

C-14041 610

TNO-rapport
TNO-MEP – R 98/366

TNO Milieu, Energie
en Procesinnovatie

Laan van Westenenk 501
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

Telefoon 055 - 549 34 93
Fax 055 - 541 98 37

Kalibratie en validatie van het waterkwaliteitsmodel in het BOS-LIFE modelsysteem voor het Schelde-estuarium

Datum
30 september 1998

Auteur(s)
D.J. Bakker

Projectnummer
28328

Trefwoorden
kalibratie
validatie
waterkwaliteitsmodel

Bestemd voor
RIKZ Middelburg

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar
gemaakt door middel van druk, foto-
kopie, microfilm of op welke andere
wijze dan ook zonder voorafgaande
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
Algemene Voorwaarden voor onder-
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel
de betreffende terzake tussen de
partijen gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het
TNO-rapport aan direct belang-
hebbenden is toegestaan.

© 1998 TNO

Het kwaliteitssysteem van TNO Milieu, Energie en
Procesinnovatie voldoet aan ISO 9001.

TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie is een
nationaal en internationaal erkend kennis- en contract-
research instituut voor bedrijfsleven en overheid op
het gebied van duurzame ontwikkeling en milieu- en
energiegerichte procesinnovatie.



Nederlandse Organisatie voor toegepast
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

Op opdrachten aan TNO zijn van toepassing de
Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan
TNO zoals gedeponeerd bij de
Arrondissementsrechtbank en de Kamer van
Koophandel te 's-Gravenhage

Samenvatting

In dit rapport is de herkalibratie van het waterkwaliteitsmodel in het BOS-LIFE modelsysteem voor het Schelde-estuarium beschreven. Dit model was tot deze studie gekalibreerd op data voor het jaar 1987. De herkalibratie is uitgevoerd met data voor het jaar 1995. Daar waar mogelijk, is voor de kalibratie gebruik gemaakt van de automatische parameteranalyse-module PARAMOD die aansluit op het model DELWAQ. Omdat DELWAQ in het BOS-LIFE modelsysteem voor het Schelde-estuarium een soort 'kapstok' is voor verschillende deelmodellen, is de kalibratie per afzonderlijk deelmodel uitgevoerd. Van elk deelmodel zijn daarbij meerdere relevante parameters in de kalibratie betrokken en is nagegaan in hoeverre verandering van de waarde van deze parameters leidde tot betere modelresultaten. Na de herkalibratie werden de nieuwe modelresultaten geverifieerd met meetgegevens uit een onafhankelijke dataset voor 1995. Per deelmodel zijn vervolgens conclusies getrokken ten aanzien van de nieuwe parameterwaarden. Hierbij moest in het oog worden gehouden dat de kalibratie heeft plaatsgevonden op meetdata die slechts de periode 30 mei tot 8 december beslaan, waardoor de zomer/najaarsperiode een zwaarder stempel drukt dan de winter/voorjaarsperiode.

Het transportmodel voor opgeloste stoffen

Met handmatige kalibratie zijn dispersiecoëfficiënten verkregen die de in 1995 gemeten chloride-concentraties beter reproduceren dan de oude dispersiecoëfficiënten. In tabel I zijn de oude en nieuwe parameterwaarden weergegeven.

Tabel I. De oude en nieuwe waarden van de dispersiecoëfficiënten.

Segment (van)	Segment (naar)	Nieuwe waarde	Oude waarde
in	1	0	0
1	2	100	50
2	3	100	50
3	4	200	65
4	5	250	133
5	6	200	202
6	7	200	199
7	8	200	134
8	9	150	132
9	10	150	162
10	11	200	195
11	12	300	209
12	13	350	168
13	14	400	329
14	uit	0	0

Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding

De uit de automatische kalibratie met PARAMOD voortkomende instellingen van het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding reproduceren de in 1995 gemeten pH's, zuurstof-concentraties en nitraat-concentraties vergelijkbaar goed als

de oude instellingen, maar met name de gemeten ammonium-concentraties worden beter gereproduceerd. Deze (lichte) verbetering van de voorspelling van genoemde concentraties was echter gebaseerd op waarden voor de nitrificatie- en denitrificatie-snelheden die een nitraatbalans opleveren die sterk afwijkt van die verkregen met de oude waarden. Nader onderzoek zal moeten uitwijzen of de nieuw gevonden waarden realistisch zijn. In tabel II zijn de oude en nieuwe waarden weergegeven.

Tabel II. De oude en nieuwe parameterwaarden voor het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding.

	Nieuwe waarde	Oude waarde
KLREAR	1.236	1.074
RCBODC	0.154	0.163
RCOON%	0.092	0.031
RCNit	0.356	0.171
RCDenSed	0.016	0.055
RCDenWat	0.289	0.027
Curvat	3.246	2.180

Het fytoplanktonmodel

Met de oude instellingen reproduceerde het model de meetgegevens voor 1995 redelijk tot goed. Deze instellingen werden dan ook niet veranderd. Aanpassing van de zwevend slibbalans aan de huidige situatie zal waarschijnlijk tot nog betere resultaten leiden.

Het model voor de fosforhuishouding

Aanpassingen van de initiële fosfaatgehalten in het sediment bleek tot een aanzienlijk verbetering van modelresultaten te leiden. Aanpassing van de zwevend slibbalans aan de huidige situatie zal waarschijnlijk tot een nog verdere verbetering leiden. In tabel III zijn de oude en nieuwe waarden weergegeven.

Tabel III. De oude en nieuwe beginwaarden voor het fosfaatgehalte in het sediment.

Segment	Nieuwe waarde	Oude waarde
1	4.4520E+08	6.581E+08
2	4.2244E+08	7.036E+08
3	6.8782E+08	1.399E+09
4	2.4284E+08	5.277E+08
5	5.4079E+08	1.236E+09
6	5.2392E+08	1.324E+09
7	3.0153E+08	7.943E+08
8	5.3570E+08	1.358E+09
9	4.2354E+08	1.043E+09
10	3.1285E+08	7.625E+09
11	6.5874E+08	1.518E+09
12	5.2080E+08	1.060E+09
13	7.8942E+08	1.296E+09
14	9.3813E+08	1.337E+09
15	2.8718E+09	2.852E+09

Segment	Nieuwe waarde	Oude waarde
16	2.3171E+09	2.932E+09
17	2.2991E+09	2.563E+09
18	7.0092E+08	4.015E+09
19	6.1221E+08	6.399E+09
20	1.4758E+09	1.654E+09
21	1.0668E+09	1.198E+09

Daarnaast werden de in de oude instellingen verwisselde drempelwaarden voor zuurstof (FeTrshO₂) en nitraat (FeTrshNO₃) gecorrigeerd. In tabel IV is deze correctie weergegeven.

Tabel IV. De gecorrigeerde parameterwaarden voor het model voor de fosforhuishouding.

	Nieuwe waarde	Oude waarde
FeTrshO ₂	3.0	1.6
FeTrshNO ₃	1.6	3.0

Het model voor het gedrag van de zware metalen

Uit analyse van de schijnbare partiticoëfficiënten bleek dat er in het bovenstroomse deel van het estuarium nog steeds sprake is van sulfidische omstandigheden. Het was niet nodig om de Gibbs-energieën voor metaal-adsorptie te veranderen. Wel bleek het noodzakelijk om de begingehaltes in het sediment aan te passen aan de huidige situatie. Voor alle zware metalen leidde dit tot een verbetering in de beschrijving van de particulaire metaal-gehalten. Het model berekent in de winter echter duidelijk te lage opgeloste concentraties. De meest waarschijnlijke verklaring hiervoor is het feit dat invoer van zink, koper en cadmium aan de bovenrand in sulfide-vorm aan het model worden aangeboden, terwijl dit in de huidige situatie (met hogere bovenstroomse zuurstofconcentraties, vooral in de winter) niet meer volledig opgaat. Verder kunnen door slibverwijdering oudere, sulfidehoudende, sedimentlagen zijn blootgesteld aan een oxiderend milieu, waardoor metaalsulfiden in oplossing gaan. In tabellen V en VI zijn de oude en nieuwe begingehaltes weergegeven.

Tabel V. De oude en nieuwe beginwaarden voor het cadmium- en kopergehalte in het sediment.

Segment	Cadmium		Koper	
	Nieuwe waarde	Oude waarde	Nieuwe waarde	Oude waarde
1	6.495E+05	1.418E+06	1.134E+07	2.156E+07
2	5.842E+05	1.431E+06	1.037E+07	2.132E+07
3	9.084E+05	3.326E+06	1.722E+07	4.182E+07
4	3.214E+05	1.381E+06	6.477E+06	1.554E+07
5	7.481E+05	3.147E+06	1.591E+07	3.301E+07
6	7.851E+05	3.274E+06	1.675E+07	3.474E+07
7	4.828E+05	1.981E+06	1.036E+07	2.125E+07
8	9.317E+05	3.497E+06	2.014E+07	3.829E+07
9	7.909E+05	2.760E+06	1.737E+07	3.142E+07

Segment	Cadmium		Koper	
	Nieuwe waarde	Oude waarde	Nieuwe waarde	Oude waarde
10	6.085E+05	2.080E+06	1.374E+07	2.478E+07
11	1.327E+06	4.374E+06	3.059E+07	5.451E+07
12	1.017E+06	3.081E+06	2.397E+07	4.032E+07
13	1.443E+06	3.572E+06	3.507E+07	5.094E+07
14	1.538E+06	3.450E+06	3.867E+07	5.388E+07
15	2.280E+06	3.896E+06	6.774E+07	9.885E+07
16	4.679E+06	9.190E+06	1.102E+08	1.475E+08
17	7.784E+06	1.011E+07	2.165E+08	1.669E+08
18	6.398E+06	1.065E+06	3.043E+08	3.500E+07
19	4.990E+06	5.434E+05	2.952E+08	2.598E+07
20	6.408E+06	4.021E+06	2.550E+08	8.303E+07
21	5.083E+06	3.155E+06	1.965E+08	6.405E+07

Tabel VI. De oude en nieuwe beginwaarden voor het zink- en chroomgehalte in het sediment.

Segment	Zink		Chroom	
	Nieuwe waarde	Oude waarde	Nieuwe waarde	Oude waarde
1	6.045E+07	9.561E+07	5.226E+07	6.804E+07
2	5.360E+07	9.392E+07	5.426E+07	7.159E+07
3	8.264E+07	1.863E+08	9.948E+07	1.633E+08
4	2.973E+07	6.875E+07	3.868E+07	6.145E+07
5	7.006E+07	1.506E+08	9.529E+07	1.388E+08
6	7.502E+07	1.652E+08	1.083E+08	1.506E+08
7	4.633E+07	1.032E+08	6.946E+07	9.312E+07
8	9.014E+07	1.954E+08	1.417E+08	1.712E+08
9	7.781E+07	1.688E+08	1.312E+08	1.432E+08
10	6.132E+07	1.388E+08	1.128E+08	1.154E+08
11	1.364E+08	3.195E+08	2.745E+08	2.614E+08
12	1.066E+08	2.481E+08	2.310E+08	2.036E+08
13	1.548E+08	3.397E+08	3.633E+08	2.861E+08
14	1.657E+08	3.805E+08	4.503E+08	3.426E+08
15	2.541E+08	8.516E+08	1.385E+09	1.021E+09
16	4.964E+08	1.127E+09	1.338E+09	9.444E+08
17	1.391E+09	1.315E+09	1.394E+09	9.297E+08
18	2.585E+09	3.654E+08	2.086E+08	2.234E+08
19	2.485E+09	2.961E+08	1.393E+08	1.164E+08
20	2.030E+09	7.018E+08	6.438E+08	4.385E+08
21	1.572E+09	5.421E+08	4.852E+08	3.267E+08

Een belangrijke conclusie die aan het eind van deze studie kon worden getrokken is dat niet alle relevante parameters van het waterkwaliteitsmodel in het BOS-LIFE modelsysteem voor het Schelde-estuarium kunnen worden gekalibreerd met behulp van de module PARAMOD. Zo kunnen dispersiecoëfficiënten, Gibbsenergieën voor adsorptie en sulfide-oxidatiesnelheden niet met PARAMOD worden gekalibreerd. Om de uitvoering van toekomstige kalibraties te stroomlijnen verdient het aanbeveling om een procedure op te stellen waarin duidelijk staat be-

schreven welke parameters met PARAMOD geautomatiseerd kunnen worden gekalibreerd en welke parameters handmatig dienen te worden gekalibreerd. Deze procedure-beschrijving zou moeten ingaan op het belang van de gekozen kostenfunctie bij kalibraties met PARAMOD en suggesties moeten bevatten met betrekking tot de voor de kalibratie meest relevante stoffen en parameters. De procedure-beschrijving zou ook moeten ingaan op de kalibratie van het gedrag van de zware metalen.

