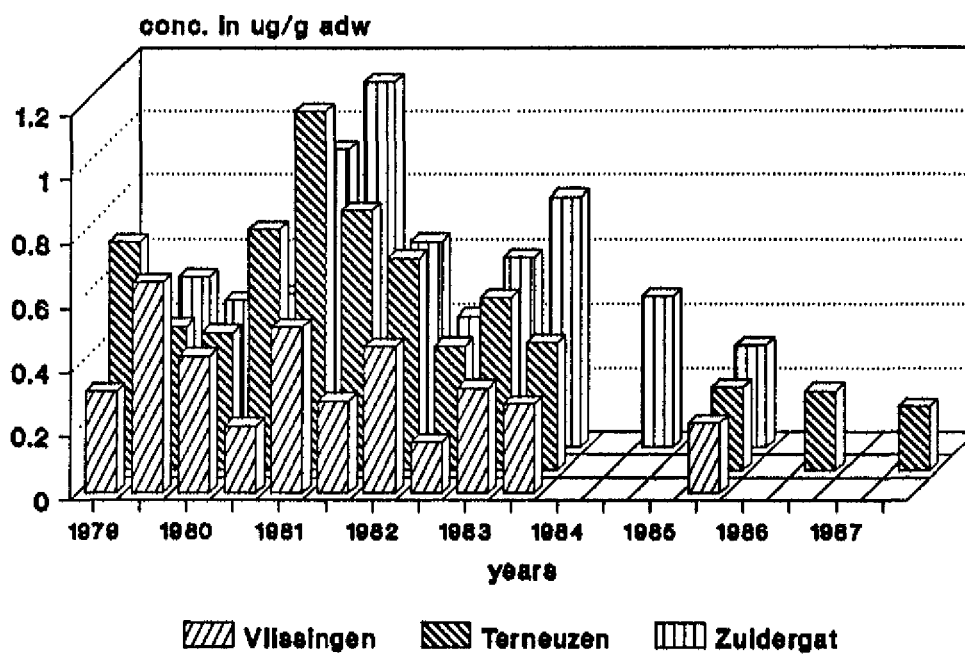
zinc in mussel three locations in Western Scheldt



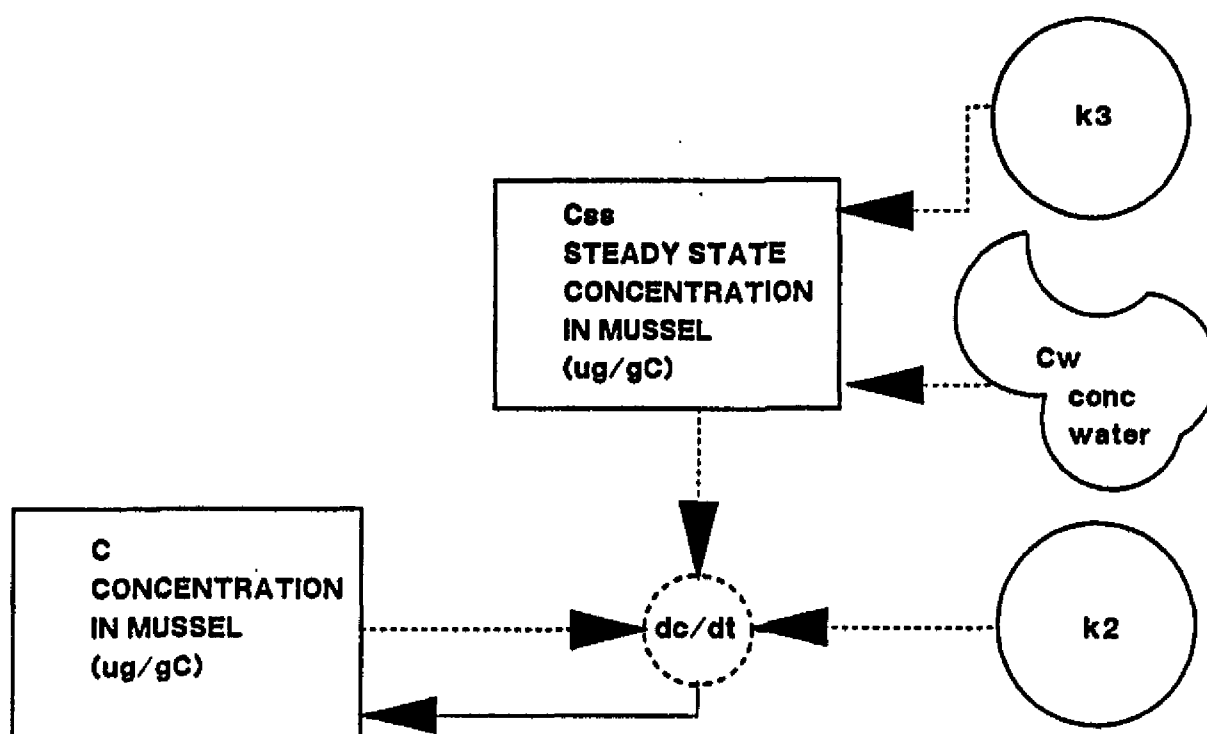
chromium in mussel three locations in Western Scheldt



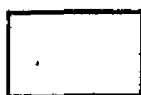
mercury in mussel
three locations in Western Scheldt



Flow diagram one differential equation model



source



variable



constant



function



mass flow
information
flow

fig.4.1 LEGENDA BIJ HET BLACK-BOX ACCUMULATIE MODEL

VARIABELEN :
 ssc mossel : evenwichts concentratie metaal mossel ug/g adw
 met mossel : aktuele concentratie metaal mossel ug/g adw
 KONSTANTEN :
 c.f : concentratie factor
 hlf : halfwaarde tijd
 BRONNEN :
 ome : opgeloste metalen

Flow diagram physiological structured model

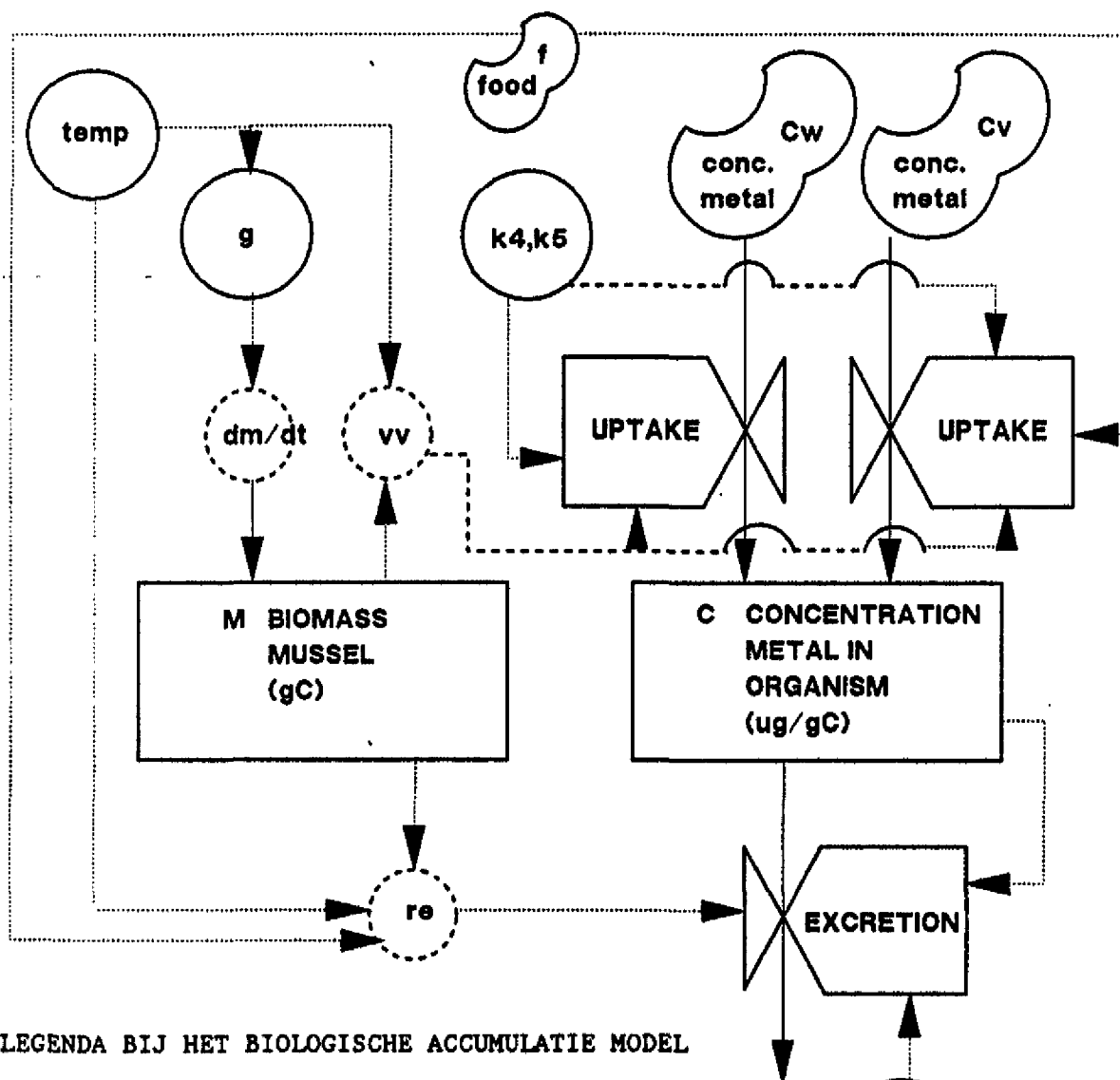
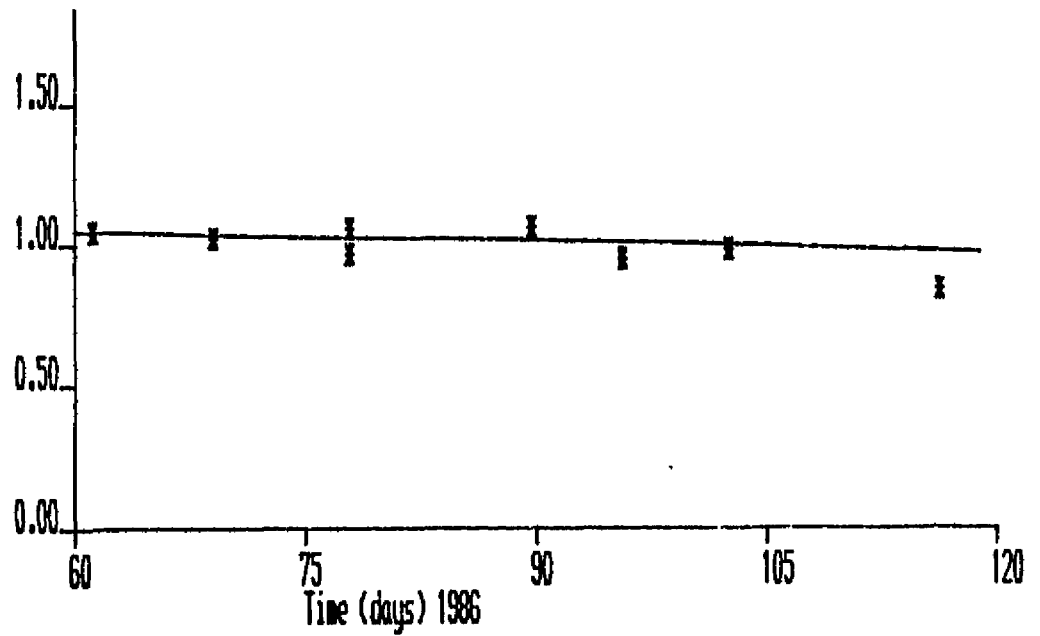


fig.4.2 LEGENDA BIJ HET BIOLOGISCHE ACCUMULATIE MODEL

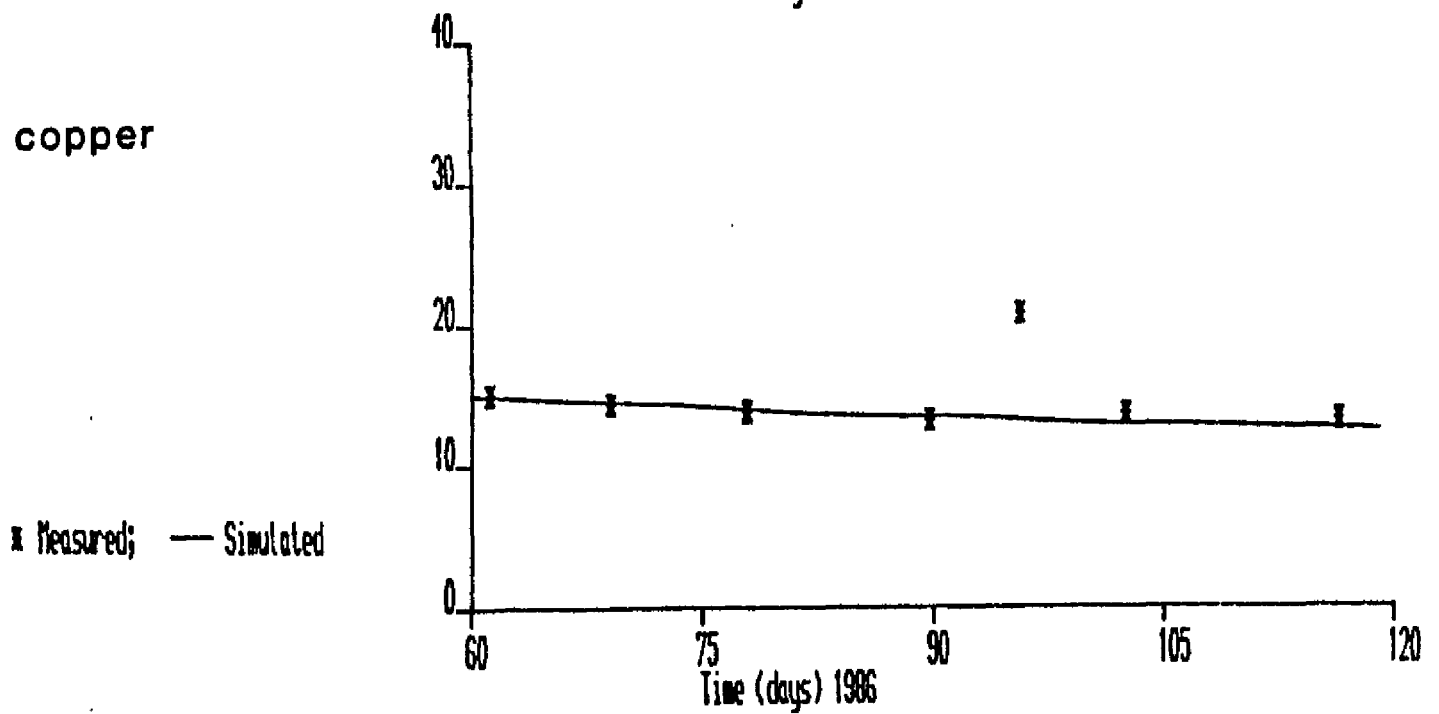
VARIABLEN	:	
biom mossel	:	biomassa mossel g adw
met mossel	:	concentratie metaal in de mossel ug/g adw
KONSTANTEN	:	
temp	:	temperatuur (wordt ingelezen als "forcing function")
gr	:	groei konstante
e.e	:	extraktie efficiëntie van het organisme voor de metalen
bind	:	retentie factor voor de excretie van de verschillende metalen, gebaseerd op halfwaarde tijden
SNELHEDEN	:	
v.v	:	ventilatie volume mossel
f.r	:	voedsel opname snelheid mossel
BRONNEN	:	
ome	:	opgeloste metalen
pme	:	geadsorbeerde metalen
poc	:	particulair organisch koolstof