Een andere conclusie was dat gebruik van het model buiten de gebruikersschil van het BOS-LIFE modelsysteem om, voor bijvoorbeeld kalibratie-doeleinden, voor derden moeilijk is omdat de directory-structuur van het model zeer ondoorzichtig is. *Documentatie met de benodigde detail-informatie ontbreekt. Het verdient daarom aanbeveling om voor kalibratie-doeleinden een 'uitgeklede' versie van het model-instrumentarium te maken die los staat van de gebruikersschil en om een bijbehorende documentatie te schrijven met informatie op detail-niveau m.b.t. invoer en uitvoer.*

Inhoudsopgave

	pagina
Samenvatting	3
1. Inleiding	11
2. Het kalibratieplan	13
2.1 Algemeen	13
2.2 Uitgangspunten bij de kalibratie	14
2.3 Het transportmodel voor opgeloste stoffen	17
2.4 Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding	18
2.5 Het fytoplanktonmodel	21
2.6 Het model voor de fosforhuishouding	21
2.7 Het model voor het gedrag van de zware metalen	23
2.8 Validatie van het model	24
3. De kalibratie	25
3.1 Het transportmodel voor opgeloste stoffen	25
3.2 Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding	30
3.3 Het fytoplanktonmodel	40
3.4 Het model voor de fosforhuishouding	43
3.5 Het model voor het gedrag van de zware metalen	51
3.6 Overzicht van aanpassingen aan de modelinvoer	66
4. Validatie van het model	69
4.1 Het transportmodel voor opgeloste stoffen	69
4.2 Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding	71
4.3 Het fytoplanktonmodel	75
4.4 Het model voor de fosforhuishouding	77
4.5 Het model voor het gedrag van de zware metalen	79
5. Conclusies en aanbevelingen	89
5.1 Conclusies	89
5.1.1 Conclusies m.b.t. de mogelijkheden van autokalibratie en gebruik door derden	89
5.1.2 Conclusies m.b.t. de kalibratie en validatie op meetdata uit 1995	90
5.2 Aanbevelingen	91
6. Literatuur	93
7. Verantwoording	95
Bijlage 1: invoer file O2N2	97
Bijlage 2: invoer file PO4	99

1. Inleiding

Dit rapport is de verslaglegging van de herkalibratie en validatie van het waterkwaliteitsmodel in het BOS-LIFE modelsysteem voor het Schelde-estuarium die TNO-MEP heeft uitgevoerd in opdracht van het RIKZ te Middelburg. De projectleiding aan TNO-zijde was in handen van D.J. Bakker, de begeleidingsgroep vanuit het RIKZ bestond uit A.M.B.M. Holland, F.O.B. Lefèvre en G.T.M. van Eck.

De herkalibratie werd noodzakelijk geacht omdat het waterkwaliteitsmodel in het BOS-LIFE modelsysteem eerder is afgeregeld (gekalibreerd) op emissie- en immissie-data voor het jaar 1987 (Van Gils en Ouboter, 1995) en er sinds die tijd relatief grote verandering in de emissies en de slibbalans hebben plaatsgevonden. De kalibratie in deze studie gaat uit van emissie-data voor 1995 en van meetgegevens die afkomstig zijn van de vaartochten die in 1995 zijn uitgevoerd in het kader van 'Herhaling SAWES'. Omdat ten tijde van deze studie niet alle nieuwe emissie-data voorhanden waren is een deel van de oude emissie-data aangepast met behulp van 'update-factoren'. Het gevolg van deze gecombineerde aanpassing van emissie-data was echter dat het model DELWAQ niet meer bestuurd en gedraaid kon worden vanuit de DSS (Decision Support System)-gebruikersschil maar dat het direct vanuit het DOS-besturingssysteem moest worden benaderd. Het kalibratieplan, dat is beschreven in hoofdstuk 2, heeft als uitgangspunt dat de kalibratie wordt uitgevoerd met de automatische parameteranalyse-module PARAMOD. Ook het werken met PARAMOD gebeurt direct vanuit DOS. Aangezien DELWAQ in het BOS-LIFE modelsysteem voor het Schelde-estuarium een soort 'kapstok' is voor meerdere deelmodellen (zie paragraaf 2.1) zal de kalibratie per deelmodel worden uitgevoerd. In hoofdstuk 2 wordt beschreven welke parameters daarbij zullen worden betrokken. In hoofdstuk 3 zijn de resultaten van de kalibratie van elk deelmodel beschreven, uitgevoerd volgens het kalibratieplan van hoofdstuk 2. Hierbij wordt tevens aangegeven welke parameters daadwerkelijk kunnen worden gekalibreerd met PARAMOD en voor welke parameters dit niet opgaat. Hoe de modelresultaten met de nieuwe parameterwaarden zich verhouden tot die verkregen met de oude instellingen, staat ook in hoofdstuk 3. Instellingen die tot betere modelresultaten leiden worden daarbij meegenomen in de kalibratie van het volgende deelmodel. Aan het eind van hoofdstuk 3 zijn dan de instellingen bekend waarmee de meetdata van de 5 vaartochten van 'Herhaling SAWES' het best worden gereproduceerd. In hoofdstuk 4 worden de resultaten van het nieuw afgeregelde model vergeleken met meetgegevens uit een onafhankelijke dataset voor 1995. Het rapport wordt in hoofdstuk 5 afgesloten met een aantal conclusies en aanbevelingen.

2. Het kalibratieplan

2.1 Algemeen

In dit hoofdstuk is het plan van aanpak voor de kalibratie van het waterkwaliteitsmodel binnen het BOS-LIFE modelsysteem voor het Schelde-estuarium beschreven. Dit kalibratieplan is opgesteld in nauw overleg met de begeleidende RIKZ-projectgroep.

Uitgangspunt bij de kalibratie zijn de emissie-gegevens voor het jaar 1995 en de meetgegevens voor het jaar 1995 die zijn verzameld gedurende 6 vaartochten in het kader van 'Herhaling SAWES'. In de kalibratie worden de door het RIKZ aangeleverde waterbalans, slibbalans, randvoorwaarden en emissies voor 1995 als vaststaande gegevens beschouwd en vormen als zodanig geen deel van de parameters die gevarieerd worden in de kalibratie-procedure. Alleen wanneer bij de kalibratie blijkt dat dit uitgangspunt leidt tot zeer grote verschillen tussen berekende en gemeten concentraties, zal aandacht worden besteed aan genoemde zaken. De kalibratie heeft dan ook alleen betrekking op de parameters in de verschillende procesformuleringen in het waterkwaliteitsmodel, waarbij verder wordt aangenomen dat de procesbeschrijvingen zelf het systeem van het Schelde estuarium correct beschrijven.

Met betrekking tot de kalibratie kan binnen het waterkwaliteitsmodel onderscheid worden gemaakt naar verschillende deelmodellen met elk hun eigen procesformuleringen en bijbehorende parameters. Deze deelmodellen zijn:

- Het transportmodel voor opgeloste stoffen.
- Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding.
- Het fytoplanktonmodel.
- Het model voor de fosforhuishouding.
- Het model voor het gedrag van de zware metalen.

De deelmodellen worden in het BOS-LIFE modelsysteem voor het Schelde-estuarium aangestuurd vanuit het model DELWAQ. Aangezien de resultaten van een aantal van deze deelmodellen van invloed zijn op de resultaten van andere, is ook de volgorde waarin de deelmodellen worden gekalibreerd van belang. Bovenstaande volgorde zal daarom in de kalibratie worden aangehouden. Het transportmodel voor opgeloste stoffen is van invloed op de opgeloste stoffen in alle andere modellen en wordt dus als eerste gekalibreerd. De stikstofhuishouding en fytoplankton zijn door hun invloed op de pH en zuurstofhuishouding van invloed op de fosforhuishouding en het gedrag van de zware metalen. Hoewel het stikstof-, fosfor- en fytoplanktonmodel met elkaar de macrochemie, waaronder de zuurstofhuishouding, bepalen, worden ze na elkaar gekalibreerd en niet als geheel of via iteraties. Het model voor het gedrag van de zware metalen heeft geen invloed op de andere modellen. In de kalibratie-procedure zal telkens wanneer een deelmodel is gekalibreerd, verder worden gewerkt met de beste parameter-setting uit de kalibratie van dit deelmodel.

In de paragrafen 2.3 t/m 2.8 worden de verschillende deelmodellen ieder apart besproken met betrekking tot hun kalibratie.

2.2 Uitgangspunten bij de kalibratie

Kalibratie van een model is het op een zodanige wijze bijstellen van parameterwaarden dat de modeluitkomsten de gemeten waarden zo dicht mogelijk benaderen. Uitgangspunt is daarbij dat de in het model opgenomen procesformuleringen correct zijn en dat de onzekerheid in de modeluitkomsten zuiver het gevolg is van onzekerheden in één of meer parameterwaarden. Na het bijregelen van de parameterwaarden moet het verschil tussen berekende en gemeten waarde (het residu) dus zo klein mogelijk zijn. In het geval van een waterkwaliteitsmodel betreft dit de concentraties van de gemodelleerde stoffen. Omdat het moeilijk en zeer arbeidsintensief is om een model met veel parameters, zoals het waterkwaliteitsmodel voor het Schelde-estuarium, handmatig te kalibreren, zijn hiervoor geautomatiseerde methoden ontwikkeld. De kalibratie van het waterkwaliteitsmodel wordt dan ook uitgevoerd met de parameter-analyse module PARAMOD, welke module gebaseerd is op de bij het waterkwaliteitsmodel DELWAQ4.0 behorende module DELWAQ-PAM (ten Brummelhuis en Ouboter, 1995). Voor een uitgebreide beschrijving van de in DELWAQ-PAM gebruikte techniek(en) wordt verwezen naar Ten Brummelhuis en Ouboter (1995). Hier zal worden volstaan met een korte karakterisering van de toegepaste kalibratietechniek en de uitgangspunten bij de kalibratie van het waterkwaliteitsmodel.

PARAMOD kiest op random wijze de waarden van de door de gebruiker geselecteerde parameters uit de vooraf door de gebruiker opgegeven parameter-ruimten (onder- en bovengrenzen). Met deze parameterwaarden berekent het vervolgens de concentraties van de door de gebruiker gekozen 'toets'-stoffen. Op basis van de verschillen tussen de aldus berekende concentraties en de gemeten concentraties (de residuen) berekent PARAMOD een zogenaamde Goodness of Fit (GoF) waarde. Deze GoF-waarde wordt per geselecteerd toets-stof bepaald en op basis van een door de gebruiker gekozen weegtechniek kan een GoF-waarde voor het beschouwde systeem worden berekend. PARAMOD herhaalt deze procedure een door de gebruiker op te geven aantal keren en bewaart de gekozen parametercombinaties en bijbehorende GoFs in de zogenaamde 'vaas'. Het aantal in de vaas te bewaren combinaties is door de gebruiker op te geven evenals het totaal aantal runs dat PARAMOD moet uitvoeren. De eerste runs zullen daarbij allemaal in de vaas terecht komen maar op een gegeven moment, wanneer de vaas vol is en het aantal runs nog niet compleet is, zullen parametercombinaties alleen in de vaas worden toegelaten als de GoF-waarde (gebaseerd op het residu) lager is dan de hoogste aanwezige. Op deze manier zal de gemiddelde GoF-waarde van de vaas steeds afnemen totdat ofwel het totaal aantal runs compleet is ofwel er geen betere parametercombinaties worden gevonden met de random-keuze procedure.

Omdat zowel meetgegevens als berekende concentraties een verdeling in ruimte en tijd kennen, kent ook het concentratie-residu een dergelijke verdeling. Om de verdeling in de ruimte op elkaar af te stemmen worden de gemeten concentraties 'verzeild', d.w.z. de locatie van monsternamen wordt gecorrigeerd op basis van gemiddelde getijbeweging. Om de verdeling in de tijd op elkaar af te stemmen definieert de gebruiker van PARAMOD een aantal 'time-windows' waarover zowel de gemeten als de berekende concentraties worden gemiddeld. Er is dus een aantal door de gebruiker te maken keuzen die hieronder kort zullen worden beschreven.

Stoffen en parameters

- Keuze van stoffen waarvan de GoF wordt berekend.
- Keuze van parameters die worden gevarieerd.
- Keuze van onder- en bovengrens waartussen de waarden van de gekozen parameters worden gevarieerd.

Bovenstaande keuzen verschillen per deelmodel dat wordt gekalibreerd en worden in de desbetreffende volgende paragrafen besproken.

Tijd- en ruimtemiddeling

- De coördinaten van de meetlocatie.
- Keuze van het aantal 'time-windows' waar de gemeten en berekende concentraties worden vergeleken.
- Keuze van de lengte van de 'time-window' waarover de gemeten en berekende concentraties worden gemiddeld.

Bovenstaande keuzen worden bepaald door de plaats en frequentie van bemonsteren en van de lengte van de simulatieperiode. In deze studie is de simulatieperiode 1 jaar, de lengte van de 'time-window' 10 dagen (1 decade). Het aantal 'time-windows' is daarmee 36. In principe zijn genoemde keuzen stofafhankelijk maar omdat de meetgegevens voor alle stoffen op dezelfde plaats en tijd zijn verzameld, worden voor alle stoffen gelijke waarden gebruikt.

Bepaling GoF en zijn gewicht

Naast het concentratie-residu wordt de GoF bepaald door een vijftal factoren die het gewicht bepalen waarmee een stof bijdraagt aan de totale GoF van het gedefinieerde systeem. Dit zijn:

- De macht waarmee het absolute verschil tussen de over een 'time-window' gemiddelde gemeten en berekende concentratie wordt verheven.
- De weegfactor waarmee de bijdrage van een stof aan de GoF per 'time-window' wordt bepaald.
- De minimale absolute grootte van het concentratie-residu waarbij dit nog bijdraagt aan de GoF.
- De minimale relatieve grootte van het concentratie-residu waarbij dit nog bijdraagt aan de GoF.