Figuur 5.1 Calibratie resultaten van het black-box model voor de locatie 4 km van de NOSPEC raai bij Noordwijk mrt. - apr. 1986 voor de metalen cadmium, koper en zink. Berekende (lijn) en gemeten (ster) metaal concentraties in de mossel van resp cadmium a), koper b) en zink c) in $\mu\text{g/g adw}$

cadmium

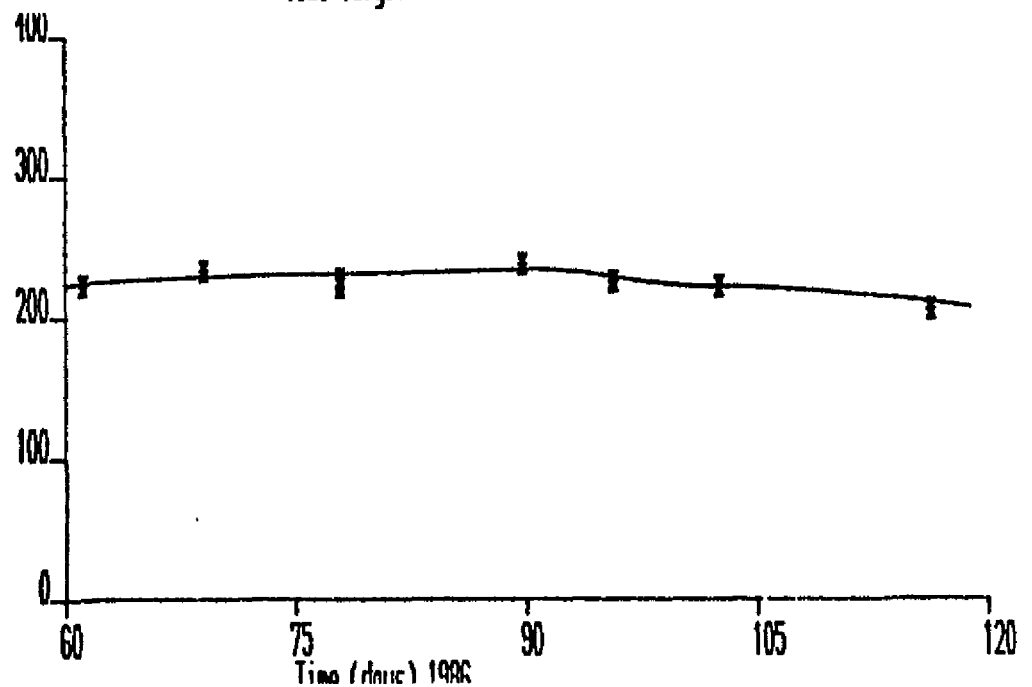


copper



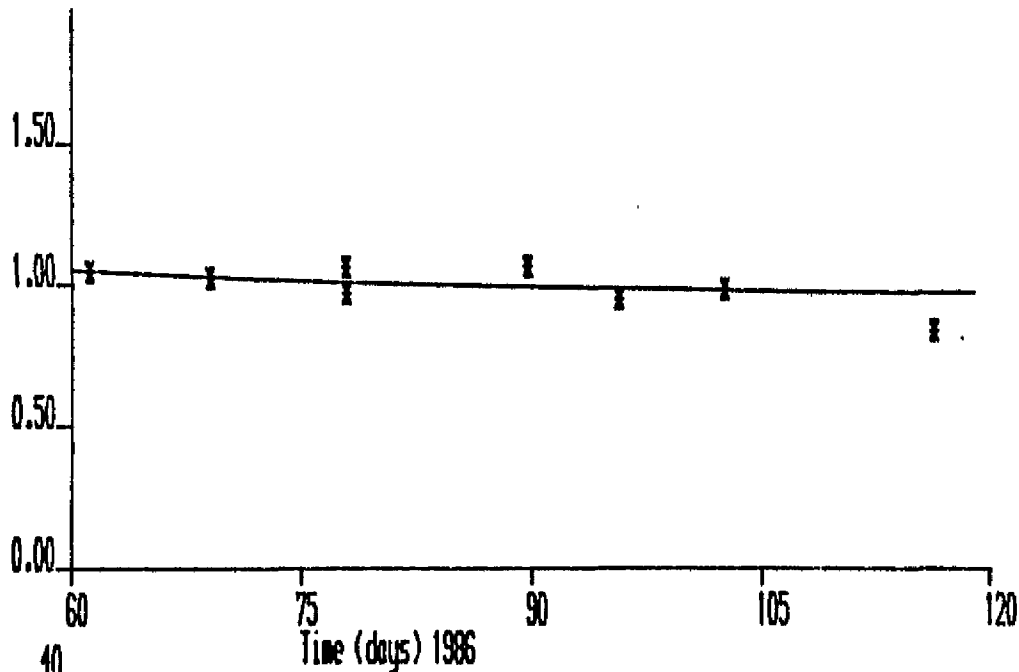
* Measured; — Simulated

zinc



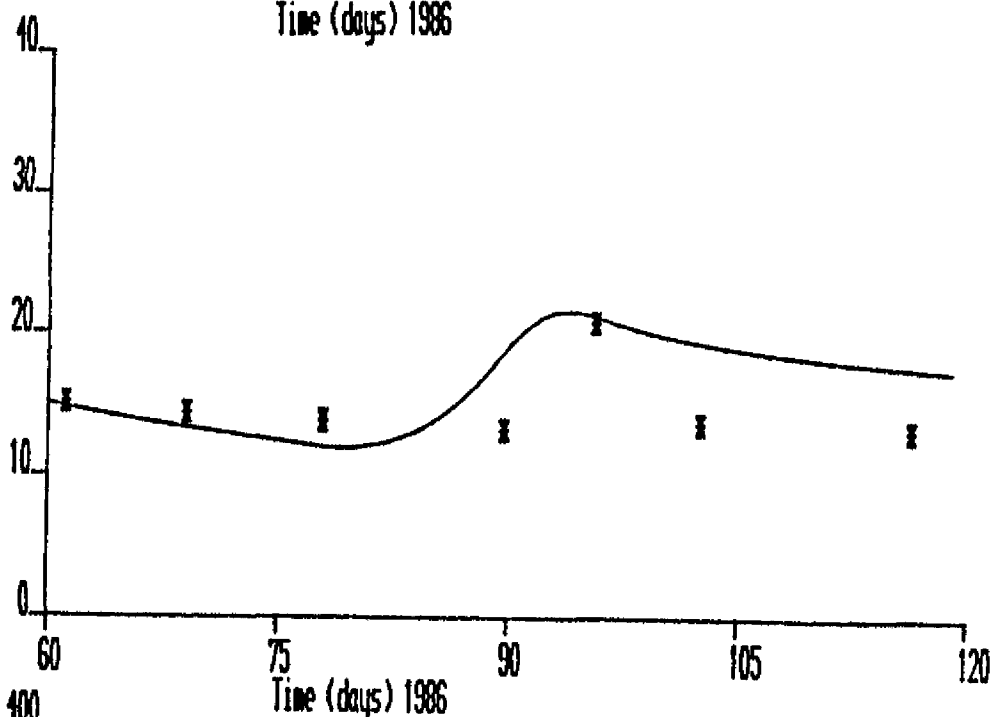
figuur 5.2 Calibratie resultaten van het fysiologisch gestructureerd model voor de locatie 4 km van de NOSPEC raai bij Noordwijk mrt. - apr. 1986 voor de metalen cadmium, koper en zink. Berekende (lijn) en gemeten (ster) metaal concentraties in de mossel van resp cadmium a), koper b) en zink c) in $\mu\text{g/g}$ adw.

cadmium

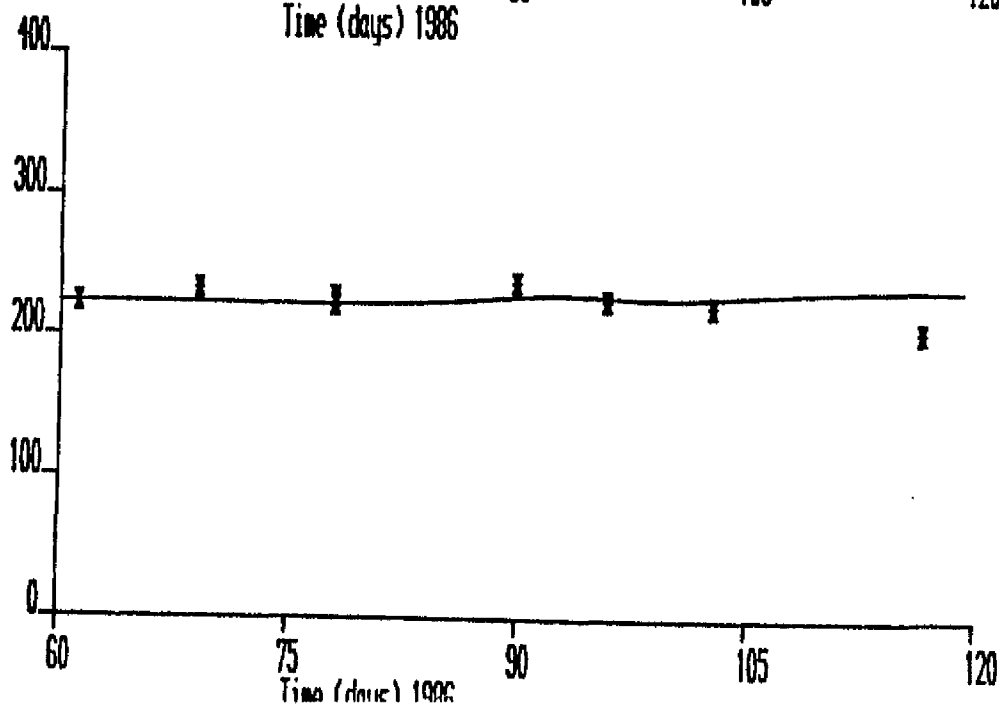


copper

* Measured; — Simulated

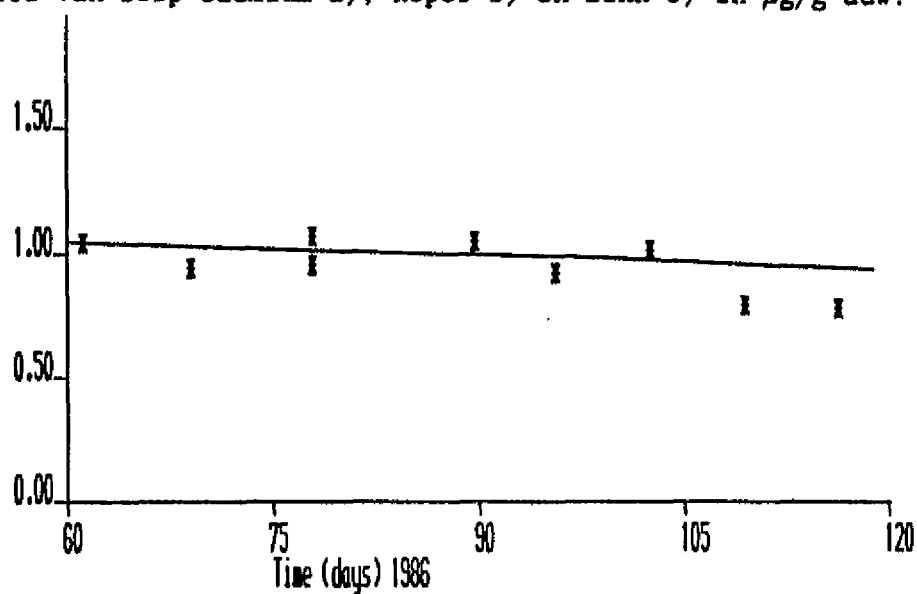


zinc

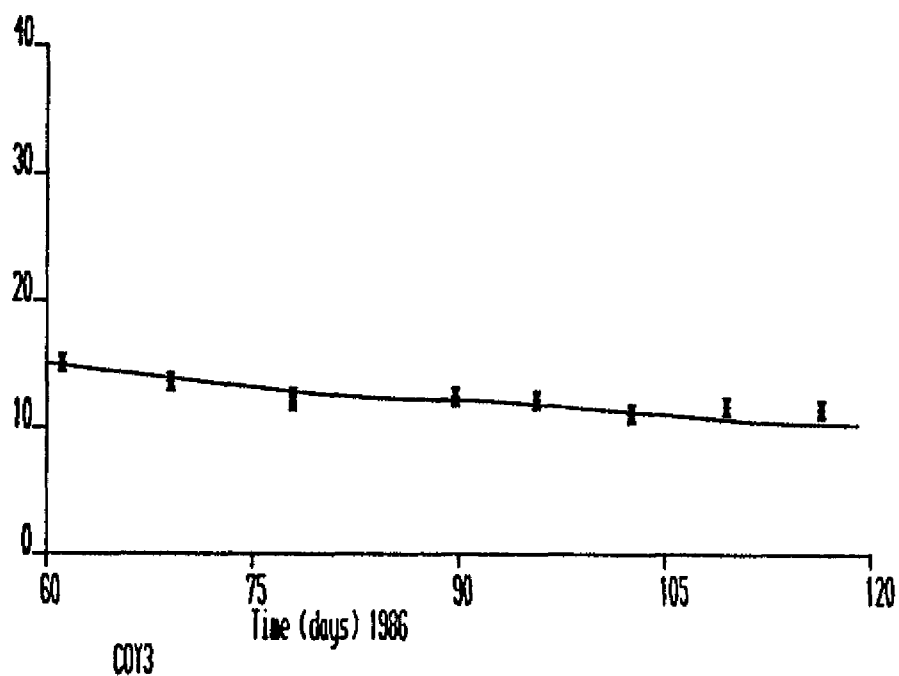


figuur 5.3 Validatie resultaten van het black-box model voor de locatie 20 km van de NOSPEC raai bij Noordwijk mrt. - apr. 1986 voor de metalen cadmium, koper en zink. Berekende (lijn) en gemeten (ster) metaal concentraties in de mossel van resp cadmium a), koper b) en zink c) in $\mu\text{g/g}$ adw.

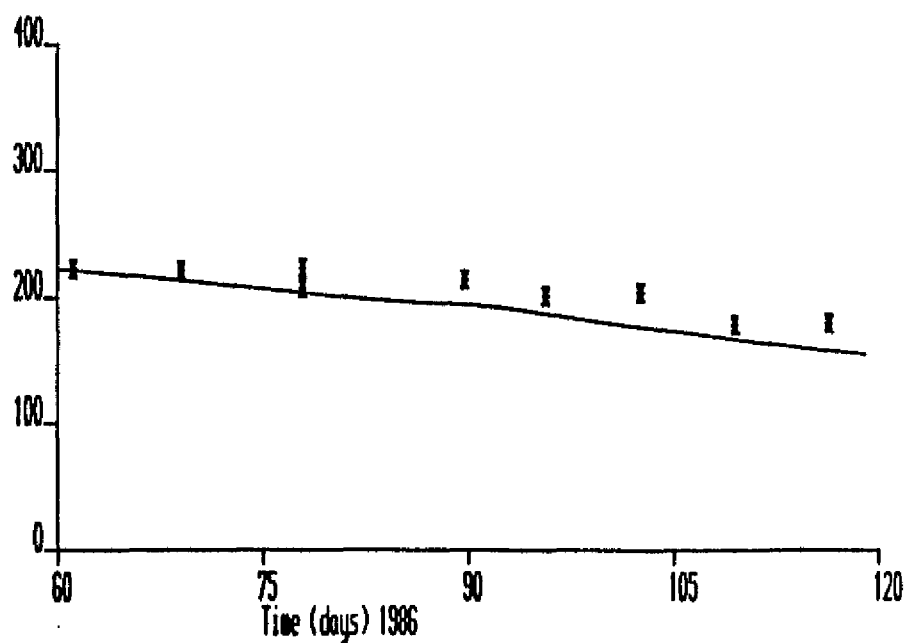
cadmium



copper

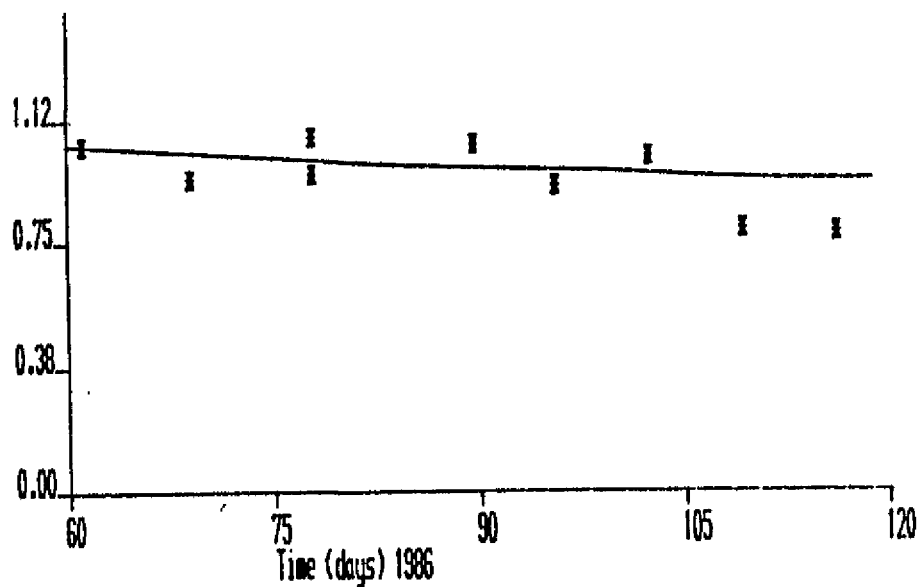


zinc



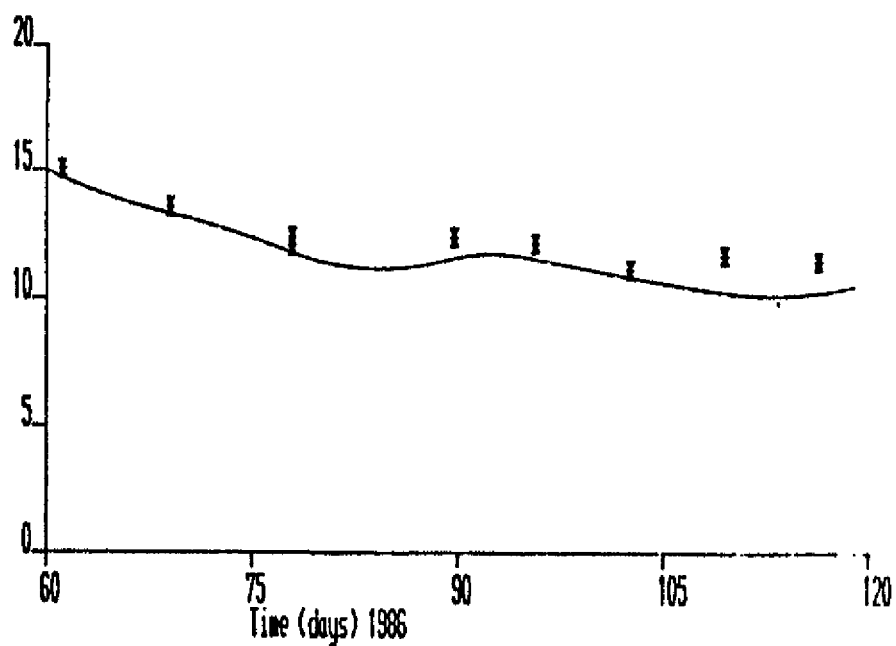
figuur 5.4 Validatie resultaten van het fysiologisch gestructureerd model voor de locatie 20 km van de NOSPEC raai bij Noordwijk mrt. - apr. 1986 voor de metalen cadmium, koper en zink. Berekende (lijn) en gemeten (ster) metaal concentraties in de mossel van resp cadmium a), koper b) en zink c) in $\mu\text{g/g}$ adw.

cadmium



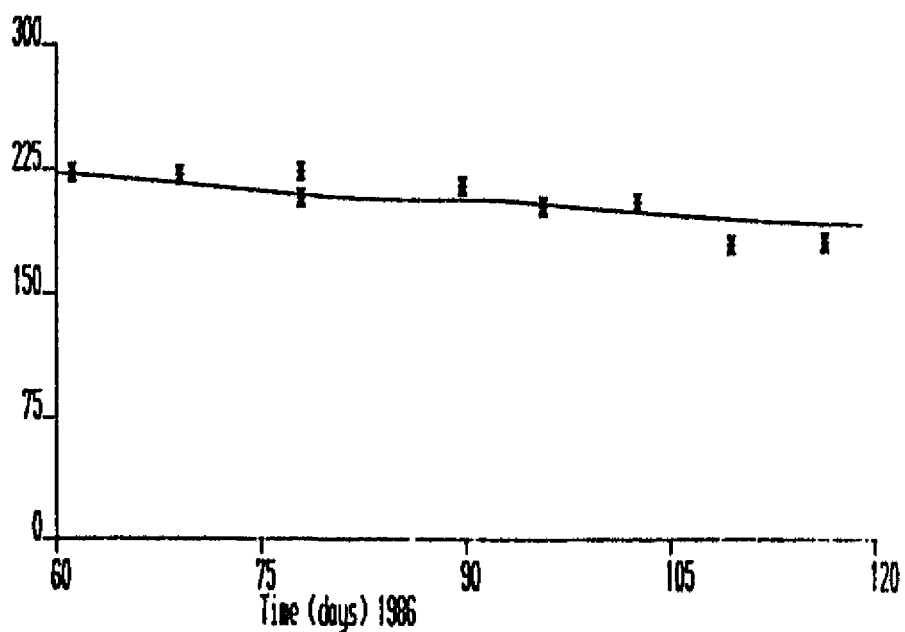
WZ(2)

copper



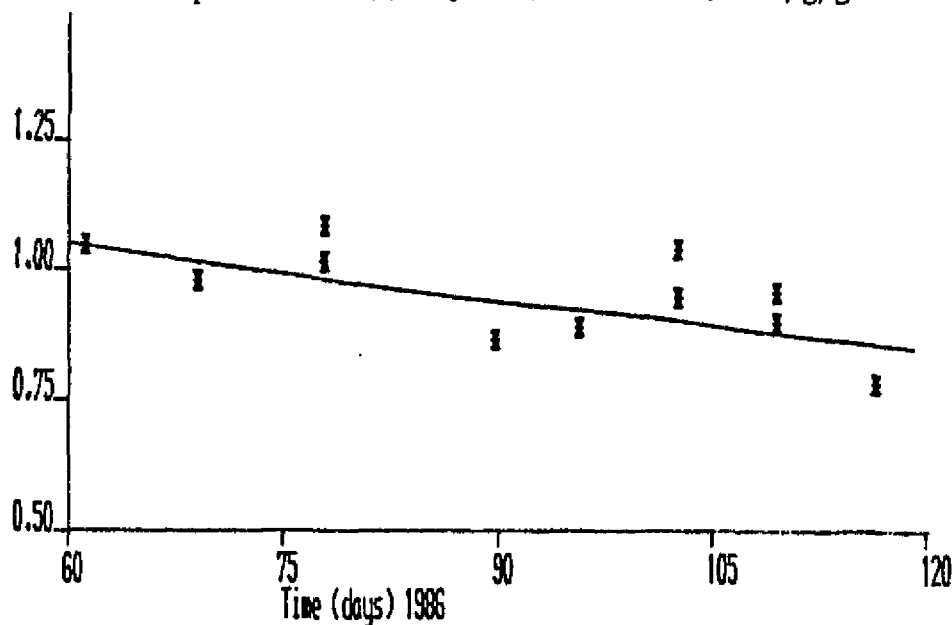
COX(2)

zinc

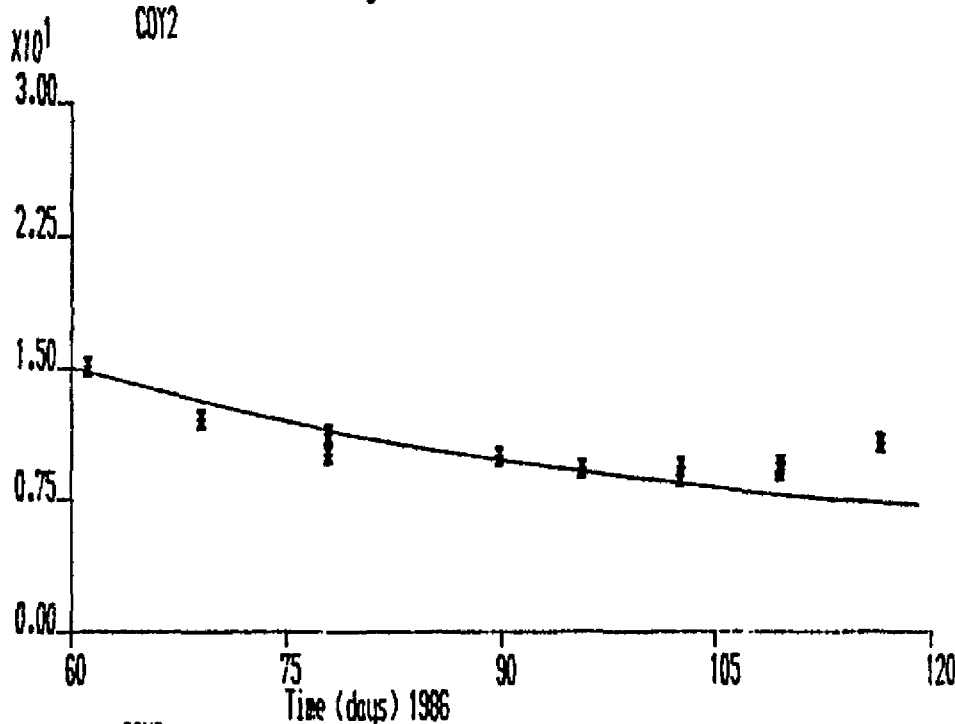


figuur 5.5 Validatie resultaten van het black-box model voor de locatie 60 km van de NOSPEC raai bij Noordwijk mrt. - apr. 1986 voor de metalen cadmium, koper en zink. Berekende (lijn) en gemeten (ster) metaal concentraties in de mossel van resp cadmium a), koper b) en zink c) in $\mu\text{g/g}$ adw.

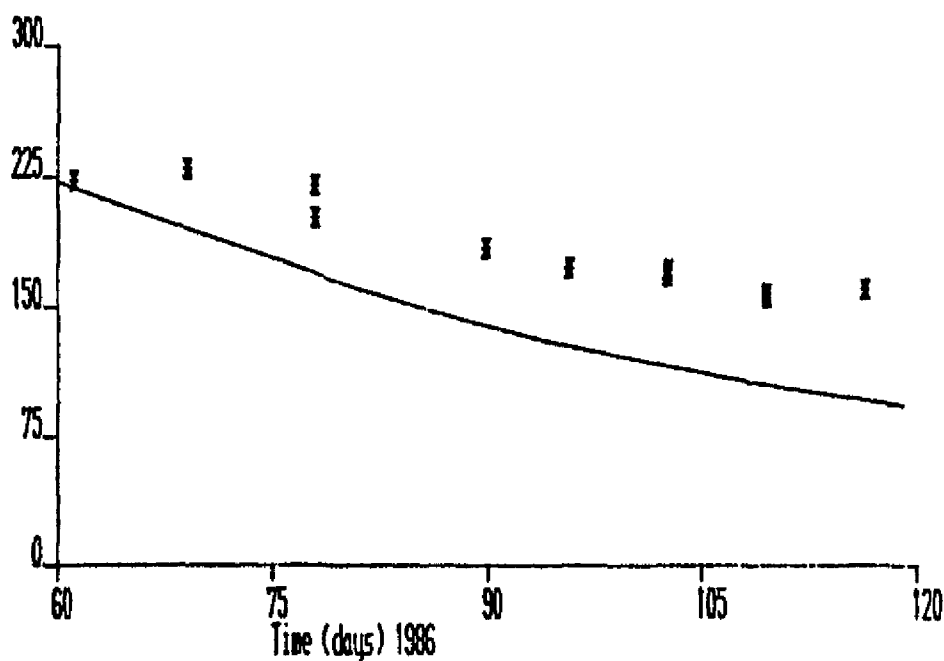
cadmium



copper

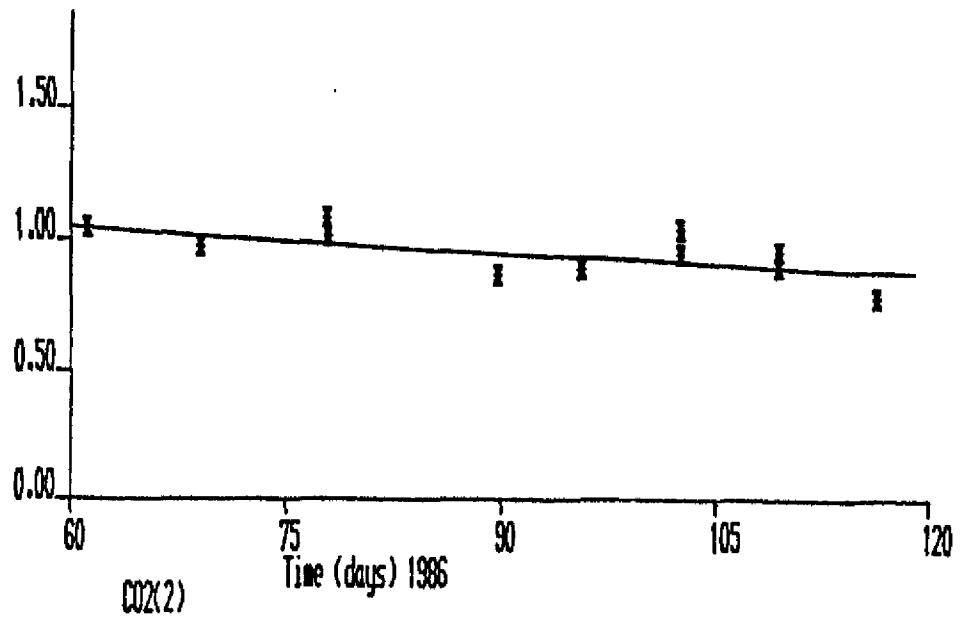


zinc

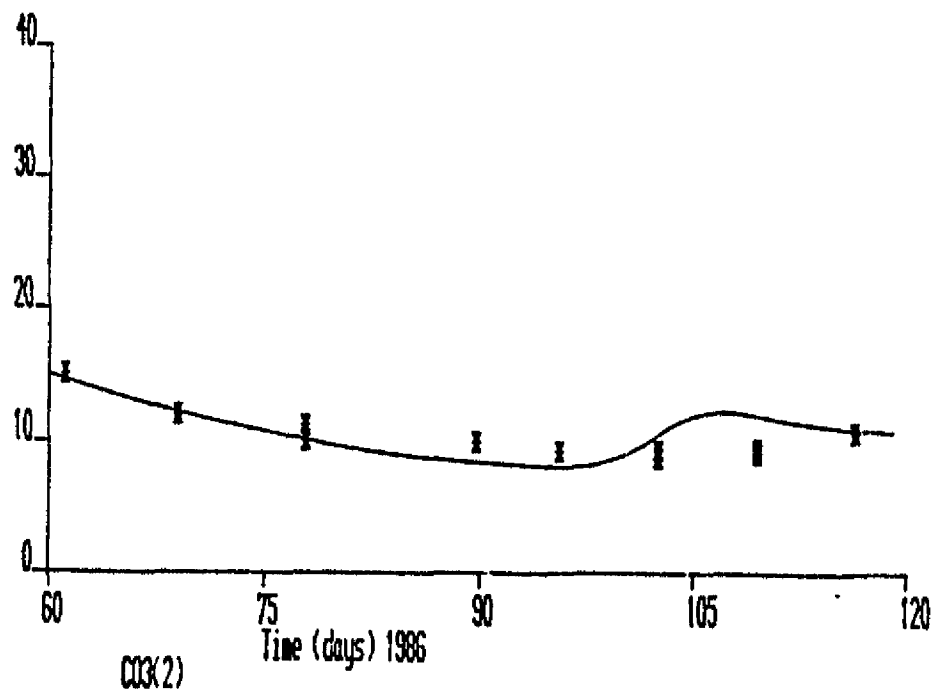


figuur 5.6 Validatie resultaten van het fysiologisch gestructureerd model voor de locatie 60 km van de NOSPEC raai bij Noordwijk mrt. - apr. 1986 voor de metalen cadmium, koper en zink. Berekende (lijn) en gemeten (ster) metaal concentraties in de mossel van resp cadmium a), koper b) en zink c) in $\mu\text{g/g}$ adw.