- Een schalingsfactor waarmee de weegfactor kan worden aangepast.

Bovenstaande factoren zullen in deze studie in principe een vooraf gekozen vaste waarde krijgen maar kunnen, als de resultaten van de kalibratie daartoe aanleiding geven, gedurende de kalibratie worden aangepast. De volgende waarden worden gebruikt:

Macht	= 1	(grote en kleine residuen dragen proportioneel bij aan GoF)
Weegfactor	= 1	(alle stoffen dragen in principe gelijk bij aan de GoF)
Absolute grens	= 0	(alle residuen dragen bij aan GoF)
Relatieve grens	= 0	(alle residuen dragen bij aan GoF)
Schalingsfactor	= NOSCALE	(grote en kleine residuen dragen proportioneel bij aan GoF onafhankelijk van bandbreedte of variatie in meetdata)

Inhoud en verversen van vaas

Voor het aantal parametercombinaties dat in de vaas wordt bewaard en het aantal runs worden de volgende vuistregels gebruikt:

Aantal in vaas = 5 maal aantal parameters
 Aantal runs = 10 maal aantal combinaties in vaas

Voor de wijze waarop de parametercombinaties in vaas worden verversd wordt de methode van Price gekozen (Ten Brummelhuis en Ouboter, 1995).

Initialisatie

Omdat het vooral voor fosfaat en zware metalen lang kan duren voordat de gehalten in het sediment in evenwicht zijn met de belastingen op en concentraties in het water, is het belangrijk om de initiële gehalten in het sediment goed te kiezen. Hiertoe zal voorafgaand aan de kalibratie een run van 10 jaar met het waterkwaliteitsmodel worden gedaan waarbij de emissies van het jaar 1995 cyclisch worden herhaald. Deze evenwichtgehalten worden vergeleken met de waarden verkregen uit de kalibratie op meetdata uit 1987, waarna de initiële gehalten zullen worden bepaald.

Analyse van parametercombinaties

Analyse van de gevonden parametersets zal in eerste instantie gebeuren op basis van het voorkomen van 'clusters' van parameterwaarden en van minima en maxima in de parameterwaarden. Vervolgens zullen de resultaten van modelberekeningen met 1 of meer gevonden parametersets worden beoordeeld aan de hand van langsprofielen (de concentratie uitgezet tegen de afstand ten opzichte van de bovenstroomse rand) voor geselecteerde tijdstippen (de tijdstippen vlakbij die van de concentratie metingen) en van concentratie-versus-tijd grafieken voor geselecteerde segmenten van het estuarium. De gevonden parametersets zullen echter ook

worden geanalyseerd aan de hand van de bijbehorende fluxen. Want hoewel een set goed gereproduceerde (berekende) concentraties een goed gekozen parametercombinatie suggereert, hoeft dat niet altijd zo te zijn. Een concentratie kan namelijk het gevolg zijn van meerdere combinaties van fluxen. Een aanvoerflux van een afbreekbare stof via bovenstroomse aanvoer kan bijvoorbeeld worden gecompenseerd door verschillende combinaties van omzettingsfluxen en benedenstroomse afvoerfluxen. De resulterende concentratie is dan gelijk maar de bijdragen van de verschillende fluxen kan heel verschillend zijn. Dit betekent dat de parametercombinaties in de vaas na afloop goed geanalyseerd zullen worden op de bijdragen van de verschillende fluxen die tot de berekende concentraties hebben geleid.

Tenslotte zullen bij de analyse ook de in eerdere kalibraties gevonden parametercombinaties worden betrokken. Verschillen tussen de nieuwe en oude sets kunnen daarbij een indicatie zijn van veranderingen in het systeem Schelde-estuarium. Waar mogelijk wordt daarop ingegaan.

2.3 Het transportmodel voor opgeloste stoffen

Het transportmodel voor opgeloste stoffen bevat de processen advectie en dispersie. Advectie wordt daarbij bepaald door de waterbalans, welke als vaststaande randvoorwaarde wordt beschouwd in deze kalibratie-studie. Dispersie van opgeloste stoffen wordt (mede)bepaald door de dispersiecoëfficiënt, waarvan de grootte tijd- en plaatsafhankelijk is. Aangezien de zoutindringing in het estuarium wordt berekend met de dispersiecoëfficiënt en chloride een conservatieve stof is, kan de dispersiecoëfficiënt in het model worden gekalibreerd op de gemeten chlorideconcentraties. Hierbij moet echter wel worden aangetekend dat een aldus afgeleide dispersiecoëfficiënt eigenlijk een resultante is van niet alleen moleculaire en turbulente diffusie maar ook van onvolkomenheden in bijvoorbeeld de schematisering van het estuarium. Omdat de dispersiecoëfficiënt afhankelijk is van onder andere de stroomsnelheid, is de grootte van de parameter plaatsafhankelijk. Voor ieder segment in het estuarium (1 t/m 14) moet daarom een waarde van de dispersiecoëfficiënt worden berekend. In de kustzone zijn de advectieve transporten berekend uit opgelegde chlorideconcentraties en is de veronderstelde dispersiecoëfficiënt nul (Van Gils en Ouboter, 1995).

In een evenwichtstoestand kan men de dispersiecoëfficiënt als functie van plaats berekenen en hoewel de dispersiecoëfficiënt in principe ook tijdsafhankelijk is, wordt er in het model gewerkt met alleen een plaatsafhankelijkheid. Uit onderzoek is gebleken dat de gemeten chlorideconcentraties goed te simuleren zijn met een combinatie van getijgemiddelde waterbeweging en een aldus berekende dispersiecoëfficiënt (WL, 1988). Omdat dispersie onafhankelijk is van de overige processen, zal de kalibratie van de dispersiecoëfficiënten op de gemeten chlorideconcentratie als eerste worden uitgevoerd. Hierbij zullen alle andere parameters constant worden gehouden.

2.4 Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding

De processen die in het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding zijn opgenomen zijn:

- Reaeratie van zuurstof (O_2).
- Reaeratie van koolzuurgas (CO_2).
- Afbraak van organisch koolstof.
- Afbraak van organisch stikstof.
- Nitrificatie.
- Denitrificatie in de waterbodem.
- Denitrificatie in de waterkolom.

Voor de beschrijving van deze processen wordt verwezen naar de beschrijving van het waterkwaliteitsmodel in Van Gils en Ouboter (1995). Hier zal alleen worden ingegaan op de in de verschillende processen voorkomende parameters en welke daarvan in de kalibratie-procedure worden gebruikt.

Reaeratie van zuurstof en koolzuurgas

De enige parameter in de procesformuleringen voor reaeratie van zuurstof en koolzuurgas die als invoer kan worden opgegeven, is de transportcoëfficiënt ' K_1 ' (KLRear in DELWAQ).

Deze transportcoëfficiënt is afhankelijk van zowel de windsnelheid als de stroomsnelheid van het water en varieert bij de in het Schelde estuarium heersende omstandigheden globaal van 0.9 tot 2.0 m.dag^{-1} (Van Gils en Ouboter, 1995). Deze onder- en bovengrens zullen ook in de kalibratie-procedure worden aangehouden.

Afbraak van organisch koolstof

De afbraak van organisch koolstof wordt experimenteel bepaald door het zuurstofverbruik te meten in een watermonster en wordt BOD (Biological Oxygen Demand) genoemd. BOD wordt uitgedrukt in $\text{mg } O_2 \text{ l}^{-1}$. BOD is dus eigenlijk een 'lumped' parameter die staat voor de afbraak van een groot aantal verschillende koolstofhoudende verbindingen. De in het model opgenomen procesformulering bevat vier invoerparameters, namelijk:

- De afbraaksnelheid van BOD: ' RC_{BOD} '.
- De constante ' a ' in de temperatuurfunctie $f(T)$.
- De waarde van de zuurstoffunctie $g_B(O_2)$ in zuurstofloze toestand: ' F_{BOD} '.
- De krommingsfactor voor de zuurstoffunctie $g_B(O_2)$: ' G_{BOD} '.

In de hier voorgestelde kalibratie-procedure worden de temperatuurfunctie $f(T)$ en de zuurstoffunctie $g_B(O_2)$ als vaststaande parameters beschouwd en worden de bijbehorende parameters niet meegenomen in de kalibratie en houden de waarden die bij de eerdere automatische kalibratie van het model als beste naar voren kwamen (Boderie en Ouboter, 1993). Daarmee blijft de afbraaksnelheid ' RC_{BOD} ' ($RCBODC$ in DELWAQ) over als enige te variëren parameter. Analoot aan de genoemde eerdere automatische kalibratie, zal de waarde van ' RC_{BOD} ' hier worden

gevarieerd van 0.05 tot 0.2 dag⁻¹. In tabel 1 staan de te gebruiken parameterwaarden samengevat.

Afbraak van organisch stikstof

De afbraak van organisch stikstof wordt experimenteel bepaald door het zuurstofverbruik (BODN, Biological Oxygen Demand Nitrogen) specifiek voor organisch stikstof te meten. Het is in het model op gelijksoortige wijze beschreven als de afbraak van organisch koolstof. Ook hierbij is er sprake van vier invoerparameters waarvan alleen de afbraaksnelheid 'RC_{ODN}' (RCOON% in DELWAQ) zal worden gevarieerd en waarbij de zuurstof- en temperatuurfuncties als vaste gegevens worden beschouwd. Analoot aan de genoemde eerdere automatische kalibratie, zal de waarde van 'RC_{ODN}' hier worden gevarieerd van 0.02 tot 0.1 dag⁻¹. In tabel 1 staan de te gebruiken parameterwaarden samengevat.

Nitrificatie

In het model is de nitrificatie (de omzetting van ammonium (NH₄) naar nitraat (NO₃)) beschreven zonder de tussenstap waarbij eerst nitriet (NO₂) wordt gevormd. De procesformulering is net als bij de afbraak van organisch koolstof en stikstof weer opgebouwd uit een eerste orde reactie met een temperatuur- en zuurstoffunctie. Er zijn dan ook weer vier invoerparameters, namelijk de nitrificatiesnelheid 'RC_{NIT}' en de al eerder genoemde parameters voor de temperatuur- en zuurstoffuncties. Alleen de waarde van 'RC_{NIT}' (RCNIT in DELWAQ) zal in de kalibratie-procedure worden gevarieerd (van 0.05 tot 0.4 dag⁻¹), de overige parameterwaarden worden contant gehouden. In tabel 1 staan de te gebruiken parameterwaarden samengevat.

Denitrificatie in waterbodem

Denitrificatie (de omzetting van nitraat (NO₃) naar stikstofgas (N₂)) treedt op onder zuurstofloze omstandigheden zowel in water als in de waterbodem. De procesformulering voor denitrificatie in de waterbodem bevat weer vier invoerparameters waarvan alleen de denitrificatiesnelheid 'RC_{BDEN}' (RCDenSed in DELWAQ) wordt gevarieerd in de kalibratie. De overige parameters, die bij de reeds eerder genoemde zuurstof- en temperatuurfuncties horen, worden weer als vast gegeven beschouwd. In tabel 1 staan de te gebruiken parameterwaarden samengevat.

Tabel 1. Parameterwaarden van de parameters in het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding zoals te gebruiken in de kalibratie.

Proces	Parameter	Vaste waarde	Ondergrens	Bovengrens	Eenheid
Reaeratie O ₂ /CO ₂	K _i		0.9	2.0	m.dag ⁻¹
Afbraak organisch koolstof	RC _{BOD}		0.05	0.2	dag ⁻¹
	a _{BOD}	1.07			-
	F _{BOD}	0.893			-
	G _{BOD}	0.0			-
Afbraak organisch stikstof	RC _{OO_N}		0.02	0.1	dag ⁻¹
	a _{OO_N}	1.07			-
	F _{OO_N}	0.231			-
	G _{OO_N}	0.0			-
Nitrificatie	RC _{NIT}		0.05	0.4	dag ⁻¹
	a _{NIT}	1.1			-
	F _{NIT}	0.21			-
	G _{NIT}	-0.865			-
Denitrificatie waterbodem	RC _{BDEN}		0.0	0.1	dag ⁻¹
	a _{BDEN}	1.0			-
	F _{BDEN}	1.0			-
	G _{BDEN}	1.0			-
Denitrificatie waterkolom	RC _{WDEN}		0.0	0.3	dag ⁻¹
	a _{WDEN}	1.07			-
	crox _{de}	3.0			mg O ₂ ·l ⁻¹
	kf		1.0	4.6	-

Denitrificatie in de waterkolom

Omdat in de bovenloop van het Schelde-estuarium, vooral in de zomer, zuurstofloze of zuurstofarme omstandigheden voorkomen, kan er in dat deel van het estuarium ook in de waterkolom denitrificatie optreden. Dit is gebaseerd op de hypothese dat in een waterkolom met veel zwevend slib (troebelheidsmaximum) ook op de microschaal van het zwevende slib bij lagere zuurstofgehalten in het water denitrificatie optreedt. Voor denitrificatie in de waterkolom is daarom een kritische zuurstofconcentratie 'crox_{de}' in de procesformulering opgenomen. Daarnaast zijn de denitrificatiesnelheid 'RC_{WDEN}', de constante 'a' in de standaard temperatuurfunctie en een krommingsfactor 'kf' in de zuurstoffunctie invoerparameters. Hiermee is de zuurstoffunctie in de procesformulering voor denitrificatie iets anders van vorm dan in de eerder genoemde procesformuleringen. Er wordt in het model van uitgegaan dat er denitrificatie optreedt als de zuurstofconcentratie onder de kritische zuurstofconcentratie 'crox_{de}' komt en dat het verloop van de functie tussen een zuurstofconcentratie van 0 en de kritische zuurstofconcentratie bepaald wordt door krommingsfactor 'kf' die een waarde heeft tussen 1 en 4.6. In de kalibratie

zullen alleen 'RC_{WDEN}' (RCDenWat in DELWAQ) en 'kf' (Curvat in DELWAQ) worden gevarieerd. In tabel 1 zijn de te gebruiken parameterwaarden samengevat.

Aangezien alle hiervoor genoemde processen in het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding gelijktijdig spelen, zal ook de kalibratie van de bijbehorende invoerparameters tegelijkertijd plaatsvinden. Door zijn invloed op het systeem zal het fytoplanktonmodel wel aangezet worden tijdens de kalibratie, maar de parameters hiervan worden niet in de kalibratie betrokken. Kalibratie van deze in tabel 1 opgenomen parameters zal worden gedaan op de gemeten concentraties van nitraat (NO₃⁻), ammonium (NH₄⁺), zuurstof (O₂) en op de gemeten zuurgraad (pH). Kalibratie op nitriet-concentraties is niet mogelijk omdat nitriet geen uitvoerparameter van DELWAQ is.

2.5 Het fytoplanktonmodel

Het fytoplanktonmodel in het waterkwaliteitsmodel is gebaseerd op het model DYNAMO dat is ontwikkeld door het Waterloopkundig Laboratorium. Het beschrijft de productie en sterfte van diatomeeën en overige algen en de mineralisatie van het bij de sterfte van de algen ontstane detritus. Het model vraagt om relatief veel invoerparameters die betrekking hebben op onder andere het lichtklimaat, nutriënten-limitatie en respiratie. Het model heeft primair invloed op de zuurstofhuishouding en een secundair effect op de stikstofhuishouding en de pH (Van Gils en Ouboter, 1995).

Omdat de in deze studie uit te voeren kalibratie niet ten doel heeft het fytoplanktonmodel te kalibreren maar het waterkwaliteitsmodel als geheel, is besloten om de (vele) parameters van het fytoplanktonmodel niet in de kalibratie te betrekken. Alleen wanneer blijkt dat de berekende chlorofyl-gehalten sterk afwijken van de gemeten waarden zal geprobeerd worden om middels aanpassing van de achtergrondextinctie en/of de parameters die de stikstof-limitatie beschrijven een beter berekeningsresultaat te bewerkstelligen.

2.6 Het model voor de fosforhuishouding

Het in het waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium opgenomen model voor de fosforhuishouding beschrijft de desorptie van orthofosfaat (PO₄³⁻, HPO₄²⁻ en H₂PO₄⁻) onder invloed van toenemende saliniteit en pH bij het stroomafwaartse transport van het zwevende slib. Verder beschrijft het de vorming van calciumfosfaat bij hoge pH en neerslag van ijzerhydroxide, waaraan de orthofosfaat hoofdzakelijk adsorbeert, op de overgang naar zuurstof- en nitraat-aanwezigheid in het systeem. Tenslotte beschrijft het model de opname en afgifte van fosfaat door algen en de uitwisseling van particulier ijzerfosfaat tussen water en bodem middels sedimentatie/resuspensie.

De parameters die in het model voor de fosforhuishouding zijn opgenomen, zijn:

- De stoichiometrische constante van OH⁻ in ijzerfosfaat.
- De Gibbsenergieën van calcium- en ijzerfosfaat.
- De adsorptiecapaciteit voor fosfaat in Fe³⁺ milieu: 'b_{Feads}'.
- De drempelwaarden voor zuurstof en nitraat waaronder een gereduceerd ijzermilieu wordt verondersteld: 'c_{O₂,cr}' en 'c_{NO₃,cr}'.
- De reductiefactor voor de adsorptiecapaciteit bij zuurstof- en/of nitraatconcentraties onder de drempelwaarde: 'Fefac'.

Omdat uit een eerdere modelstudie (Ouboter en Van Eck, 1994) bleek dat de invloed van algen op de fosfaat huishouding van de Westerschelde zeer gering was, worden de parameters die dit proces beschrijven hier niet genoemd. Zij worden ook niet betrokken in de kalibratie.

In de kalibratie-procedure zullen alleen de adsorptiecapaciteit en de reductiefactor worden gevarieerd. De overige parameters krijgen een vaste waarde zoals beschreven in Ouboter en Van Eck (1994). In tabel 2 zijn de te gebruiken parameterwaarden samengevat.

Tabel 2. *Parameterwaarden van de parameters in het model voor de fosforhuishouding zoals te gebruiken in de kalibratie.*

Procesparameter	Species	Vaste waarde	Ondergrens	Bovengrens	Eenheid
Stoichiometrische constante in ijzerfosfaat	OH ⁻	1.5			-
Gibbsenergie	PO ₄ ³⁻	0.0			-
	HPO ₄ ²⁻	-32.4535			-
	H ₂ PO ₄ ⁻	-52.9796			-
	CaP	-21.2344			-
	PartP	2.6125			-
	FeAds	0.0			-
Adsorptiecapaciteit b _{Feads}	n.v.t.		0.05	0.2	eq.m ³
Drempelwaarde Fe ²⁺ milieu	O ₂	3.0			g O ₂ .m ³
	NO ₃	1.6			g N.m ³
Reductiefactor Fefac	n.v.t.		0.5	0.75	-

De kalibratie van het fosformodel zal worden uitgevoerd met de in tabel 2 genoemde parameters op de gemeten (ortho)-fosfaatconcentraties in oplossing en fosfaatconcentraties gebonden aan zwevend slib. Om te beoordelen of het fosformodel onafhankelijk van het zuurstof- en stikstofmodel gekalibreerd mag worden, zal voorafgaand aan de kalibratie worden nagegaan in hoeverre fosforlimitatie in 1995 een rol heeft gespeeld. Alleen als er geen sprake van fosforlimitatie was, is het verantwoord om het model 'los' te kalibreren.

2.7 Het model voor het gedrag van de zware metalen

Met betrekking tot de modellering van het gedrag van zware metalen (cadmium, koper, zink en chroom) kan in het waterkwaliteitsmodel onderscheid worden gemaakt in twee deelsystemen: het chemische evenwichtsmodel en het model voor sulfide-afbraak. Het chemische evenwichtsmodel is gebaseerd op het door het Waterloopkundig Laboratorium ontwikkelde model CHARON en beschrijft de verdeling van de zware metalen over oplossing, opgeloste complexe (al dan niet organische) verbindingen en de vaste (particulaire) fase op basis van thermodynamische constanten. Omdat de meeste parameters van dit evenwichtsmodel niet zijn opgenomen in de parameter analyse module PARAMOD, zullen de bij dit model behorende parameters in principe niet worden gevarieerd in de in deze studie uit te voeren kalibratie. Een mogelijke uitzondering vormen de zogenaamde Gibbsenergieën van de zware metaal vastlegging aan de vaste fase. Voorafgaand aan de kalibratie zullen daarom de (schijnbare) K_d -waarden worden berekend uit de gemeten concentraties in oplossing en die aan zwevend slib. Als deze waarden weinig afwijken van de in de eerdere kalibratie bepaalde waarden, is het niet noodzakelijk de Gibbsenergieën te betrekken in de kalibratie.

Omdat uit onderzoek gebleken is dat in het zuurstofloze (bovenstroomse) deel van de Schelde sulfiden voorkomen van cadmium, koper en zink is er in het waterkwaliteitsmodel een model voor sulfidenafbraak van deze metalen opgenomen. De genoemde sulfiden breken af (lossen op) door oxidatie wanneer het water benedenstrooms weer zuurstofhoudend wordt. Dit proces is dus afhankelijk van de zuurstofconcentratie. Omdat het (deels microbiële) oxidatieproces bij lagere O_2 concentraties begint wanneer de temperatuur hoog is, is ook de temperatuur een bepalende factor. De bij de sulfiden-oxidatie in oplossing gekomen metalen worden vervolgens met het eerder genoemde chemisch evenwichtsmodel verdeeld over de verschillende fasen. Het zware metaal chroom vormt geen sulfiden. De in het model per (sulfidevormend) metaal te variëren parameters zijn de afbraaksnelheid ' K_s ' en drie bij een temperatuurfunctie behorende parameters, te weten de kritische zuurstof concentratie bij lage temperatuur ($3\text{ }^\circ\text{C}$) ' $O_{2,a}$ ', de kritische zuurstofconcentratie bij hoge temperatuur ($20\text{ }^\circ\text{C}$) ' $O_{2,b}$ ' en de breedte van het zuurstof traject waartussen het sulfide-oxidatie proces oploopt van 0 tot maximaal ' ΔO_2 '. In de kalibratie-procedure zal de temperatuurfunctie niet worden gevarieerd. Het is overigens de vraag in hoeverre genoemde parameters met de automatische parameteranalyse module PARAMOD kunnen worden gevarieerd.

Indien uit de K_d -analyse, die voorafgaand aan de kalibratie wordt uitgevoerd, blijkt dat sulfiden nauwelijks meer een rol spelen, kan herkalibratie van de sulfidenafbraak achterwege blijven.

In tabel 3 zijn de in het zware metalen model te variëren parameters opgenomen en is aangegeven of en hoe de waarde zal worden gevarieerd in de kalibratie-procedure als dit mogelijk blijkt te zijn met de module PARAMOD.

Tabel 3. *Parameterwaarden van de parameters in het model voor het gedrag van zware metalen zoals te gebruiken in de kalibratie.*

Proces	Parameter	Vaste waarde	Ondergrens	Bovengrens	Eenheid
Thermodynamisch evenwicht (Gibbsenergie)	CdCEC	-34.85			-
	CuCEC	-34.22			-
	ZnCEC	-33.06			-
	Cr(OH) ₃	-92.24			-
Sulfidenafbraak	K _s ,Cd		0.05	0.5	dag ⁻¹
	O _{2,a} ,Cd	7.2			mg.l ⁻¹
	O _{2,b} ,Cd	0.4			mg.l ⁻¹
	ΔO ₂ ,Cd	1.7			mg.l ⁻¹
	K _s ,Cu		0.05	0.5	dag ⁻¹
	O _{2,a} ,Cu	7.2			mg.l ⁻¹
	O _{2,b} ,Cu	0.4			mg.l ⁻¹
	ΔO ₂ ,Cu	1.7			mg.l ⁻¹
	K _s ,Zn		0.05	0.5	dag ⁻¹
	O _{2,a} ,Zn	0.4			mg.l ⁻¹
	O _{2,b} ,Zn	0.4			mg.l ⁻¹
	ΔO ₂ ,Zn	1.7			mg.l ⁻¹

Als er tot kalibratie van het thermodynamisch evenwichtsmodel m.b.v. de Gibbs-energie wordt besloten zal dit onafhankelijk en voorafgaand aan kalibratie met de parameters van het sulfide-oxidatie model gebeuren. Kalibratie van de in tabel 3 opgenomen parameters zal worden gedaan op de gemeten opgeloste en particuliere concentraties van cadmium, koper, zink en chroom.

2.8 Validatie van het model

Na kalibratie van het model op de wijze zoals beschreven in de voorgaande paragrafen, zal het model worden gevalideerd door de modelresultaten van het gekalibreerde model te vergelijken met meetdata uit een onafhankelijke gegevensset (MWTL) over dezelfde periode. Omdat validatie van een complex model zoals het waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium in strikte zin bijna niet mogelijk is, is het beter om hier te spreken van verificatie. De verificatie dient vooral om een indruk te krijgen van het 'reproducerend vermogen' van het gekalibreerde model. Indien uit de verificatie blijkt dat dit reproducerende vermogen klein is, zal de kalibratie niet opnieuw worden uitgevoerd.