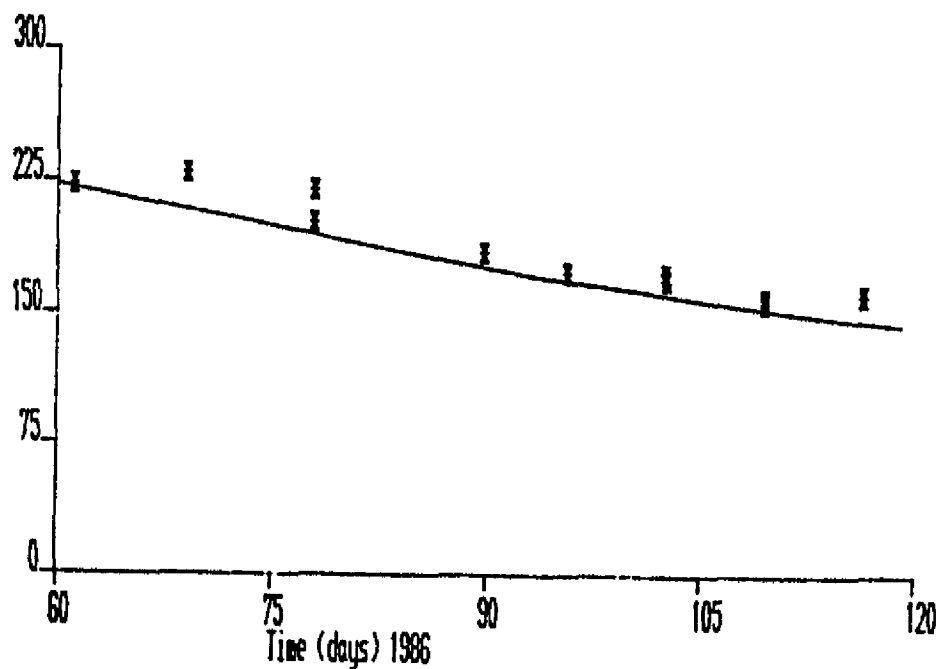
cadmium



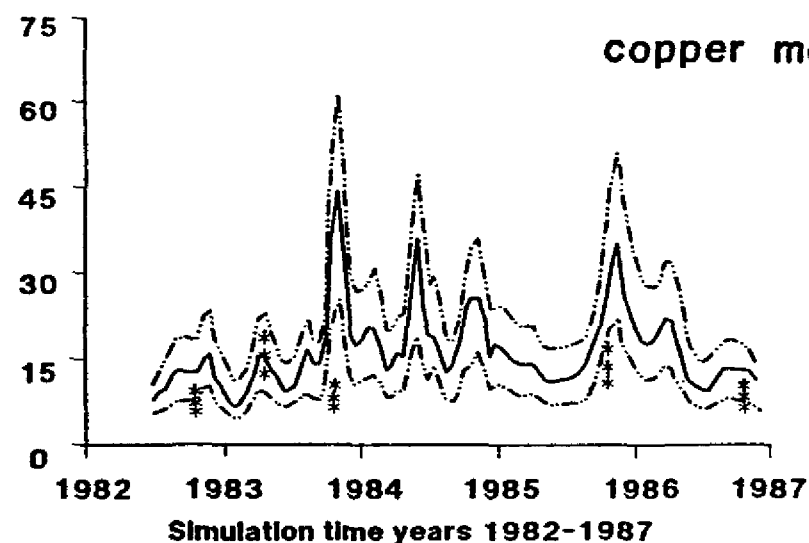
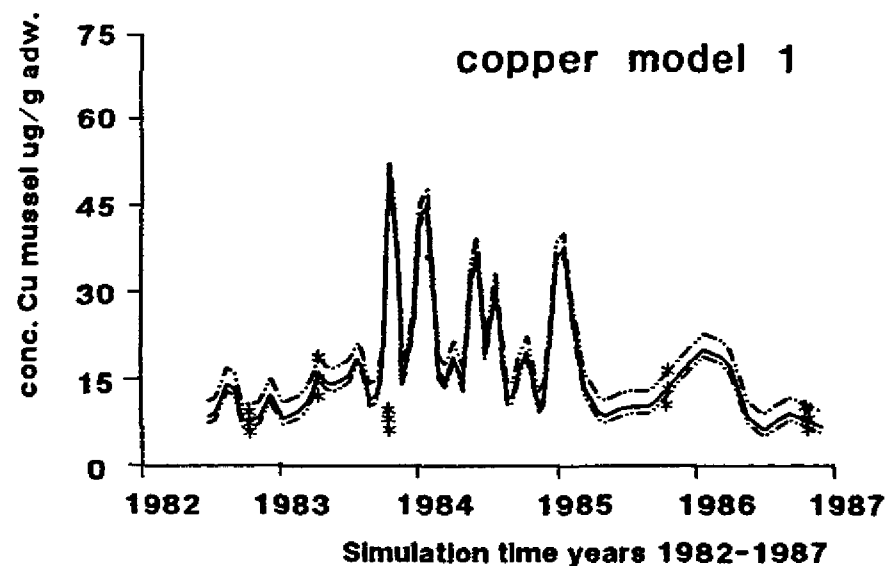
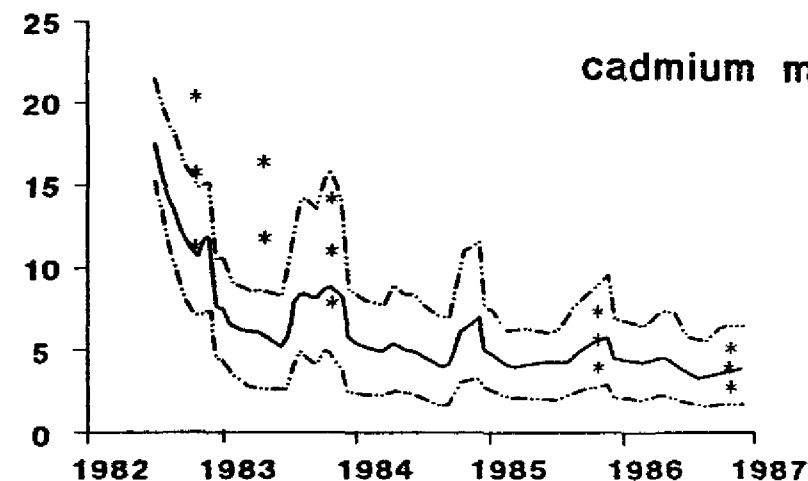
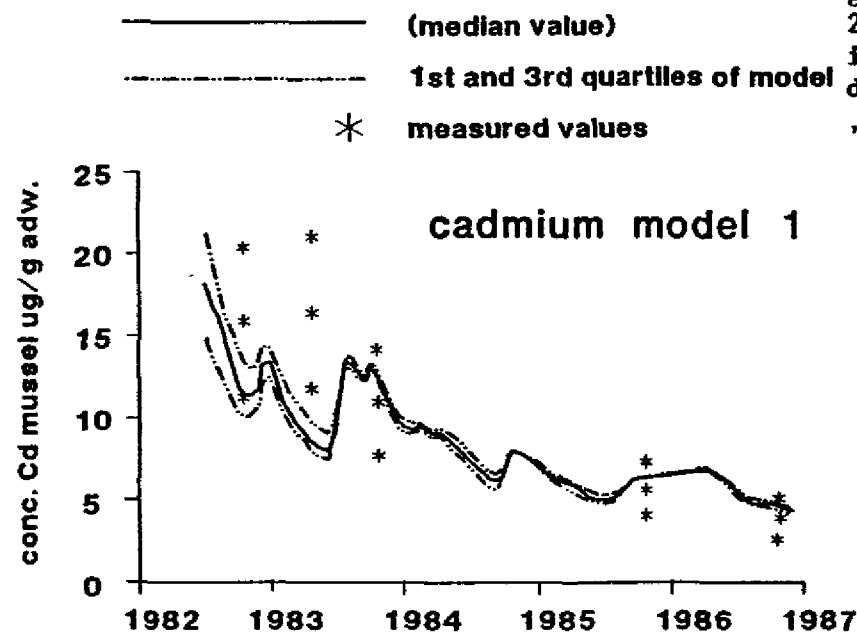
copper

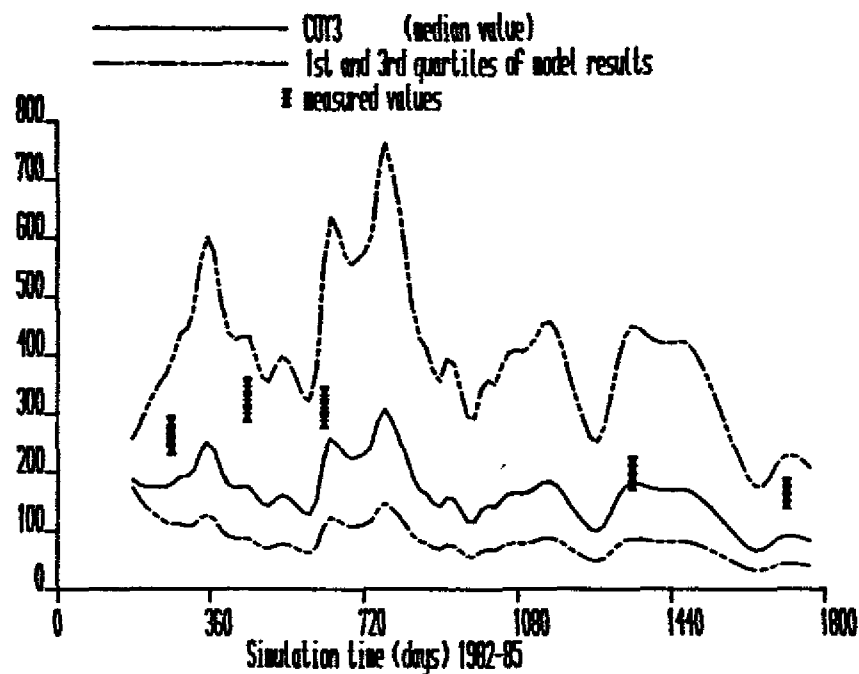


zinc

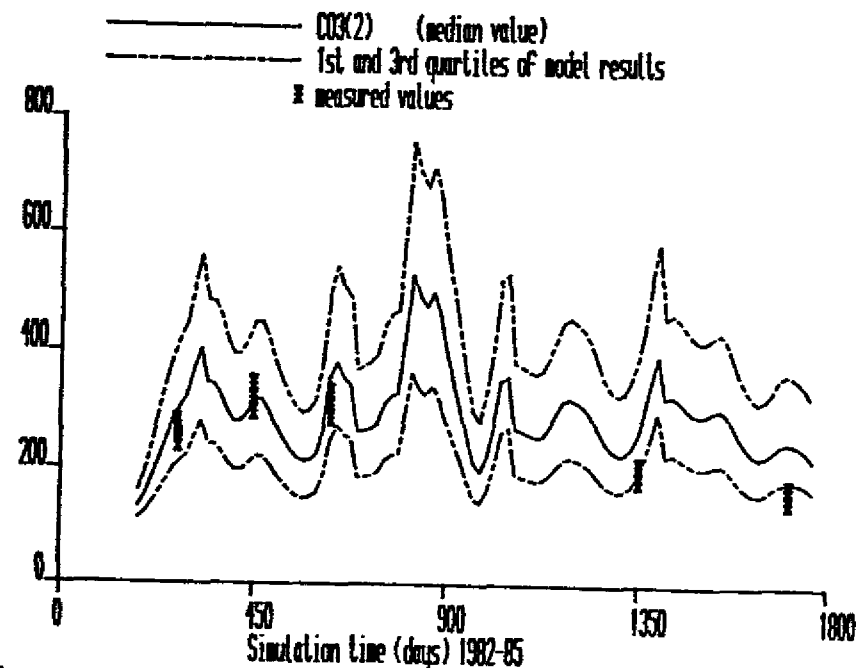


figuur 5.7 (links) en figuur 5.8 (rechts) Calibratie resultaten met gevoeligheidsanalyse van black-box (links) en fysiologisch gestructureerd model (rechts) voor locatie Terneuzen. Berekende metaalgehalten in mossel: getrokken lijn; gemeten metaalgehalten met gemiddelde en variantie: ster; 25% en 75% kwartielen van de spreiding in modelberekeningen tgv. spreiding in modelcoëfficiënten: stippellijn. Metaal concentraties in de mossel van de metalen cadmium, koper, zink, chroom en kwik in $\mu\text{g/g}$ adw, resp. a), b), c), d) en e).

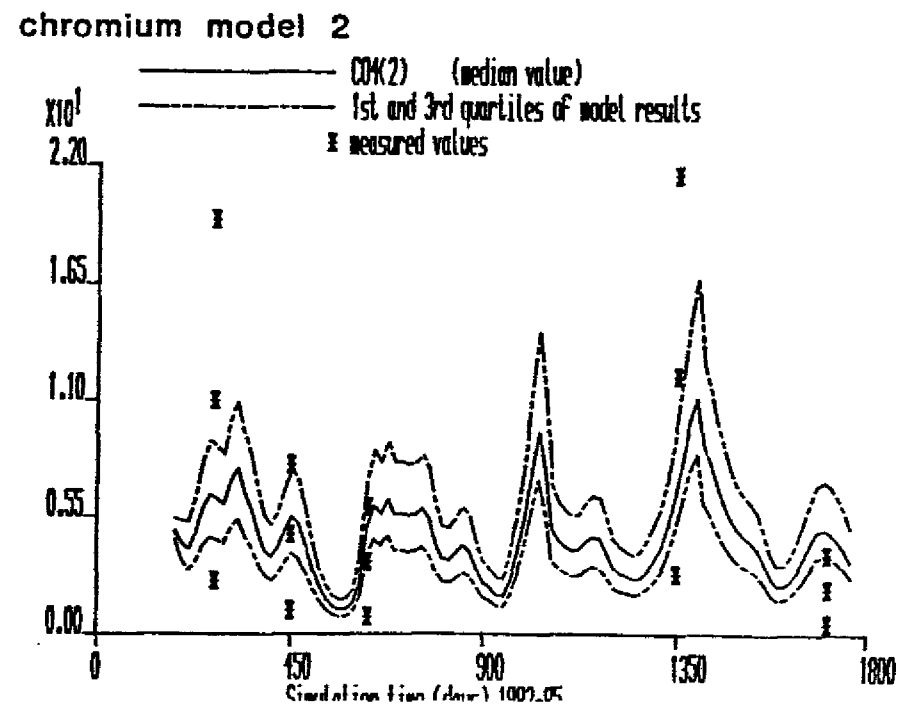
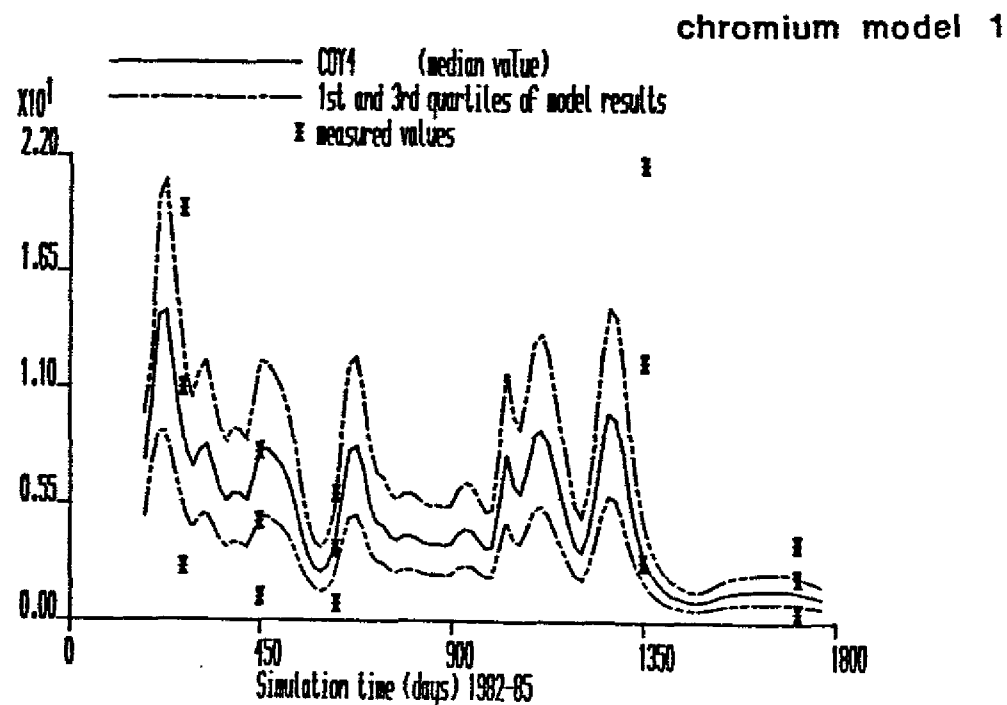