3. De kalibratie

3.1 Het transportmodel voor opgeloste stoffen

Het transportmodel voor opgeloste stoffen is gekalibreerd door de dispersiecoëfficiënten in de 14 segmenten van het estuarium-gedeelte van het model zodanig te kiezen dat de berekende chloride-concentraties de gemeten waarden zo goed mogelijk benaderen. Omdat de dispersiecoëfficiënten niet met behulp van de parameteranalyse module PARAMOD gekalibreerd kunnen worden, is de kalibratie handmatig uitgevoerd. Hiervoor is de procedure zoals beschreven in Van Gils en Ouboter (1995) gevolgd. Deze procedure komt er in het kort op neer dat men, uitgaande van de veronderstelling dat de gemeten chloride-concentraties de evenwichtstoestand weergeven, de dispersiecoëfficiënt in een waterloop kan berekenen uit het debiet en de dwarsdoorsnede van de waterloop en de chloride-concentratiegradiënt tussen twee (meet)punten. Vergelijking 3.1 geeft deze relatie weer:

$$D(x) = \frac{Q(x) C(x)}{A(x) \delta C / \delta x} \quad (3.1)$$

waarin:

D = de dispersiecoëfficiënt (m²/s)

Q = het debiet (m³/s)

C = de chloride-concentratie (g/m³)

A = de dwarsdoorsnede (m²)

x = de afstand tussen 2 (meet)punten (m)

In principe is er in het Schelde-estuarium geen sprake van een evenwichtstoestand, maar de verandering in het patroon van de getij-gemiddelde chloride-concentraties is zo langzaam dat vergelijking 3.1 toch toepasbaar zou zijn (Van Gils en Ouboter, 1995). Hierbij dient te worden aangetekend dat een aldus afgeleide dispersiecoëfficiënt eigenlijk een resultante is van niet alleen moleculaire en turbulente diffusie maar ook van onvolkomenheden in bijvoorbeeld de schematisering van het estuarium.

In tabel 4 zijn de voor de berekening van de dispersiecoëfficiënt gebruikte gegevens, de oude waarden van de dispersiecoëfficiënt en de nieuw berekende waarden weergegeven. De voor oplossing van vergelijking 3.1 benodigde debieten zijn berekend uit de maandgemiddelde stroomsnelheden per segment, zoals opgeslagen in de file 'c:\life_cmt\work\velocs.dat' en de in tabel 4 genoemde dwarsdoorsneden 'A'. Voor elke meetset (vaartocht) is de stroomsnelheid gebruikt van de maand waarin werd gemeten. De getij-gemiddelde afstand tot Rupelmonde van de meetpunten is gebruikt om vast te stellen tot welk segment de meting toegedeeld moest worden. De chloride concentraties zijn betrokken uit de files p000940 in de

directories \life\vaartcht\sai000 t/m 270 en de bijbehorende verzeilde coördinaten uit \life\verzeil.wq\hhs9596. De aldus per vaartocht en per stel aan elkaar grenzende segmenten berekende dispersiecoëfficiënten zijn vervolgens gemiddeld tot jaargemiddelde waarden. Deze waarden zijn weergegeven in tabel 4. Ook het aantal berekeningen (concentratie-gradiënten) waarop het gemiddelde is gebaseerd (n) en de spreiding in de berekende waarden (range) is in de tabel weergegeven. In principe zijn de berekende dispersiecoëfficiënten berekend tussen twee direct aan elkaar grenzende segmenten, maar in het geval dat er metingen ontbraken zijn er waarden berekend tussen niet direct aan elkaar grenzende segmenten. De waarde van de dispersiecoëfficiënten over de boven- en onderrand van het geschematiseerde estuarium hebben in het model een waarde 0 (randvoorwaarde).

Tabel 4. Invoergegevens en resultaten van de berekening van de dispersiecoëfficiënt (D_{hhs}) op basis van de meetdata uit 'Herhaling SAWES'. De oude dispersiecoëfficiënten zijn gegeven in kolom D_{oud} .

Segment (van)	Segment (naar)	dx (m)	A (m ²)	D_{hhs} (m ² /s)	range (m ² /s)	n (-)	D_{oud} (m ² /s)
in	1	7950	4000				0
1	2	8125	4000	63	31 - 117	9	50
2	3	8950	5000	171	88 - 259	5	50
3	4	7350	7000	196	61 - 465	5	65
4	5	7400	11000	149		1	133
5	6	6025	14500	340	178 - 490	3	202
6	7	2975	16500	117		1	199
7	8	4650	25000	194		1	134
8	9	5500	33500	114		1	132
9	10	5600	37000	94	55 - 132	2	162
10	11	6400	42000	143	130 - 156	2	195
11	12	6550	47500	148		1	209
12	13	9150	67500	222		1	168
13	14	12700	77500	269	125 - 541	4	329
14	uit	21150	80000				0

Uit tabel 4 blijkt dat het aantal metingen (gradiënten) waaruit dispersiecoëfficiënten berekend konden worden, relatief klein is en dat de spreiding in de berekende waarden relatief groot is. Verder valt op dat de dispersiecoëfficiënt nogal varieert van segment tot segment. Vergelijking met de oude waarden laat zien dat ook de verschillen tussen de oude en de nieuwe waarden per segment nogal variëren van relatief klein tot zeer groot.

Met de nieuwe dispersiecoëfficiënten is vervolgens een nieuwe run met het waterkwaliteitsmodel uitgevoerd. De hiermee berekende chloride-concentraties zijn met behulp van het programma PLOTX visueel vergeleken met de meetdata en met de oude berekende chloride-concentraties. Uit deze vergelijking bleek dat de chloride-concentraties, verkregen met de nieuwe set dispersiecoëfficiënten, een nogal grillig verloop vertoonden door het estuarium, hetgeen verklaard kan worden uit

Uit tabel 5 blijkt dat ook de uit de WAKWAL en IHE dataset berekende waarden een grote spreiding vertonen, zowel binnen individuele segmenten als van segment tot segment.

Met de gewogen gemiddelde dispersiecoëfficiënt is vervolgens het waterkwaliteitsmodel opnieuw gerund en zijn de berekende chloride-concentraties weer vergeleken met de meetdata (in dit geval van alle drie datasets) en met de oude berekende concentraties. Uit deze vergelijking bleek dat de gemeten concentraties vooral in het bovenstroomse deel van het estuarium beter worden beschreven met de nieuwe dispersiecoëfficiënten dan met de oude, maar dat dit in het benedenstroomse deel precies andersom is. Het nieuw berekende concentratie-patroon vertoont dan ook een duidelijk knik in het traject tussen segmenten 8 en 10. Deze knik is goed terug te voeren op de relatief hoge dispersiecoëfficiënten tussen deze segmenten (zie tabel 5).

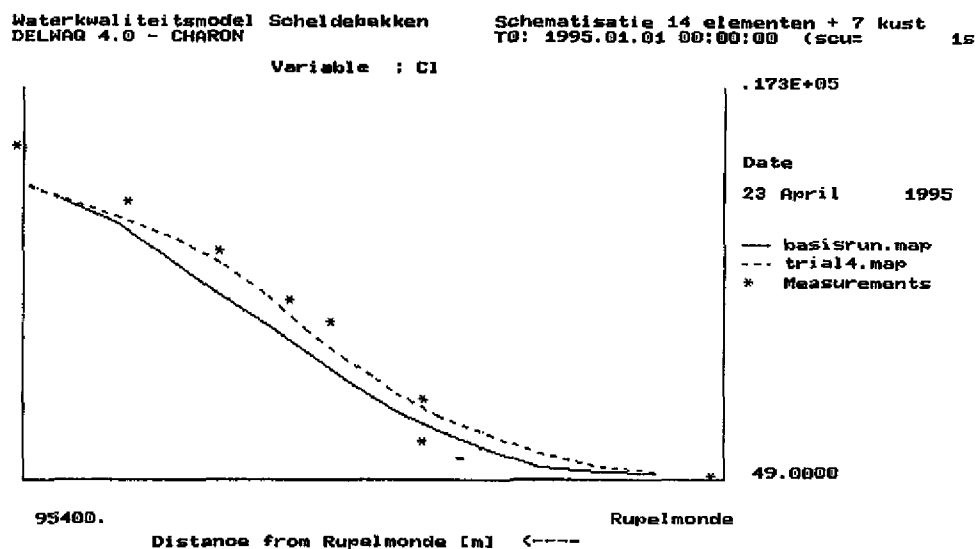
Omdat de aldus verkregen dispersiecoëfficiënten nog steeds niet leidden tot een goede overeenkomst tussen de berekende en gemeten chloride-concentraties, werd besloten om te proberen de dispersiecoëfficiënten door middel van 'trial and error' te schatten. Hiertoe werden aangepaste en afgeronde waarden aan de dispersiecoëfficiënten toegekend op basis van de in tabellen 4 en 5 voorkomende waarden en op basis van visuele verschillen tussen berekende en gemeten chloride-concentraties (van alle datasets). Er werden vier 'trials' uitgevoerd waarvan de laatste leidde tot een acceptabele beschrijving van de meetdata.

Tabel 6. *Dispersiecoëfficiënten zoals gebruikt in de vier 'trial and error' runs. De waarden van de vierde run (D_{trial4}) zullen in de verdere kalibratie worden gebruikt.*

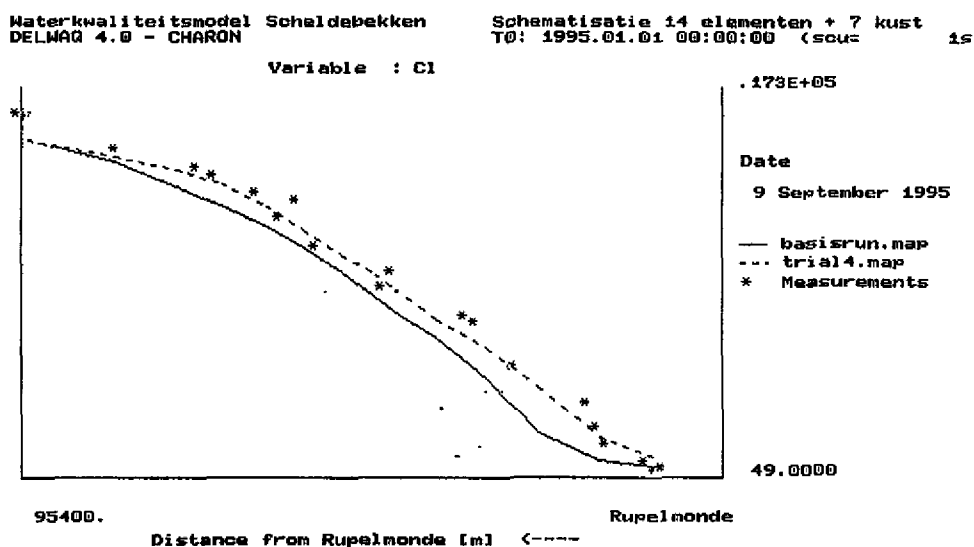
Segm. (van)	Segm. (naar)	D_{trial1} (m^2/s)	D_{trial2} (m^2/s)	D_{trial3} (m^2/s)	D_{trial4} (m^2/s)	D_{oud} (m^2/s)
in	1	0	0	0	0	0
1	2	100	100	100	100	50
2	3	100	100	100	100	50
3	4	200	200	200	200	65
4	5	200	200	200	250	133
5	6	200	200	200	200	202
6	7	200	200	200	200	199
7	8	200	200	200	200	134
8	9	200	200	200	150	132
9	10	200	200	200	150	162
10	11	200	200	250	200	195
11	12	200	200	300	300	209
12	13	250	250	350	350	168
13	14	300	350	400	400	329
14	uit	0	0	0	0	0

In tabel 6 zijn de geteste waarden weergegeven en ter illustratie de oude waarden. In figuren 1 en 2 is voor twee verschillende tijdstippen in het jaar 1995 het resul-

taat van de vierde run afgezet tegen de resultaten van de oorspronkelijke 'basisrun' en tegen de meetdata. De dispersiecoëfficiënten van de vierde run (D_{trial4}) zullen in de verdere kalibratie worden gebruikt.



Figuur 1. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chloride-concentraties berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (trial4) dispersiecoëfficiënten in de eerste helft van 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 2. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chloride-concentraties berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (trial4) dispersiecoëfficiënten in de tweede helft van 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.

3.2 Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding

Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding is gekalibreerd conform het kalibratieplan zoals beschreven in paragraaf 2.4. Dit betekent dat de kalibratie is uitgevoerd met de automatische parameter-analyse module PARAMOD. Met deze module is getracht om de gemeten concentraties van nitraat (NO_3^-), ammonium (NH_4^+), zuurstof (O_2) en de zuurgraad (pH) zo goed mogelijk te benaderen met de berekende waarden door variatie van de gekozen parameters. De meetgegevens van deze parameters zijn betrokken uit de files p000631 (NO_3^-), p000608 (NH_4^+), p000300 (O_2) en p000400 (pH) uit de directories \life\vaartcht\sal000 t/m sal270 en zijn voor gebruik in PARAMOD verzeld met het programma SASKIA.

De parameters die in de kalibratie gevarieerd zijn, betreffen de reaëratie-snelheid voor zuurstof ($K_1 = \text{KLREAR}$ in PARAMOD/DELWAQ), de omzettingssnelheid van organisch koolstof door mineralisatie ($\text{RC}_{\text{BOD}} = \text{RCBODC}$), de omzettingssnelheid voor organisch stikstof door mineralisatie ($\text{RCOON} = \text{RCOON}\%$), de nitrificatiesnelheid ($\text{RC}_{\text{NIT}} = \text{RCNIT}$), de denitrificatiesnelheid in de waterbodem ($\text{RC}_{\text{BDEN}} = \text{RCDenSed}$), de denitrificatiesnelheid in de waterkolom ($\text{RC}_{\text{WDEN}} = \text{RCDenWat}$) en de krommingsfactor ($\text{kf} = \text{Curvat}$) in de vergelijking voor denitrificatie in de waterkolom. In bijlage 1 is de invoerfile voor de berekeningen met PARAMOD gegeven. Er is in de berekeningen uitgegaan van de nieuwe dispersiecoëfficiënten van de 'trial4 run' zoals weergegeven in tabel 6 in paragraaf 3.1. De uit de PARAMOD berekeningen resulterende 'hypercube' van parameterwaarden is weergegeven in tabel 7. In deze tabel zijn de laagste, gemiddelde en hoogste parameterwaarden uit de vaas met de 35 beste combinaties weergegeven. Daarnaast zijn de initiële hypercube (de door de gebruiker opgegeven ruimte waarbinnen de parameters gevarieerd mochten worden), de parameterwaarden van de combinatie met de laagste GoF (de beste fit) en ter illustratie de oude parameterwaarden weergegeven.

Tabel 7. De parameterwaarden in de initiële en resulterende hypercube, de parameterwaarden van de beste combinatie (laagste GoF) en de oude parameterwaarden.

	Initiële hypercube		Resulterende hypercube				Oude waarde
	Ondergrens	Bovengrens	Ondergrens	Gem.	Bovengrens	Laagste GoF	
KLREAR	0.9	2.0	1.091	1.180	1.256	1.197	1.074
RCBODC	0.05	0.20	0.114	0.144	0.165	0.161	0.163
RCOON%	0.02	0.10	0.02	0.057	0.10	0.040	0.031
RCNIT	0.05	0.40	0.298	0.351	0.40	0.363	0.171
RCDenSed	0.0	0.10	0.0	0.010	0.027	0.0007	0.055
RCDenWat	0.0	0.30	0.159	0.231	0.30	0.222	0.027
Curvat	1.0	4.6	1.949	2.884	3.552	2.632	2.180

Uit analyse van de 35 parametercombinaties in de resulterende vaas blijkt dat er geen sprake is van meerdere clusters met sterk verschillende parameterwaarden.

Vergelijking van de parameterruimtes in de initiële en de resulterende hypercubes laat verder zien dat de meeste parameters in de resulterende vaas zich in een relatief nauwe band bevinden. Een uitzondering hierop is de parameter RCOON% waarvan de waarde zich over de gehele toegestane ruimte beweegt. Verder kan worden geconcludeerd dat de parameters behorend bij de combinatie met de laagste GoF voor een deel redelijk overeenkomen met de oude waarden. Dit betreft de parameters KLREAR, RCBODC, RCOON% en Curvat. De parameters die de nitrificatie (RCNit) en denitrificatie (RCDenSed en RCDenWat) beschrijven wijken daarentegen sterk af van de oude waarden. Dit is niet alleen het geval in de combinatie met de laagste GoF maar in alle 35 combinaties in de vaas, hetgeen aangeeft dat PARAMOD deze waarden kennelijk 'nodig heeft' om de meetgegevens binnen de opgegeven randvoorwaarden zo goed mogelijk te reproduceren. Het is ook duidelijk te zien dat er een correlatie is tussen nitrificatie en denitrificatie: een hogere nitrificatiesnelheid gaat gepaard met een hogere denitrificatiesnelheid in het water. De waarde van RCDenSed in de combinatie met de laagste GoF is extreem laag en behoort ook binnen de 35 combinaties in de resulterende vaas tot de laagste waarden. De GoF-waarden binnen de resulterende vaas variëren van 89.9 tot 90.9 en zijn daarmee duidelijker lager (beter) dan de GoF-waarde van 97.4 van de modelberekening met de basisinstellingen (de oude waarden). Het blijft echter de vraag of de combinatie van een relatief hoge denitrificatiesnelheid in het water en een zeer lage in het sediment reëel is en ook in de werkelijkheid voorkomt.

Een mogelijke verklaring voor de gevonden sterk afwijkende parameterwaarden is het feit dat de kalibratie wordt uitgevoerd met slechts 6 metingen die niet het gehele jaar 1995 beslaan maar slechts de periode 30 mei t/m 8 december. Omdat de richting van de nitraatflux tussen water en sediment in de zomer anders is dan in de winter, kan het kalibreren op slechts een deel van het jaar de resultaten beïnvloeden. In dit verband kan ook de slibverwijdering, die in het estuarium heeft plaatsgevonden, een rol spelen. Andere mogelijke oorzaken zijn veranderingen in de mangaan-huishouding, die bij lage zuurstofconcentraties een rol speelt in het denitrificatieproces en veranderingen in de verhouding tussen ammonium-opname door plankton en nitrificatie bij lage ammonium-concentraties.

Omdat niet alleen het juist beschrijven van concentraties van belang is bij de kalibratie van het model, maar ook het juist beschrijven van de verschillende fluxen, is ook een aantal fluxen aan een nadere beschouwing onderworpen. Daartoe zijn voor een drietal segmenten (1=Rupelmonde, 7=Bath-Zimmerman, 14=Hoofdplaat-Vlissingen) de fluxen van omzetting van organisch koolstof (DDECBOC), omzetting van organisch stikstof (DDECOON), nitrificatie in de waterbodem (DDENITSED), denitrificatie in de waterkolom (DDENITWAT), nitrificatie (DNITRIF) en reaëratie van zuurstof (DREAROXY) bekeken. Ook zijn de jaarbalansen van ammonium, nitraat, BODN, BOD en zuurstof voor het estuarium als geheel (segment 1 t/m 14) onderzocht. Bij deze analyse zijn de resultaten van de simulatie met de instellingen van de laagste GoF vergeleken met die van de oude basisinstellingen.

Uit vergelijking van de proces-fluxen in de 3 segmenten blijkt niet veel aanvullende informatie te halen. De grootte van de fluxen is namelijk evenredig met de concentraties van de aan de reactie deelnemende stoffen en de waarden van de reactieconstanten (parameter-waarden). Omdat de berekende concentraties in de simulaties met de nieuwe en de oude parameterwaarden geen factoren verschillen, reflecteren de fluxen vooral de verschillen in parameterwaarden. Dit betekent dat alleen de fluxen voor nitrificatie en denitrificatie (zowel in water als waterbodem) sterk verschillen. Voor de nitrificatiefluxen, waarbij de nitrificatiesnelheid ongeveer een factor 2 verschilt blijkt dat de verschillen bij Rupelmonde ongeveer evenredig zijn met deze factor 2 maar dat ze stroomafwaarts afvlakken. Voor de denitrificatie in de waterbodem verschillen de fluxen ongeveer evenredig met het (grote) verschil in de denitrificatie-snelheid door het gehele estuarium heen. Denitrificatie in de waterkolom speelt alleen een rol onder de (bijna) zuurstofloze omstandigheden die vooral bovenstrooms voorkomen. Alleen daar verschillen de fluxen dan ook ongeveer evenredig met het verschil in denitrificatiesnelheid, in het midden- en benedenstroomse deel van het estuarium zijn de fluxen nul.

Bij vergelijking van de nitraatbalansen voor het estuarium als geheel op jaarbasis, blijken de grote verschillen in nitrificatie- en denitrificatiesnelheden tot wezenlijke verschillen in de balansen te leiden, zoals in tabel 8 te zien is. Zoals te verwachten, zijn de grootste verschillen te vinden in de nitrificatie-flux en in de denitrificatie-flux in zowel water als sediment. Het gevolg is dat het transport van nitraat uit het estuarium naar de Noordzee bij de instellingen van de laagste GoF aanzienlijk groter is dan bij de oude instellingen. Omdat de zeer lage bijdrage van denitrificatie in het sediment in vergelijking met die in water niet erg waarschijnlijk is, is in tabel 8 ook de nitraatbalans weergegeven van een andere (de op één na beste) combinatie uit de vaas, waarvan de parameterwaarde voor de denitrificatiesnelheid in sediment veel hoger is dan die van de combinatie met de laagste GoF (maar nog steeds ruim een factor 3 lager dan de oude waarde, zie tabel 9). Het blijkt dat ook bij deze combinatie de uitstroom naar de Noordzee ongeveer 10.000 ton groter is dan bij de oude instellingen. Dit is echter vooral het gevolg van de hogere nitrificatie-snelheid en in minder mate van de lagere denitrificatie-snelheid in het sediment. Interessant om hier te melden is het feit dat ook bij een eerdere kalibratie met PARAMOD (Ouboter en Ten Brummelhuis, 1995) duidelijk andere parameterwaarden werden gevonden dan de met SENECA bepaalde huidige instellingen. Ter illustratie zijn ook deze eerdere PARAMOD-waarden in tabel 9 weergegeven. Ook tussen de ammonium-balansen zitten verschillen maar deze zijn absoluut gezien minder groot dan tussen de nitraatbalansen. In de andere onderzochte balansen zitten geen grote verschillen.

Tabel 8. De onderdelen van de nitraatbalans (in 10^3 ton/jaar) als resultaat van simulaties met de instellingen van de combinatie met de laagste GoF, de oude instellingen en de combinatie met de op 1 na laagste GoF.

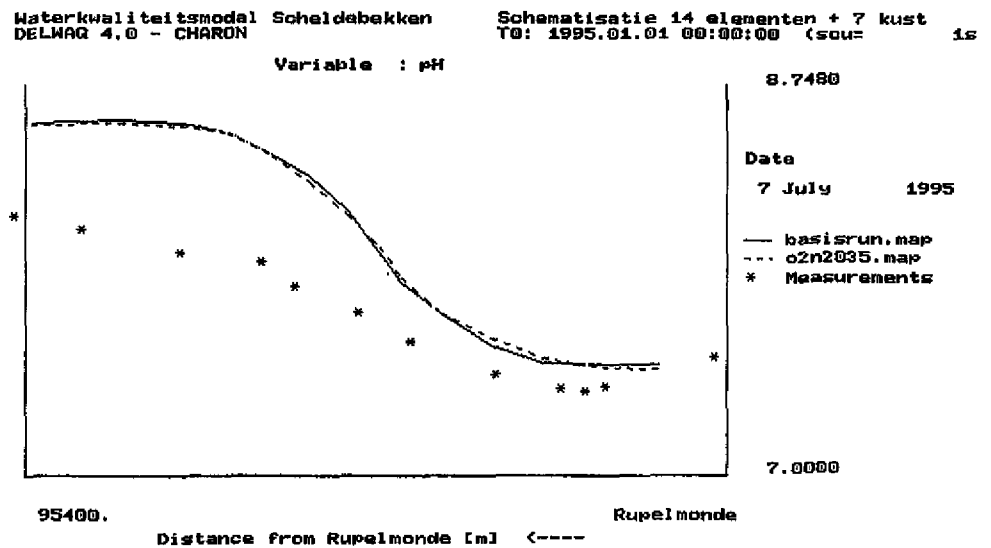
	Laagste GoF	Oude setting	Op 1 na laagste GoF
Denitrificatie in sediment	- 0.14	- 11.1	- 3.6
Denitrificatie in water	- 7.4	- 1.8	- 7.2
Nitraat-opname	- 1.1	- 0.5	- 0.9
Transport estuarium uit	- 61.5	- 51.7	- 61.4
Nitrificatie	+27.8	+23.6	+29.6
Transport estuarium in	+28.9	+27.0	+30.1
Belasting op estuarium	+12.8	+12.8	+12.8
Concentratie-verandering	+ 0.6	+ 1.7	+ 0.7

Tabel 9. De parameterwaarden in de combinatie met de laagste GoF en de op één na laagste GoF, de oude waarden bepaald met SENECA en de waarden die in een eerdere PARAMOD-kalibratie zijn bepaald.