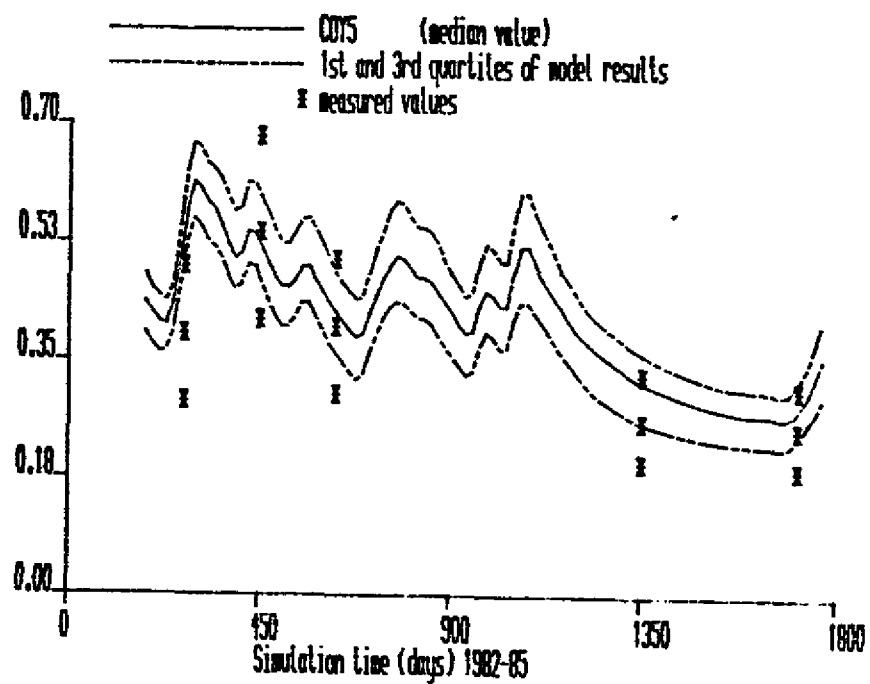


zinc model 1

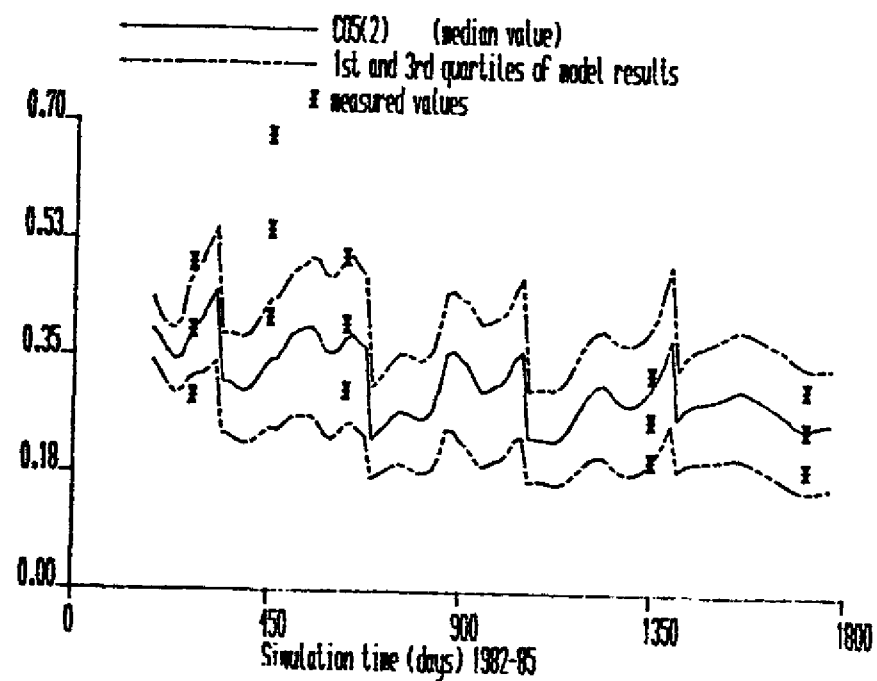


zinc model 2



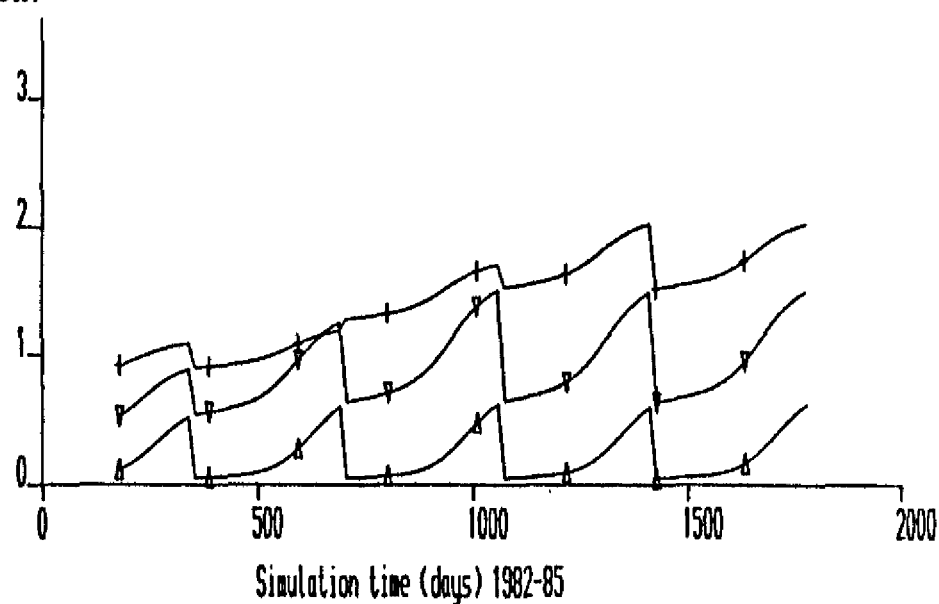


mercury model 1

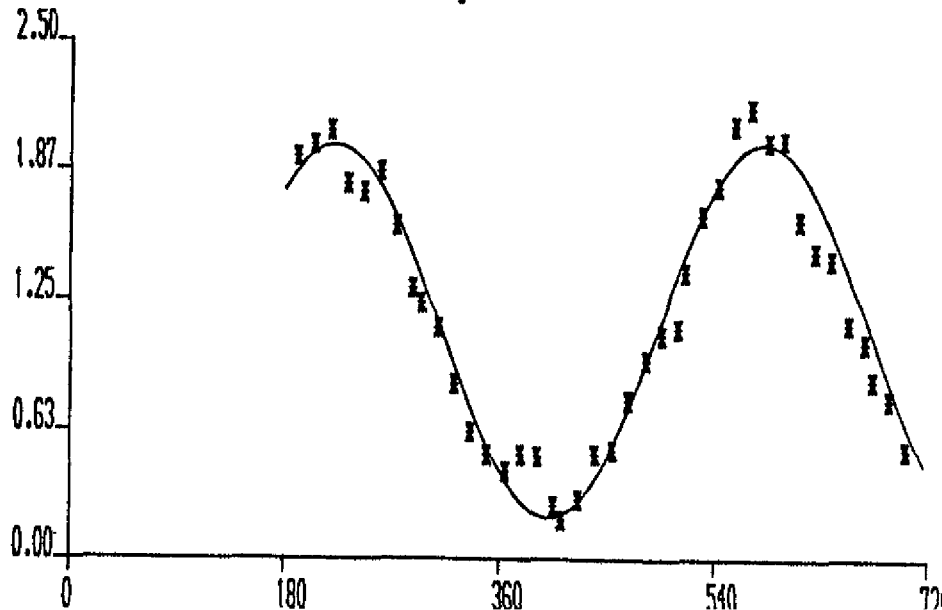
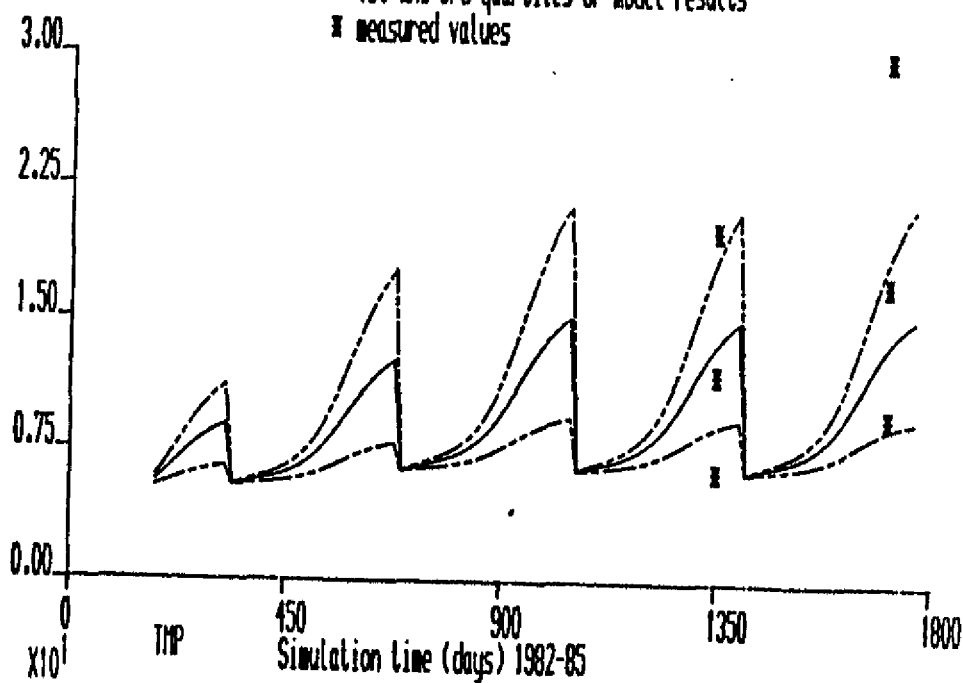


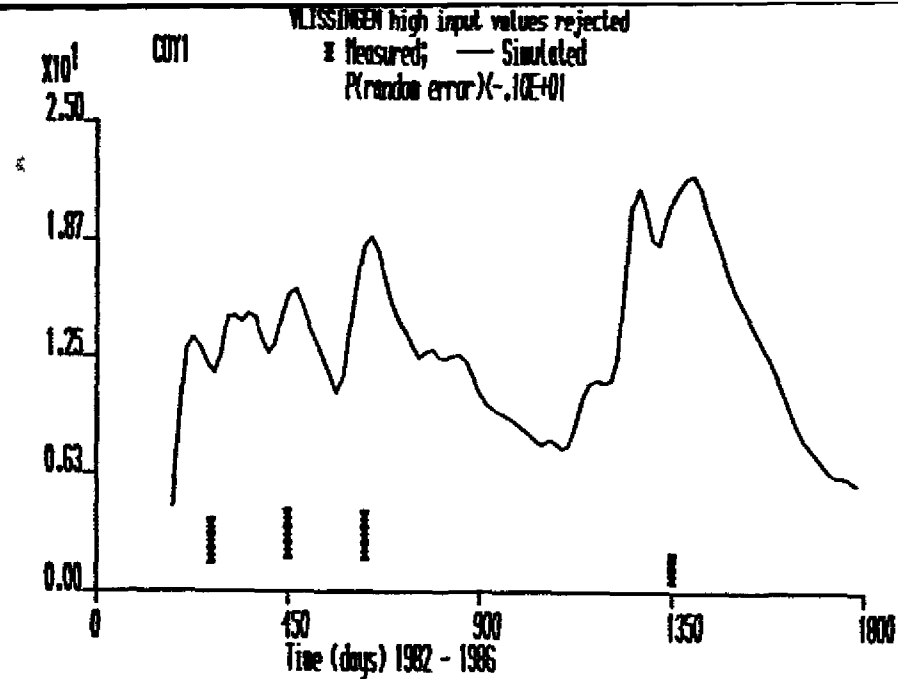
mercury model 2

figuur 5.9 a) Berekende biomassa waarden (g adw) voor de drie jaarklassen van mossel in het fysiologisch gestructureerd model voor locatie Terneuzen. b) Calibratie resultaten van de biomassa (g adw) voor jaarklasse 2 mosselen met gemeten biomassa, het gemiddelde van lengteklasse 1 (25-30 mm) en lengteklasse 2 (21-37 mm). c) Temperatuursfunctie met gemeten waarden in °C voor locatie Terneuzen.



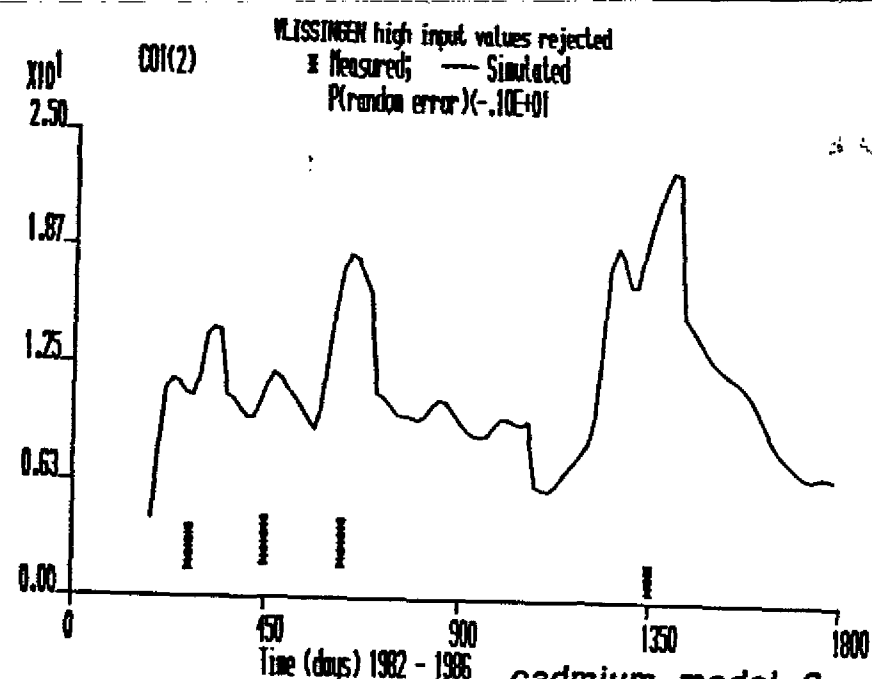
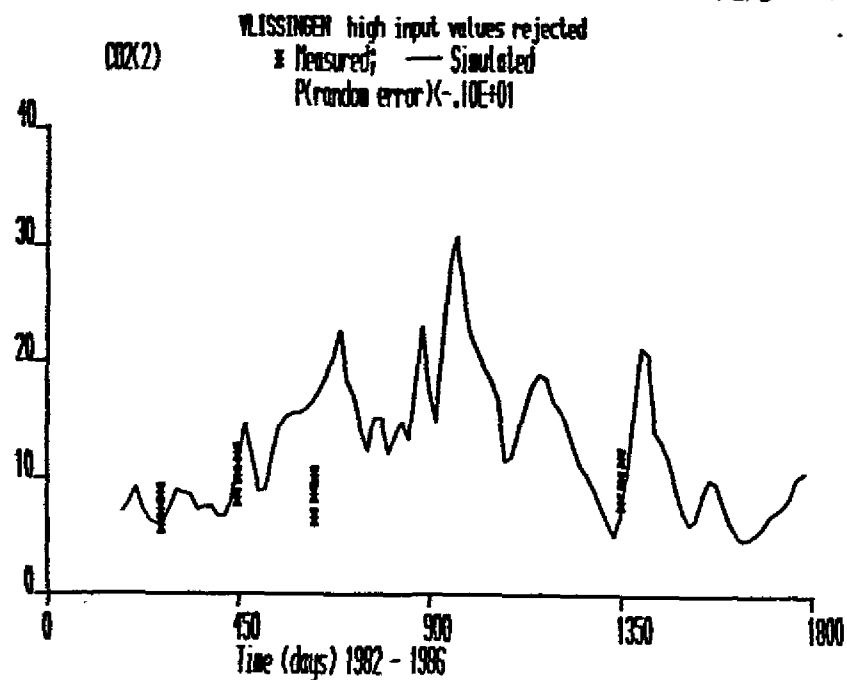
— K(2) (median value)
 - - - 1st and 3rd quartiles of model results
 x measured values





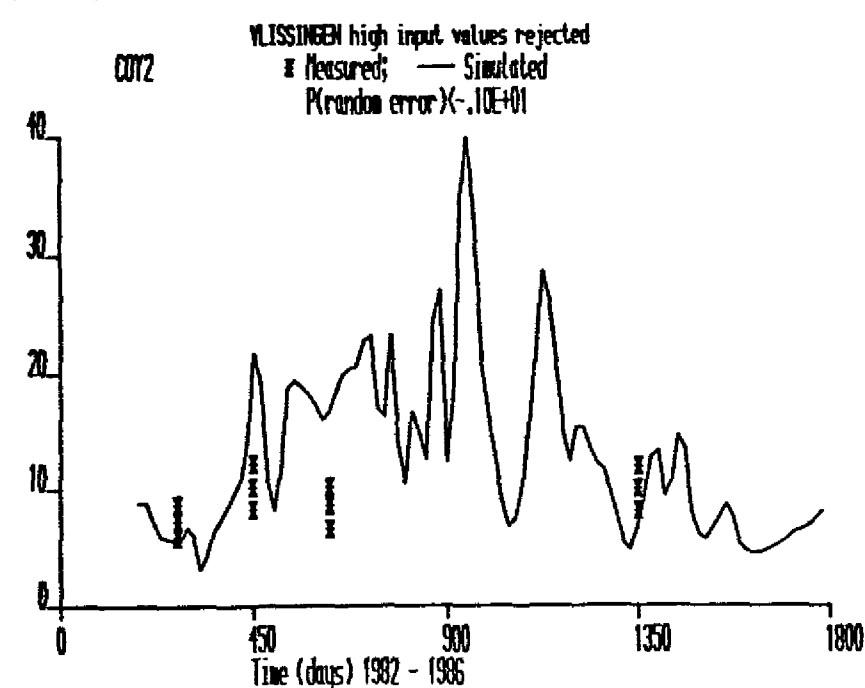
cadmium model 1

copper model 1

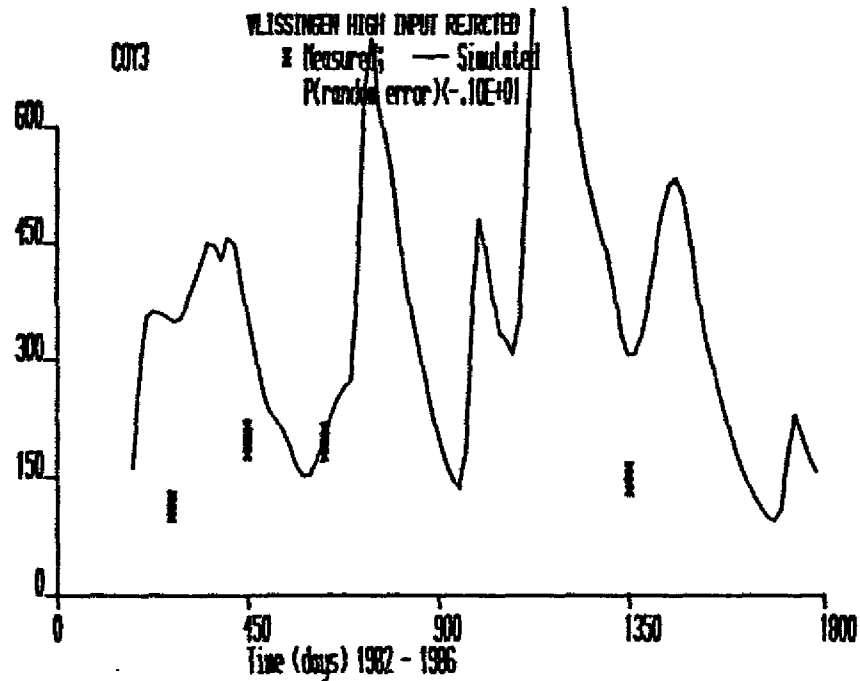


cadmium model 2

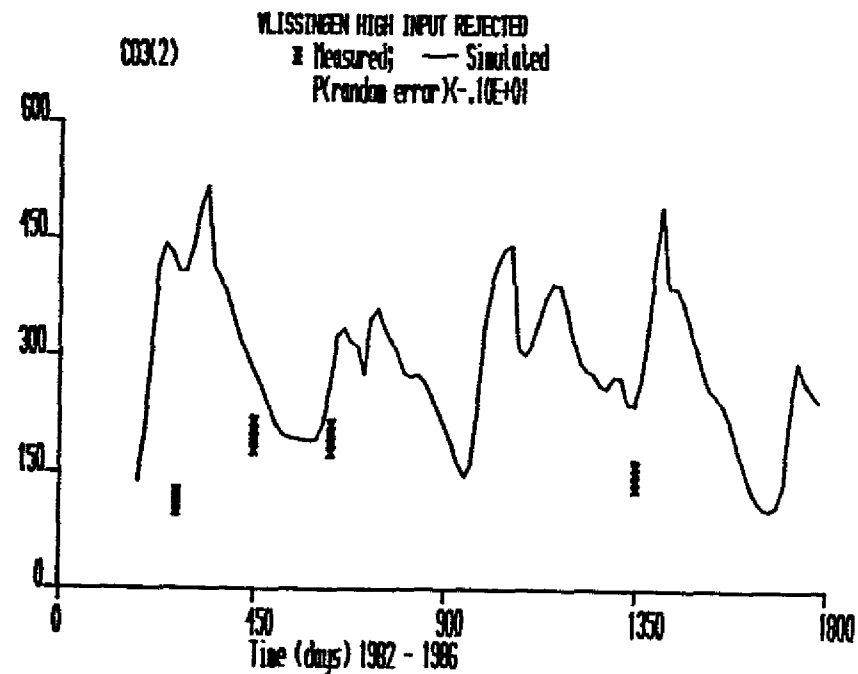
copper model 2



figuur 5.10 (links) en figuur 5.11 (rechts) Validatie resultaten van het black-box model (links) en het fysiologisch gestructureerd model (rechts) voor locatie Vlissingen. Berekende metaalgehalten in mossel: getrokken lijn; gemeten metaalgehalten met gemiddelde en variantie: ster. Metaal concentraties in de mossel van de metalen cadmium, koper, zink, chroom en kwik in $\mu\text{g/g}$ adw, resp. a), b), c), d) en e).