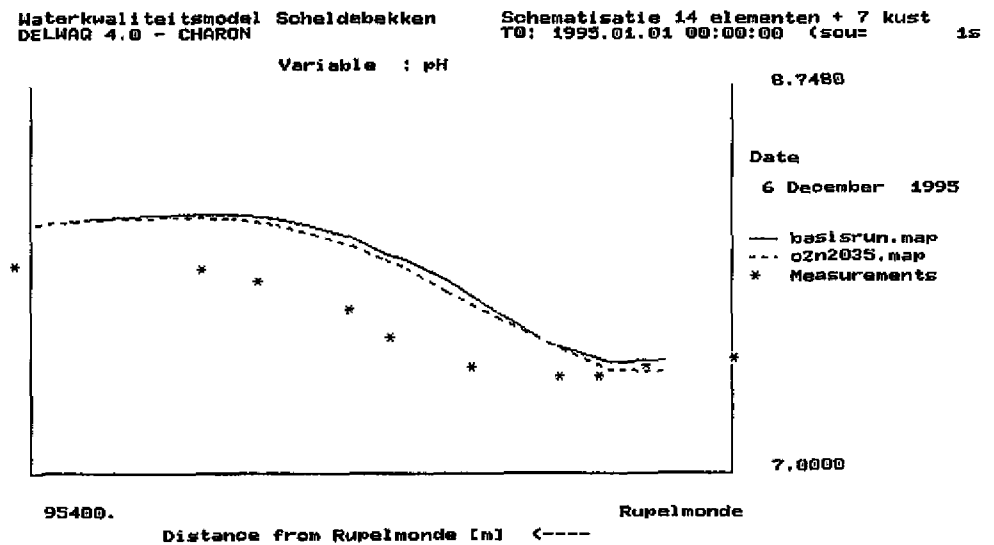
	Laagste GoF	Op één na laagste GoF	Oude (SENECA) waarden	Eerdere PARAMOD waarden
KLREAR	1.197	1.236	1.074	1.074
RCBODC	0.161	0.154	0.163	0.061
RCOON%	0.040	0.092	0.031	0.051
RCNit	0.363	0.356	0.171	0.224
RCDenSed	0.0007	0.016	0.055	0.043
RCDenWat	0.222	0.289	0.027	0.132
Curvat	2.632	3.246	2.180	3.618

Omdat de nitraatbalans van de combinatie met de op 1 na laagste GoF, met name m.b.t. de denitrificatiefluxen, iets minder extreem afwijkt van de oude balans en van wat men theoretisch mag verwachten, worden de resultaten van de simulatie met deze parametercombinatie (o2n2035) vergeleken met de simulatie met de oude instellingen (basisrun). In de figuren 3 t/m 12 zijn de langsprofielen van pH, zuurstof-concentratie, ammonium-concentratie, nitraat-concentratie en Kjeldahl-stikstof concentratie door het Schelde-estuarium (segmenten 1 t/m 14) weergegeven van deze twee simulaties. In de figuren worden de berekende profielen vergeleken met de gemeten waarden van 2 vaartochten, de eerste is van een periode van lage debieten en hoge temperaturen (begin juli), de tweede is van een periode van hogere debieten en lage temperaturen (begin december). In figuren 3 en 4 is te zien dat de nieuwe instellingen de pH niet veel beter beschrijven dan de oude en dat de berekende pH-waarden vooral benedenstrooms nog steeds te hoog zijn, met name in juli. Uit figuren 5 en 6 blijkt dat ook de zuurstof-concentraties met de nieuwe instellingen niet veel verschillen van die berekend met de oude instellingen en dat de zuurstof-concentraties in zowel juli als december redelijk goed worden beschreven. De profielen in figuren 7 en 8 laten zien dat de oude en nieuwe instellingen in juli tot vergelijkbare (redelijke) resultaten voor nitraat leiden. In december leiden de nieuwe instellingen benedenstrooms tot iets betere resultaten maar zijn de berekende concentraties daar nog steeds te laag. Ammonium-concentraties

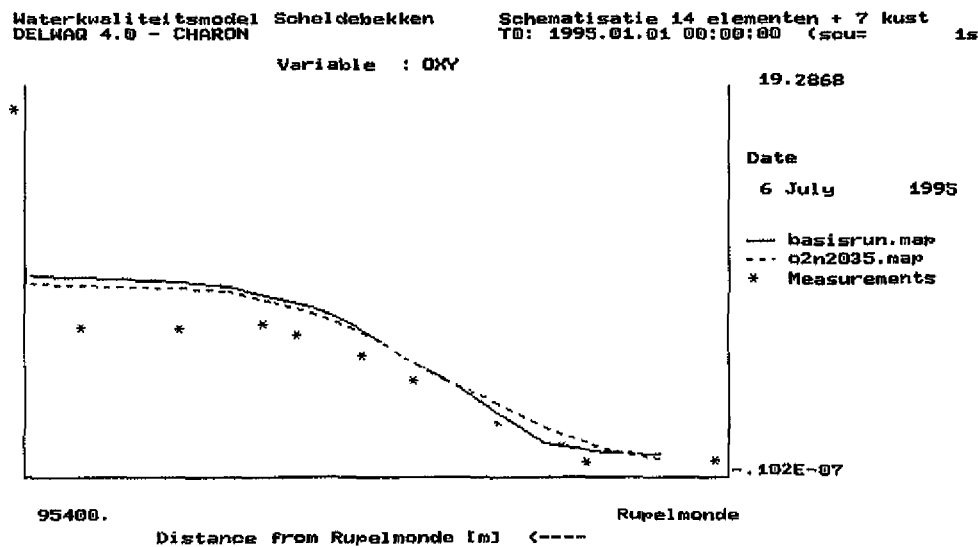
(figuren 9 en 10) worden met de nieuwe instellingen vooral in juli en dan in het bovenstroomse deel van het estuarium beter beschreven. Kjeldahl stikstof (de som van organisch stikstof en ammonium, figuren 11 en 12) wordt met de nieuwe instellingen in juli beter beschreven maar in december minder goed dan met de oude basisinstellingen. Samenvattend kan worden geconcludeerd dat de lagere Gof-waarde van de op 1 na beste combinatie uit de vaas vooral is gebaseerd op een betere reproductie van de ammonium-concentraties. Dit wordt bevestigd door de door PARAMOD berekende bijdrage van de verschillende meetdata aan de GoF. De vraag die tenslotte resteert is of de betere beschrijving van vooral de ammonium- (en Kjeldahl-stikstof-) concentraties in de zomer, voldoende reden is om de oude parametercombinatie te vervangen door de nieuwe. De bijbehorende vraag is of de nieuwe combinatie, die (net als de overige combinaties in de resulterende vaas) een relatief hoge denitrificatie-snelheid in het water koppelt aan een relatief lage denitrificatie-snelheid in het sediment, realistisch wordt geacht. Omdat de verdere kalibratie van het Schelde-estuarium model meer afhangt van de precisie waarmee de pH en de zuurstof-concentraties worden beschreven dan van de precieze vorm van de stikstof-balans, wordt hier besloten om voorlopig verder te gaan met de nieuwe parametercombinatie (die van de op één na laagste GoF), maar in het achterhoofd te houden dat mogelijk de stikstof-balans een andere vorm heeft.



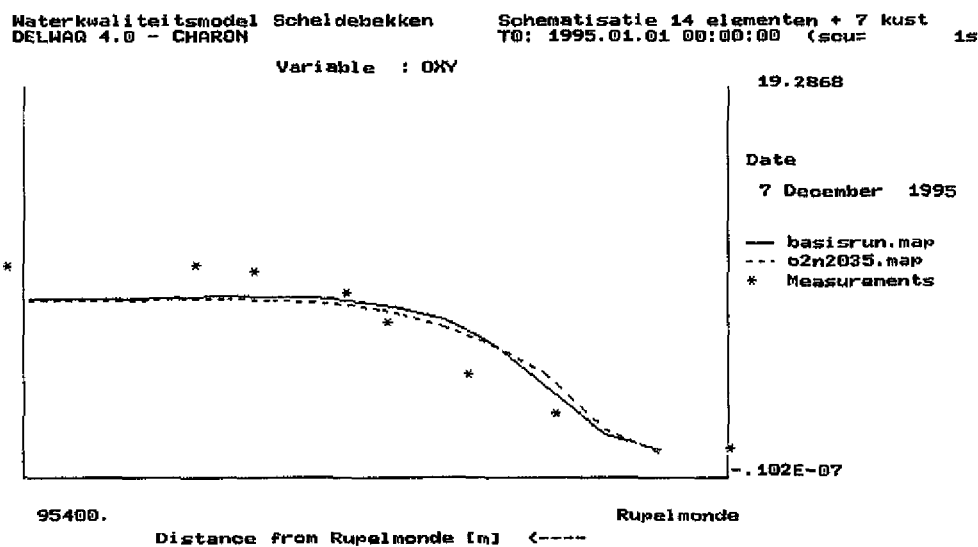
Figuur 3. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de pH, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in juli 1995 in vergelijking met de gemeten waarden.



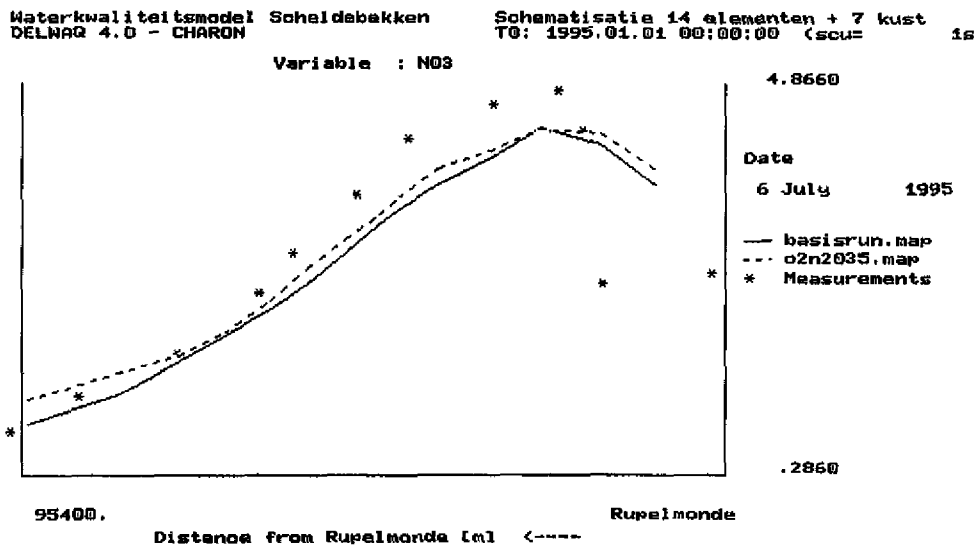
Figuur 4. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de pH, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in december 1995 in vergelijking met de gemeten waarden.



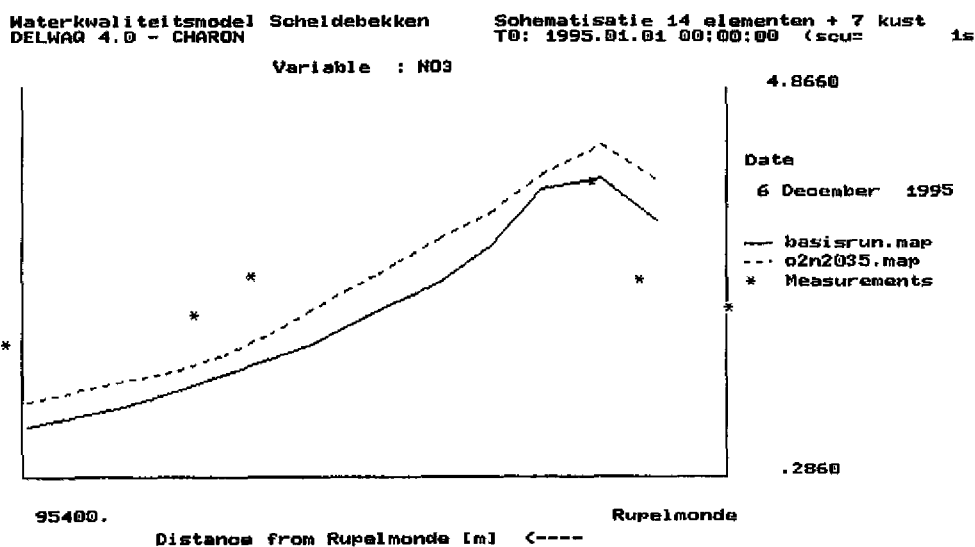
Figuur 5. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de zuurstof-concentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



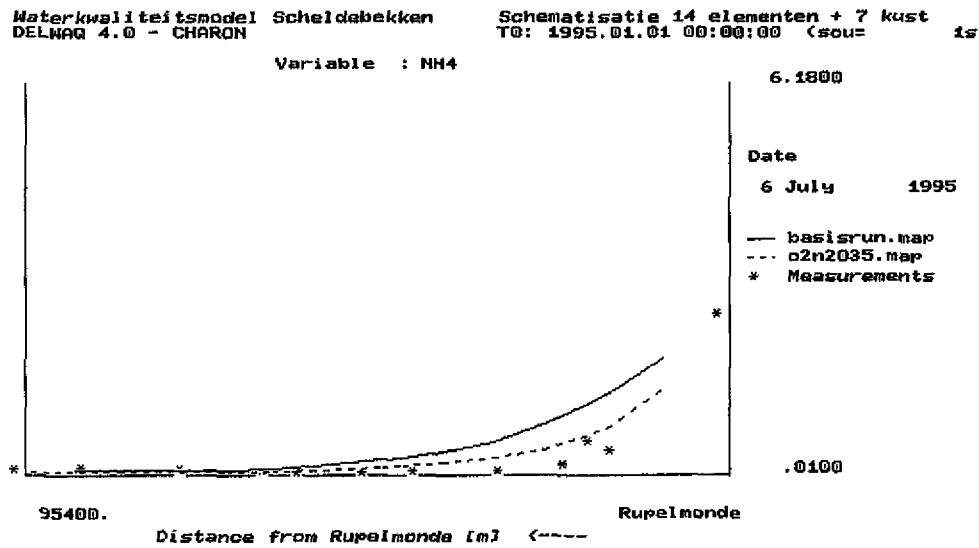
Figuur 6. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de zuurstof-concentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