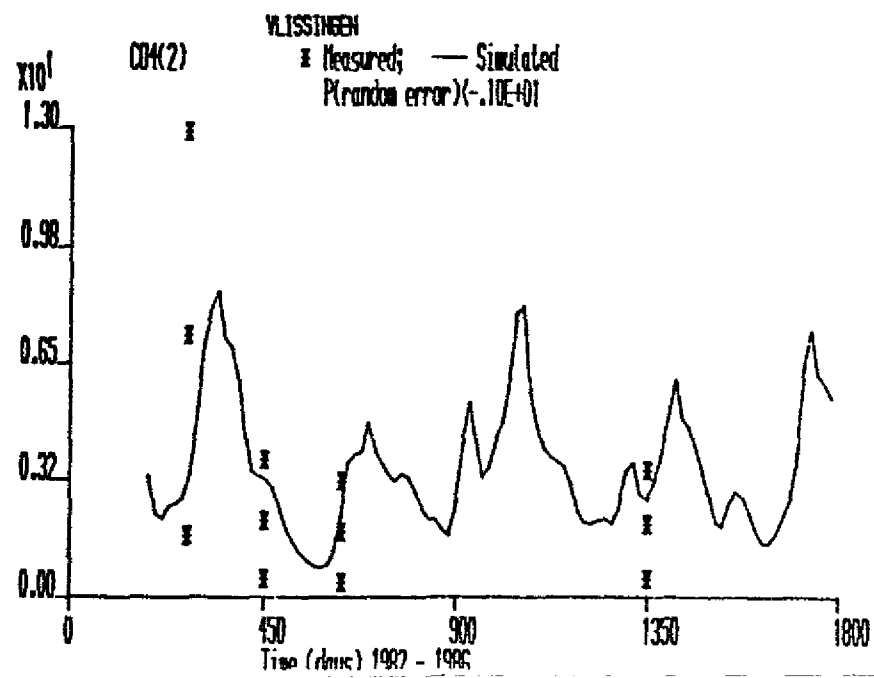
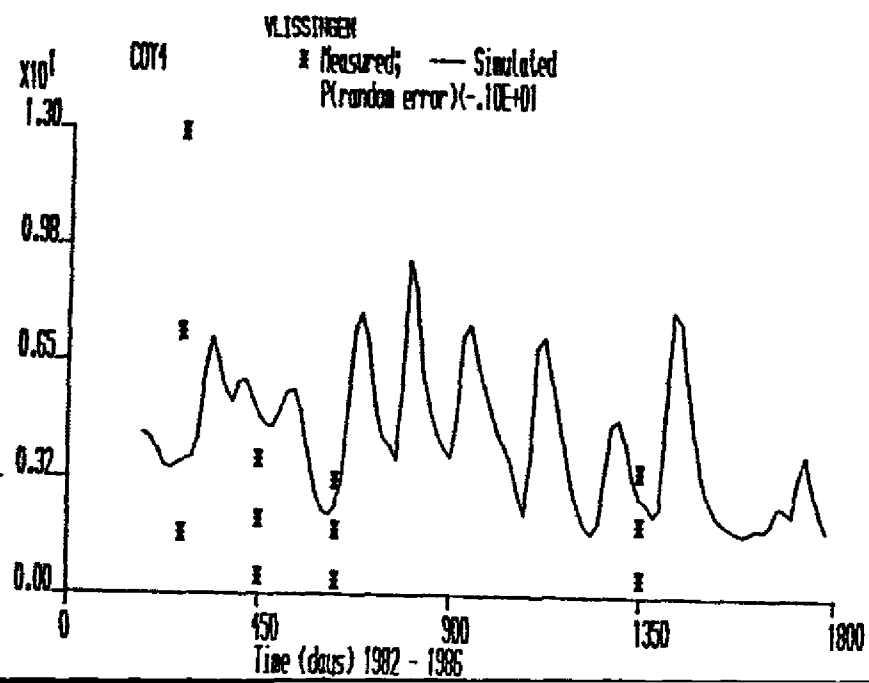
zinc model 1

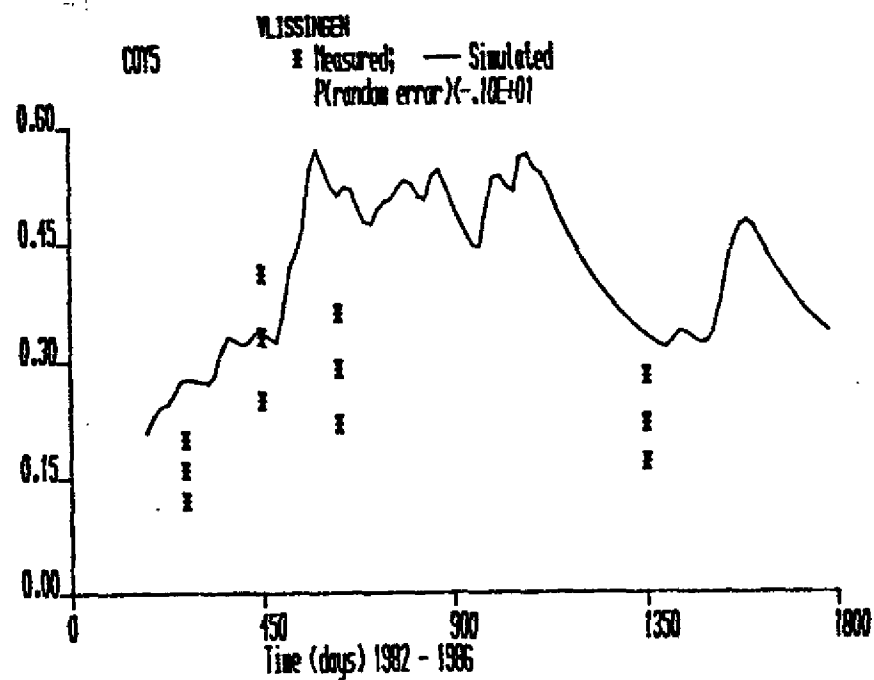


zinc model 2

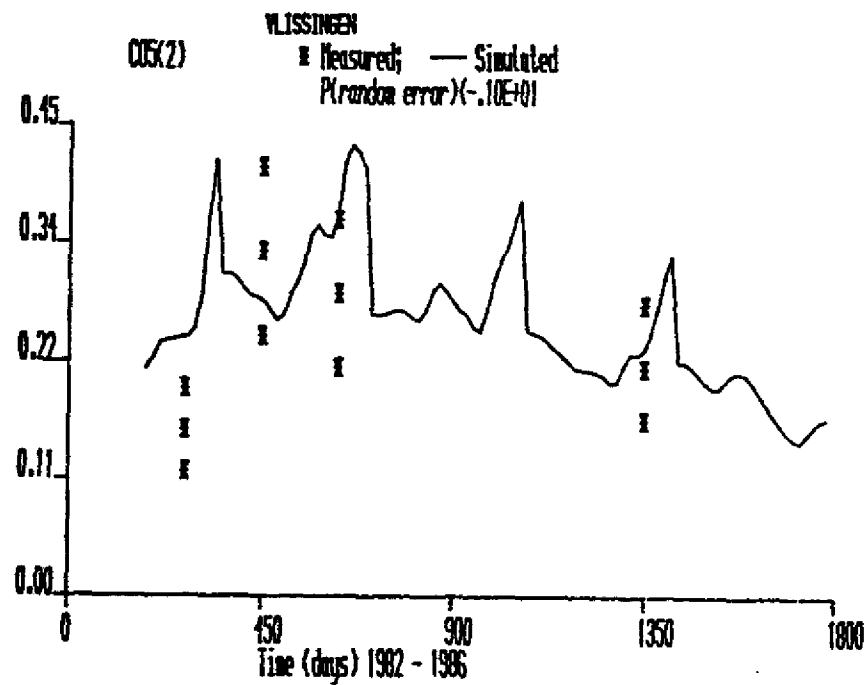
chromium model 1

chromium model 2

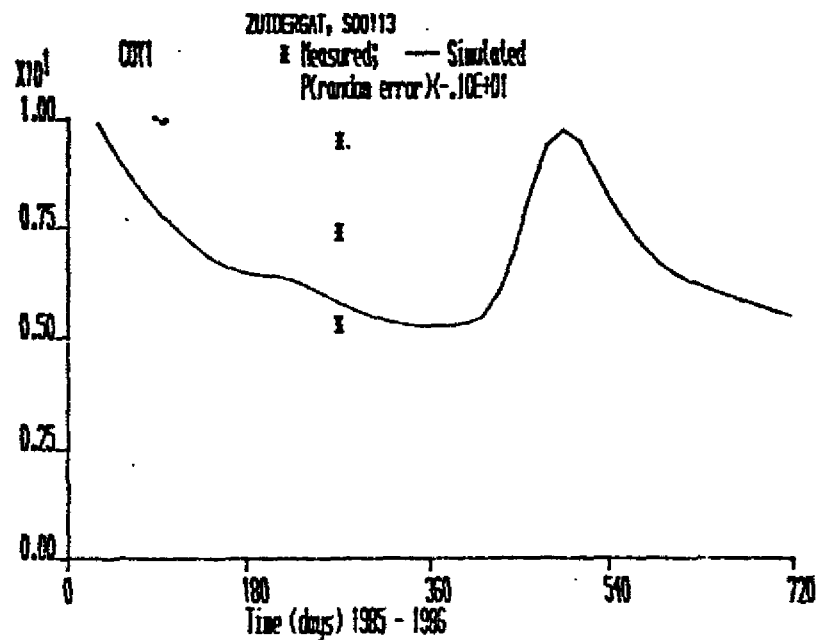




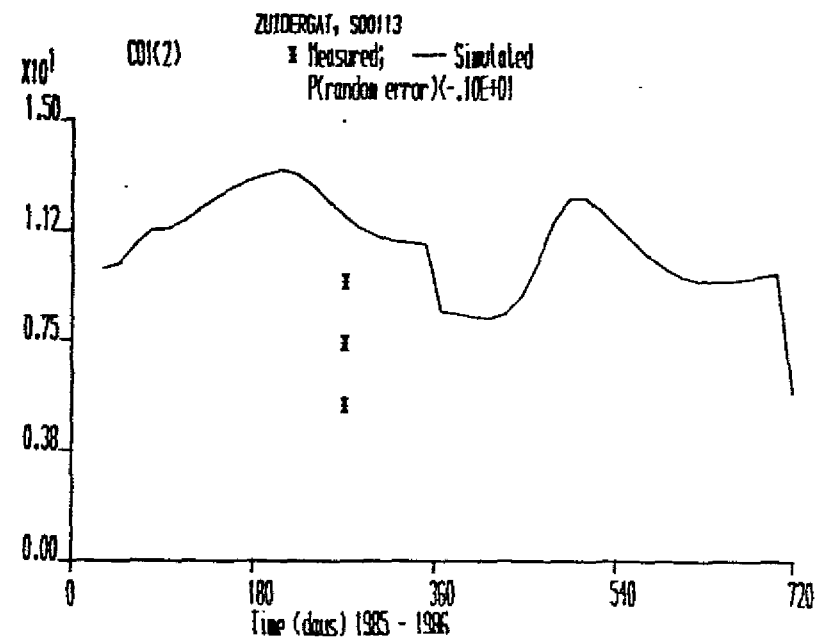
mercury model 1



mercury model 2



cadmium model 1

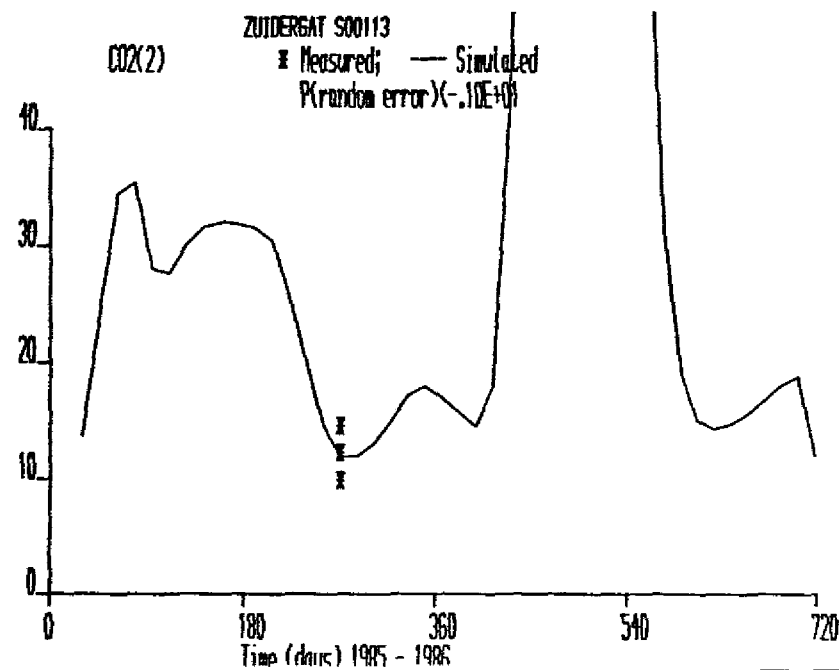
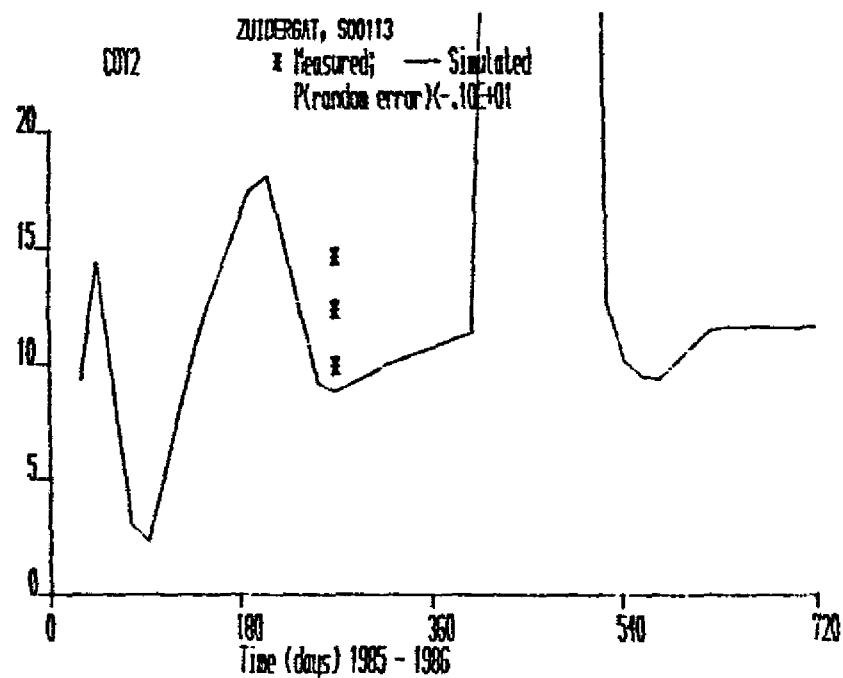


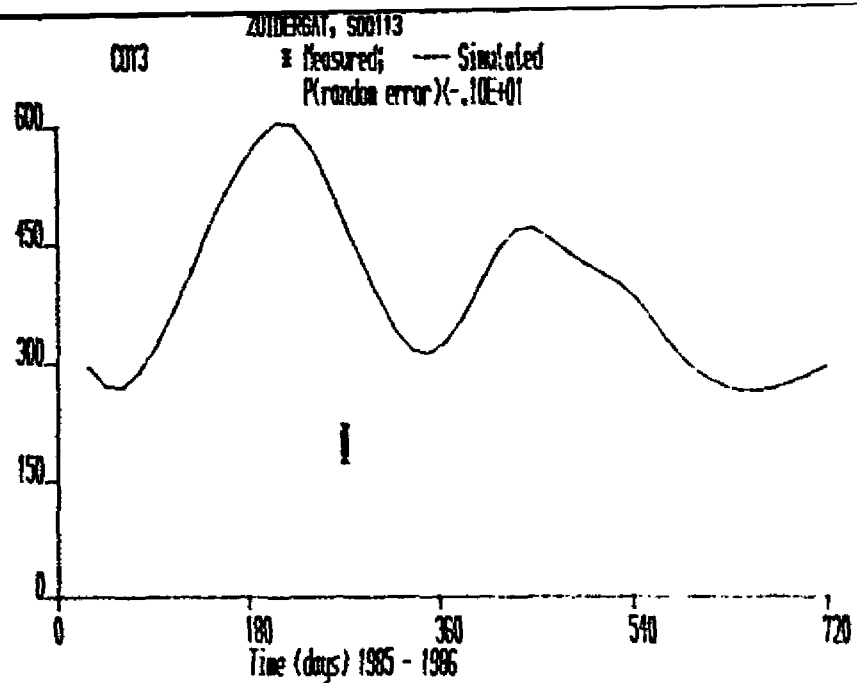
cadmium model 2

figuur 5.12 (links) en figuur 5.13 (rechts) Validatie resultaten van het black-box model (links) en het fysiologisch gestructureerd model (rechts) voor locatie Zuidergat (Lamswaarde, S00113). Berekende metaalgehalten in mossel: getrokken lijn; gemeten metaalgehalten met gemiddelde en variantie: ster. Metaal concentraties in de mossel van de metalen cadmium, koper, zink, chroom en kwik in $\mu\text{g/g}$ adw. resp. a), b), c), d) en e).

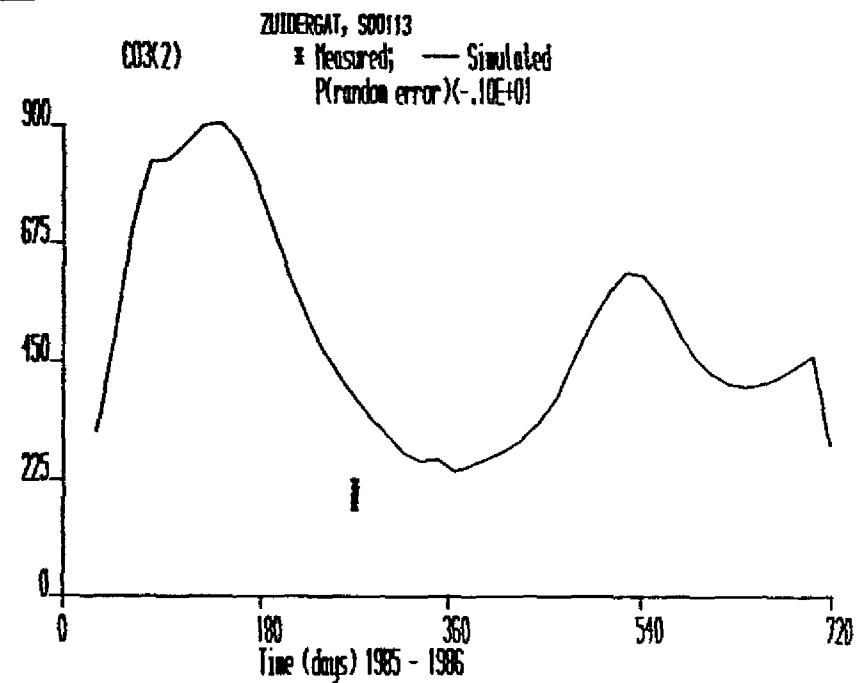
copper model 1

copper model 2



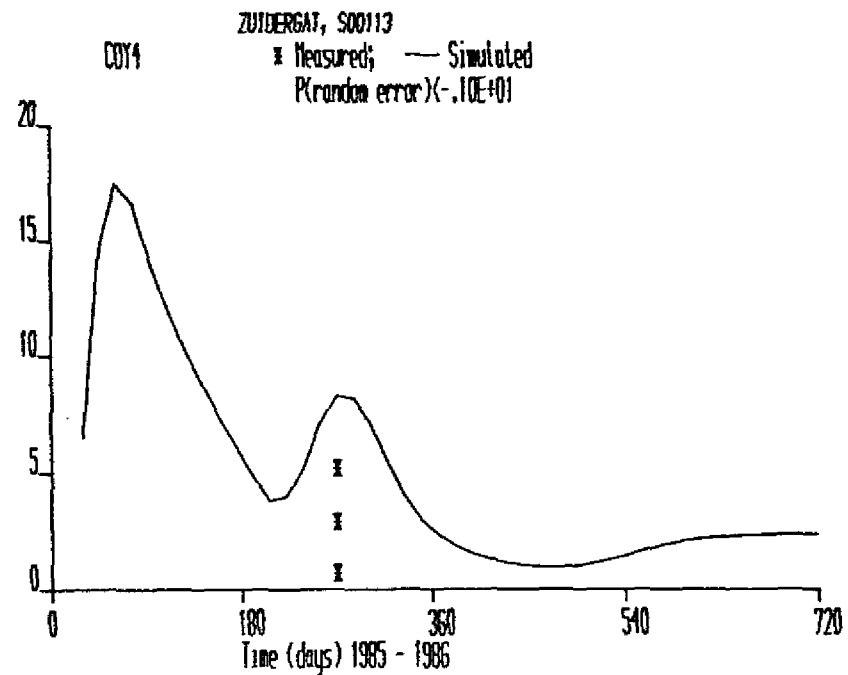


zinc model 1

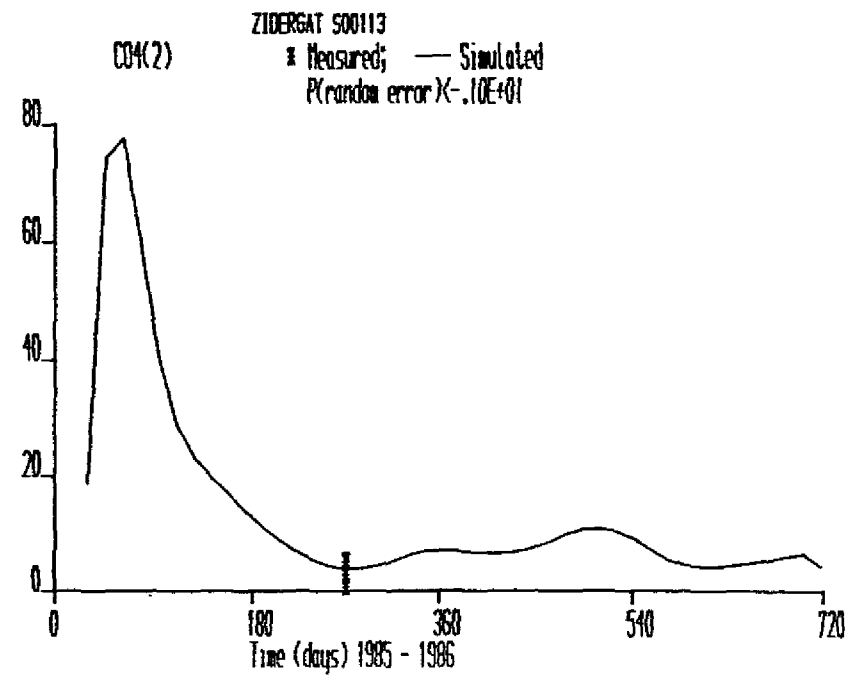


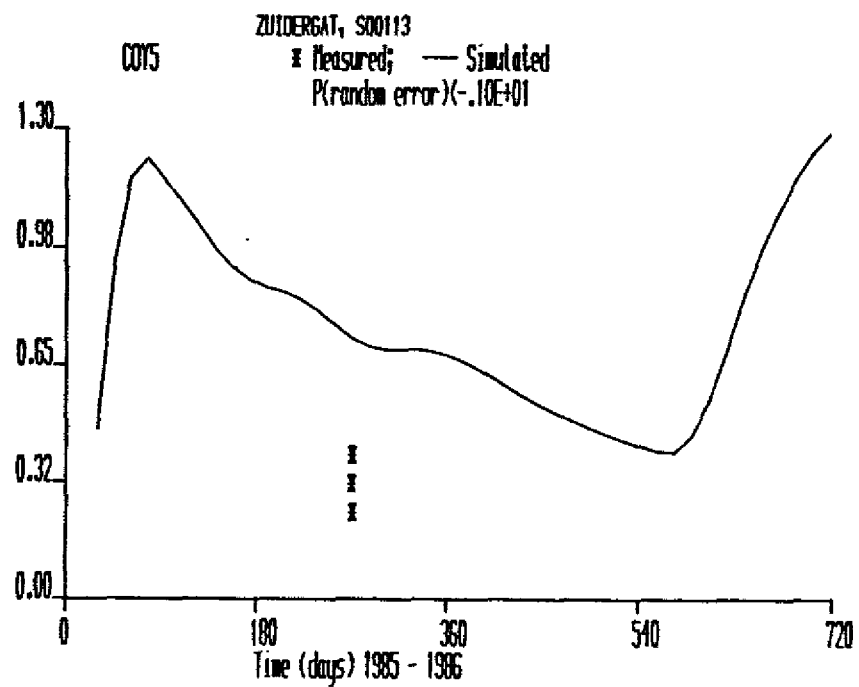
zinc model 2

chromium model 1

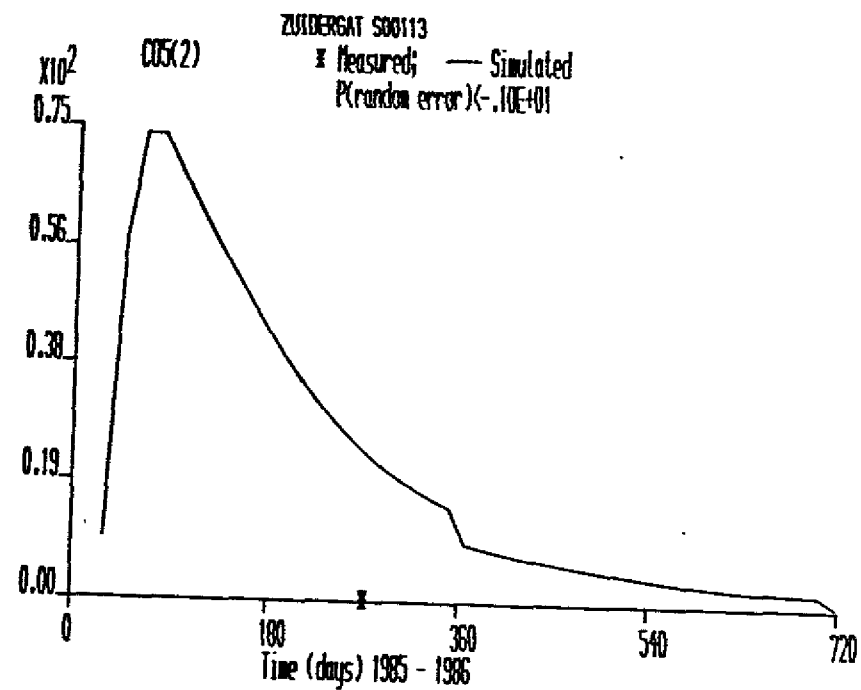


chromium model 2

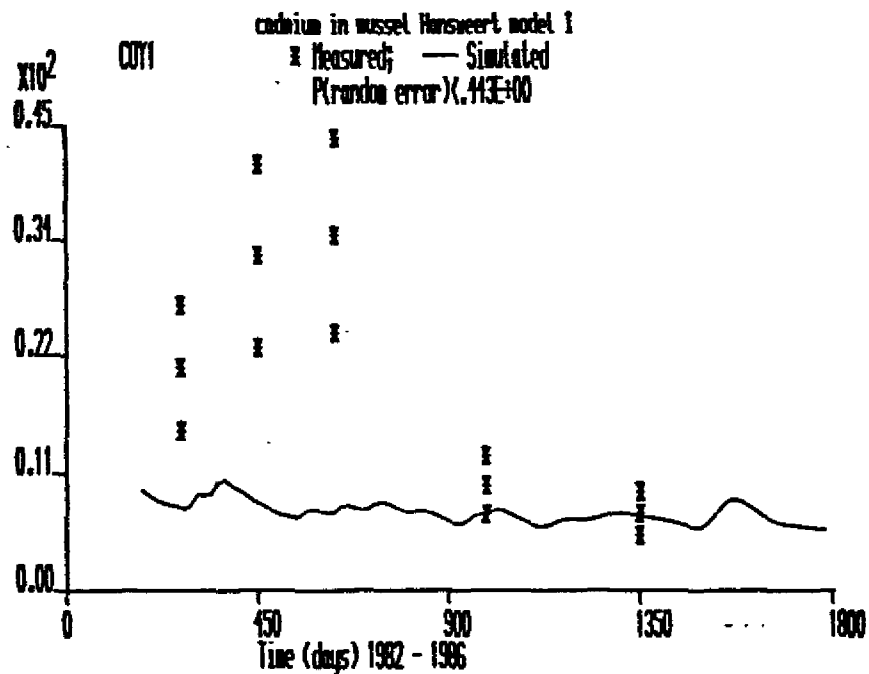




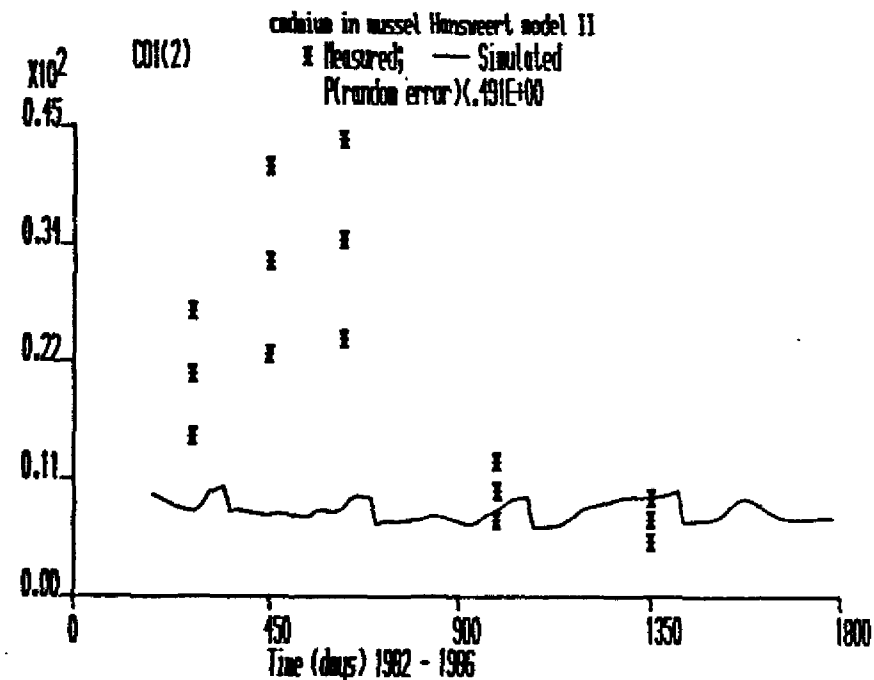
mercury model 1



mercury model 2



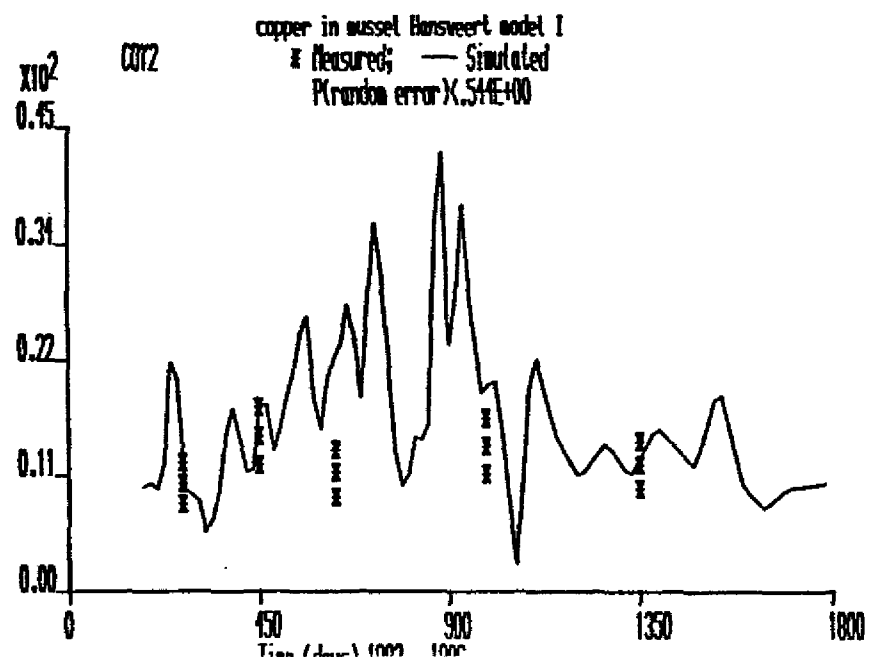
cadmium model 1



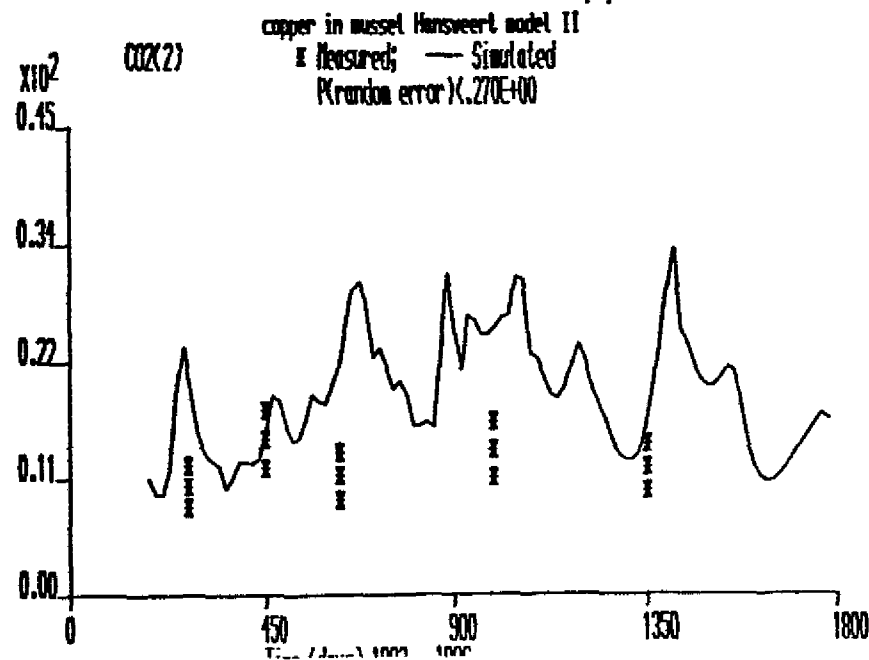
cadmium model 2

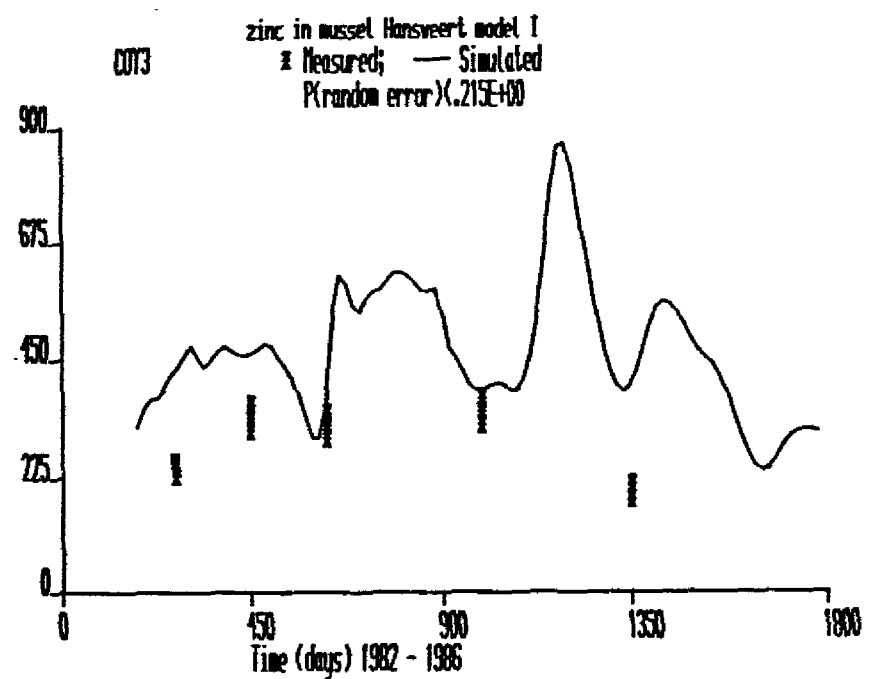
figuur 5.14 (links) en figuur 5.15 (rechts) Validatie resultaten van het black-box model (links) en het fysiologisch gestructureerd model (rechts) voor locatie Zuidergat (Hansweert), S00120). Berekende metaalgehalten in mussel: getrokken lijn; gemeten metaalgehalten met gemiddelde en variantie: ster. Metaal concentraties in de mussel van de metalen cadmium, koper en zink, in $\mu\text{g/g}$ adw, resp. a), b) en c).

copper model 1

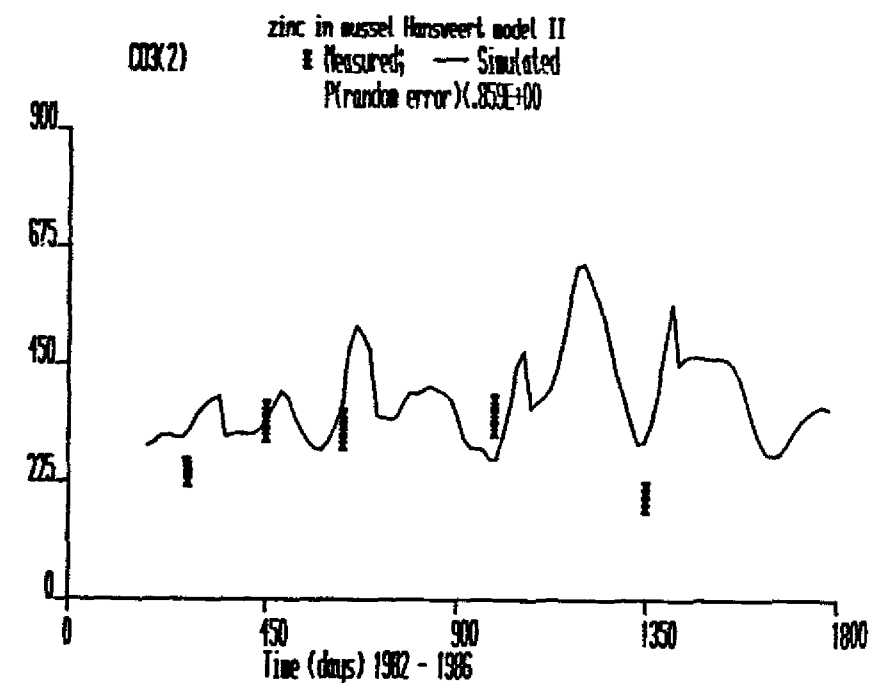


copper model 2



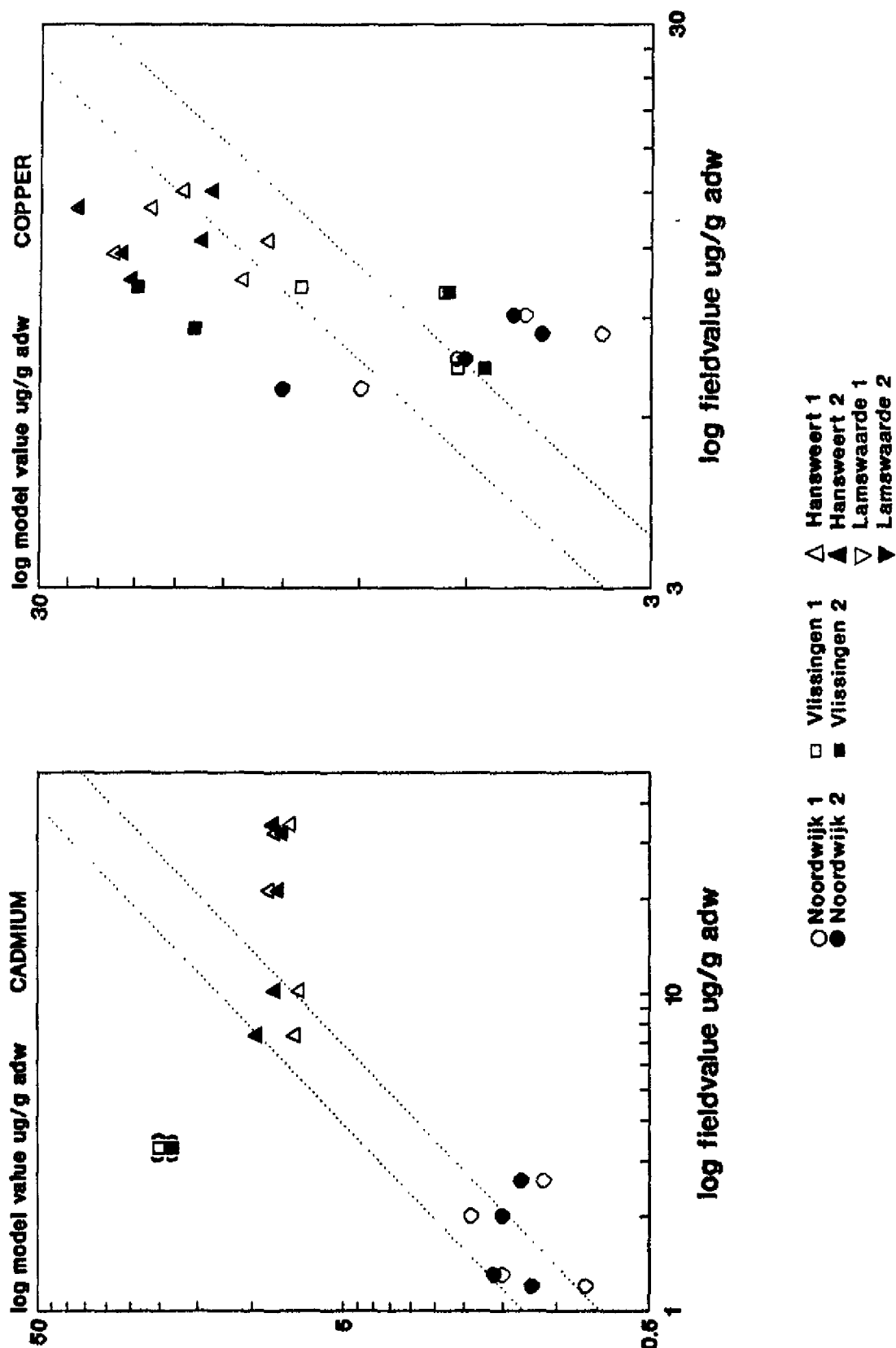


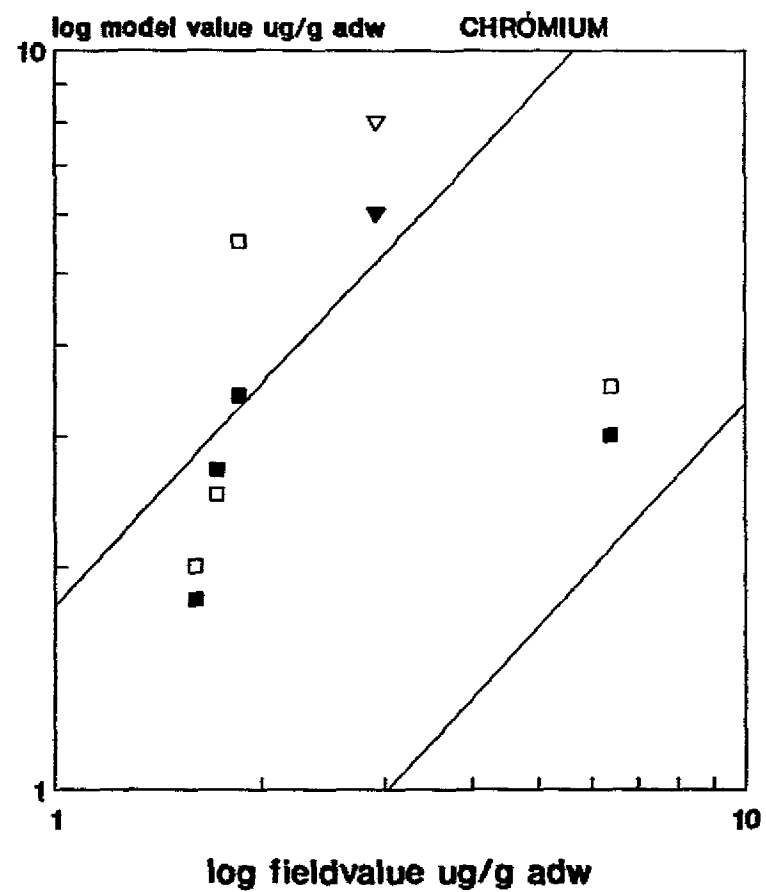
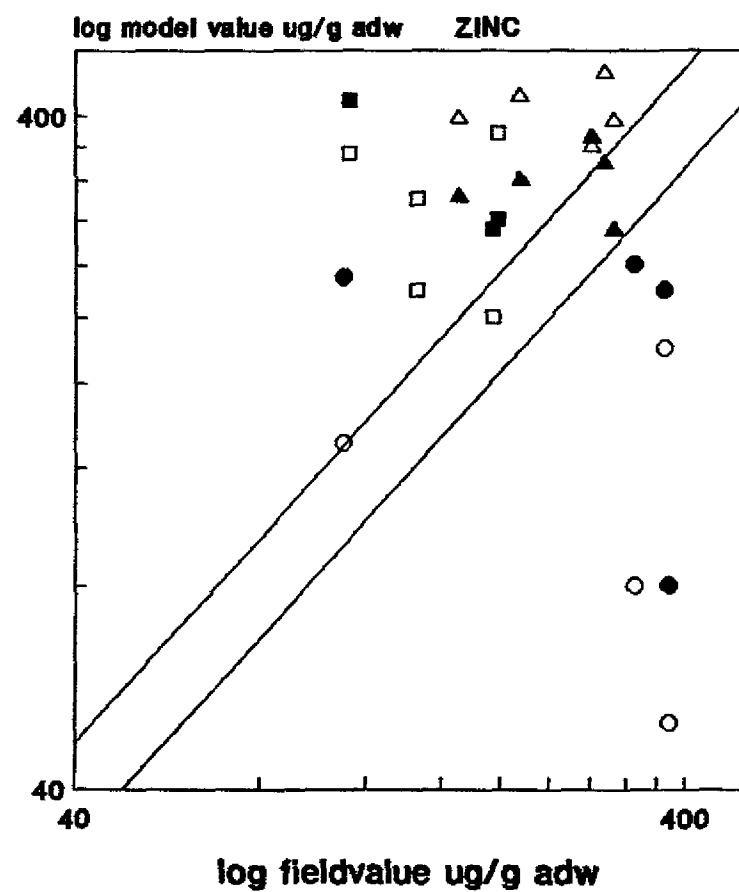
zinc model 1

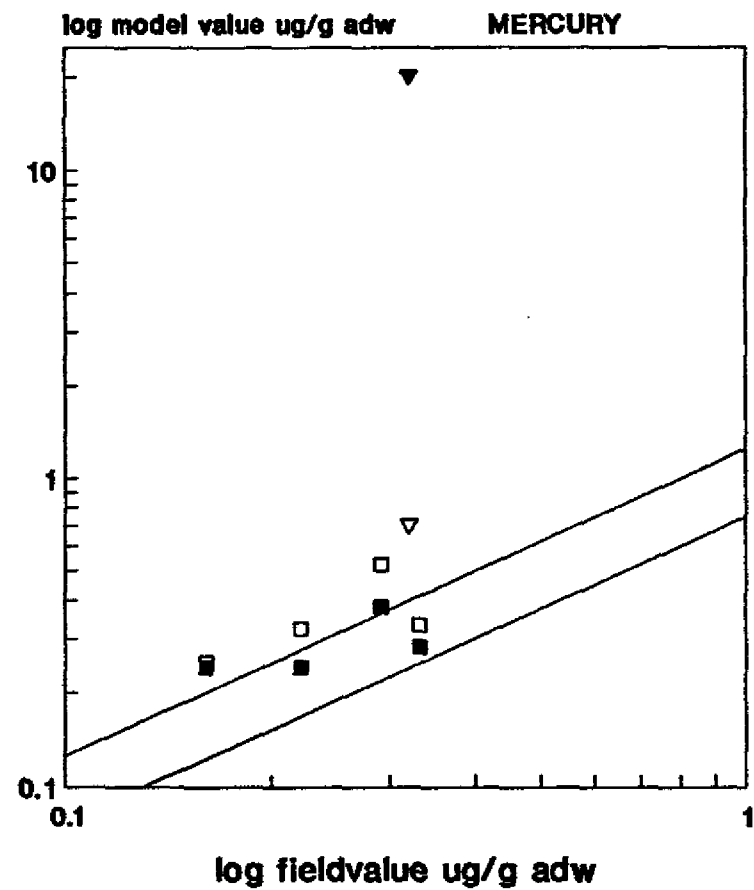


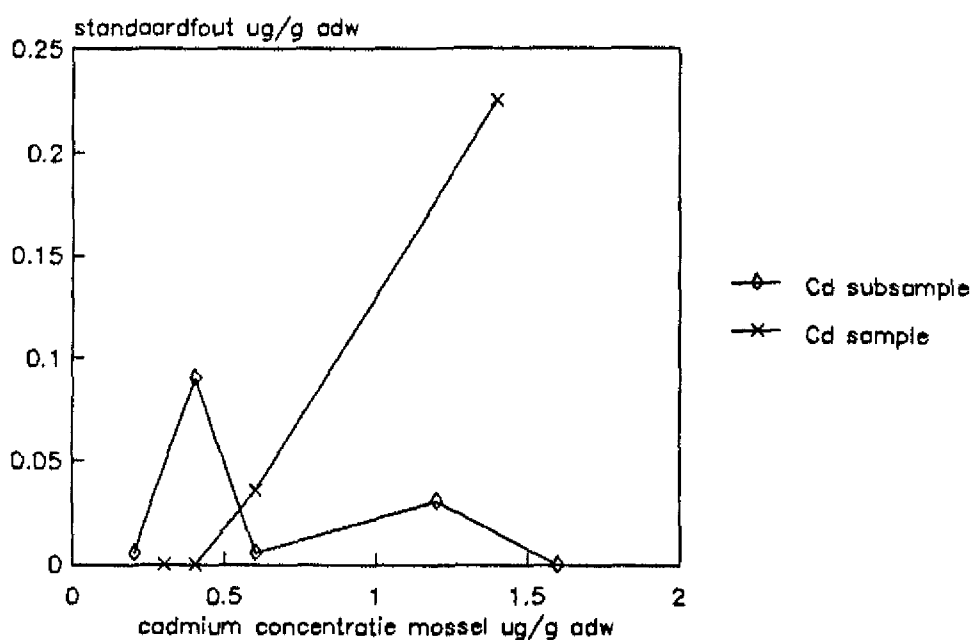
zinc model 2

figuur 5.16 Berekende metaal concentratie in mossel uitgezet tegen gemeten metaalgehalten in mossel voor de calibratie locaties Vlissingen, Zuidergat en Noordwijk. Als invoerdata voor Zuidergat zijn voor cadmium, koper en zink zijn data van locatie WAKWAL Hansweert gebruikt, voor chroom en kwik zijn data van WAKWAL locatie Lamswaarde gebruikt. Voor locatie Noordwijk zijn voor cadmium, koper en zink de WAKWAL data gebruikt. Concentratie in de mossel in $\mu\text{g/g}$ adw voor cadmium, koper, zink, chroom en kwik.









figuur 7.1 Standaardfout in concentratie bepalingen van cadmium uitgezet tegen de bepaalde concentratie (in $\mu\text{g/g adw}$). Duplo's van monsters van onafhankelijke (tussen verschillende steekproef populaties, sample) als afhankelijke populaties (binnen een steekproef populatie, subsample) zijn bepaald. Gebaseerd op experimenten van Adema 1981.