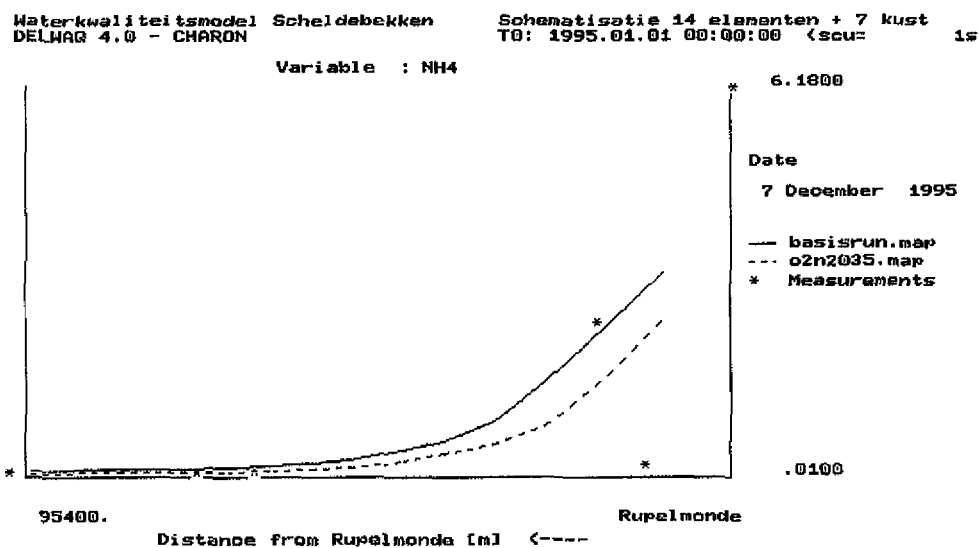
Figuur 7. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de nitraat-concentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



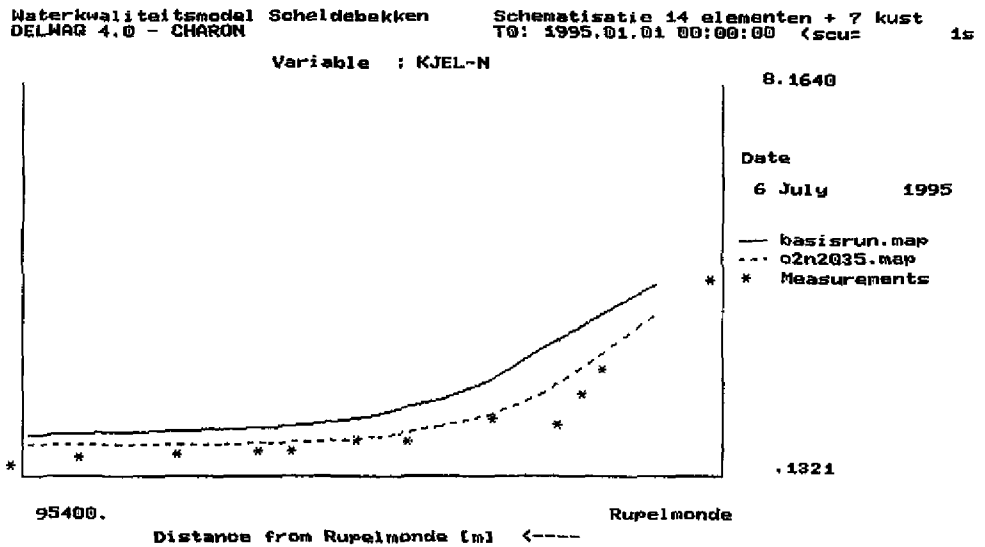
Figuur 8. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de nitraat-concentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties



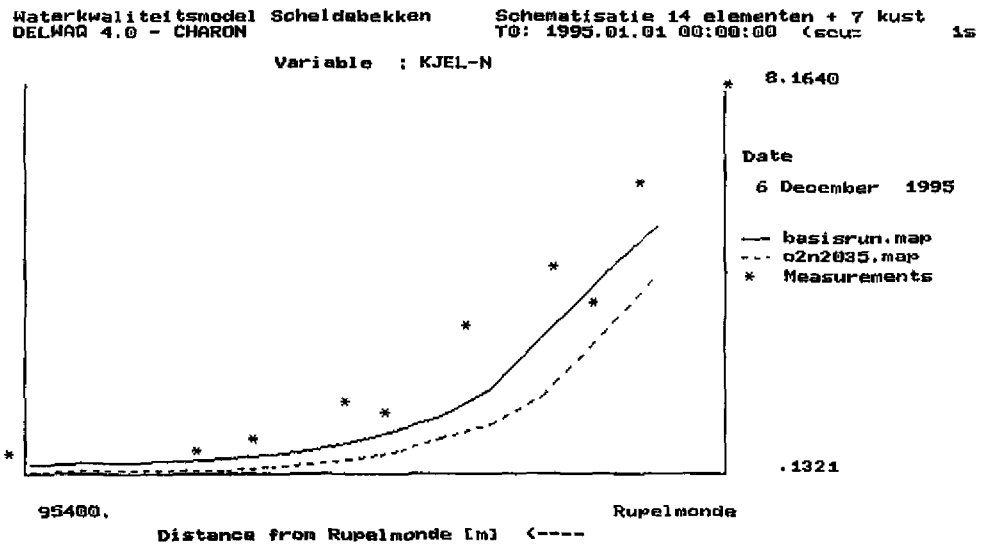
Figuur 9. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de ammonium-concentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 10. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de ammonium-concentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 11. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de Kjeldahl stikstofconcentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



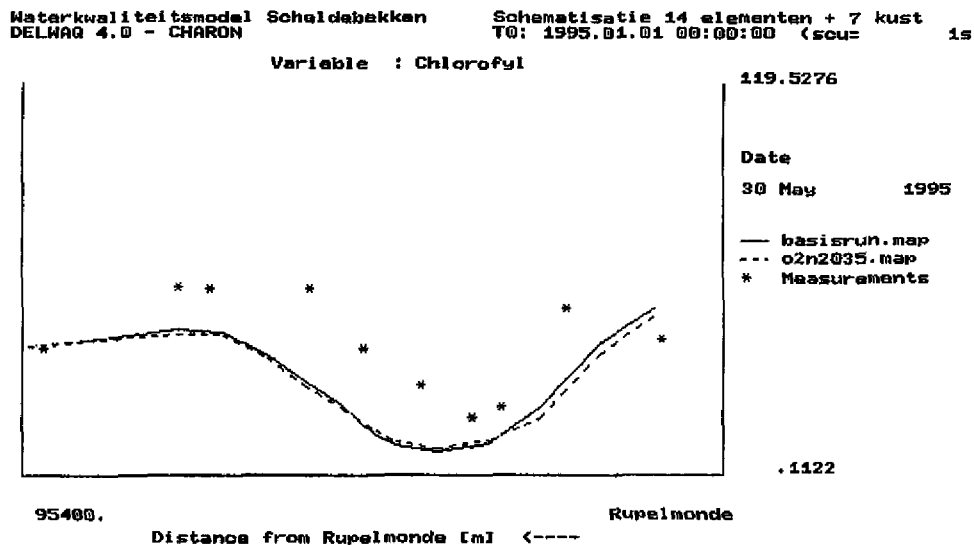
Figuur 12. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de Kjeldahl stikstofconcentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.

3.3 Het fytoplanktonmodel

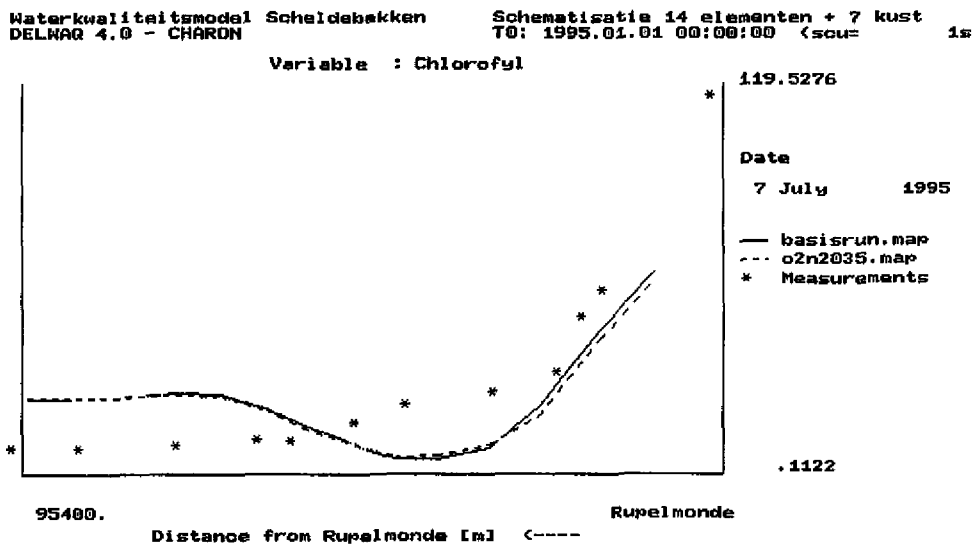
Zoals beschreven in het kalibratieplan in paragraaf 2.5 zou het fytoplanktonmodel alleen in de kalibratie worden betrokken als de berekende chlorofyl-concentraties sterk zouden afwijken van de gemeten waarden. In figuren 13 t/m 15 is te zien dat de gemeten chlorofyl-concentraties matig tot redelijk worden reproduceert door het model, zowel met de basisinstellingen (basisrun) als met de nieuwe instellingen (o2n2035). In mei is de vorm van het langsprofiel door het Schelde-estuarium wel goed maar zijn de berekende concentraties over het gehele traject te laag. In juli wordt door het model een minimum in het brakke middelste deel van het estuarium voorspeld door de aldaar veronderstelde verhoogde mortaliteit. Dit minimum is echter niet in de metingen terug te vinden en benedenstrooms zijn de berekende chlorofyl-concentraties te hoog. In augustus zijn de berekende concentraties in het middendeel en het benedenstroomse deel te laag. Ook ten opzichte van de metingen in september en oktober zijn de berekende chlorofyl-concentraties te laag (hier niet getoond). Daarom is nagegaan in hoeverre aanpassing van de achtergrond-extinctie tot betere resultaten leidt en is onderzocht of verandering van de parameters die de stikstof-limitatie beschrijven tot verbetering leidt. Verlaging van de achtergrond-extinctie (ExtVLBak in DELWAQ) van 0.1 naar 0.05 m^{-1} leverde weliswaar iets hogere berekende chlorofyl-concentraties op, maar niet voldoende (zie figuur 16).

Verlaging van de kritische ammonium-concentratie (NH4krit in DELWAQ) van 0.007 naar 0.001 mg/l, waarboven fytoplankton in het model alleen ammonium kan opnemen en waaronder zowel ammonium als nitraat kunnen worden opgenomen, leverde geen verandering op in berekende chlorofyl-concentraties, net zo min als variatie met een factor 2 van de Monod-constanten voor algengroei (KmDINGreen en KmDINDiat in DELWAQ). Dit geeft aan dat er geen sprake is van stikstof-limitatie op de fytoplankton-productie.

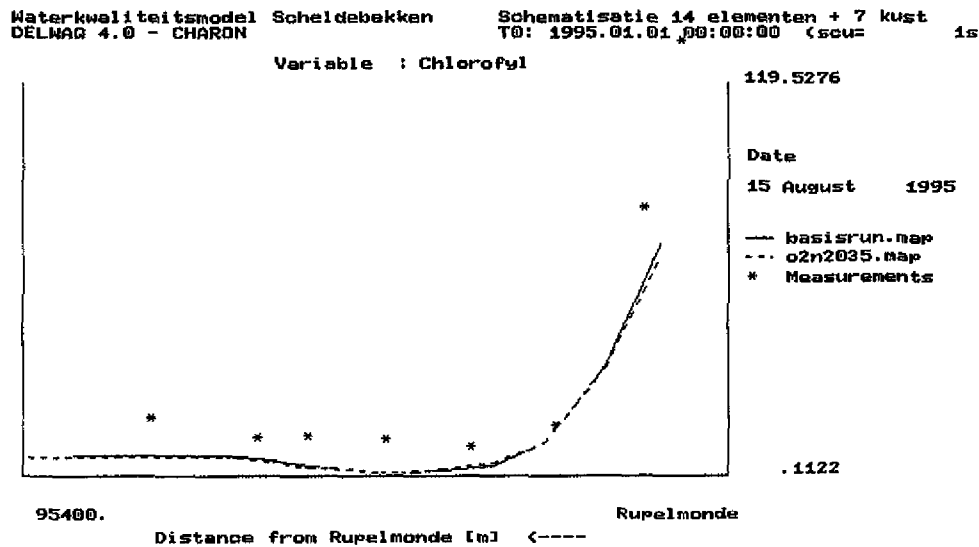
Een redelijk aannemelijke oorzaak voor de verschillen in berekende en de gemeten chlorofyl-concentraties is het feit dat de licht-extinctie door zwevend slib is gebaseerd op een tijd- en plaatsafhankelijke harmonisch functie die is gebaseerd op gemiddelde zwevend slib gehalten en amplitudes voor het jaar 1987. Door de slibverwijdering in het Schelde-estuarium is de slibbalans aanzienlijk veranderd en is de functie die is gebaseerd op de situatie in 1987 niet meer geschikt voor de situatie in 1995. In figuur 17 is een voorbeeld van de discrepantie tussen de twee situaties weergegeven. Een mogelijk andere oorzaak is dat de veronderstelde drie maal verhoogde mortaliteit in de overgang van zout naar zoet water in werkelijkheid minder sterk verhoogd is. Dit is echter in het kader van deze studie niet nader onderzocht. Voor de verdere kalibratie wordt gebruik gemaakt van de oorspronkelijke parameterwaarden van het algenmodel.



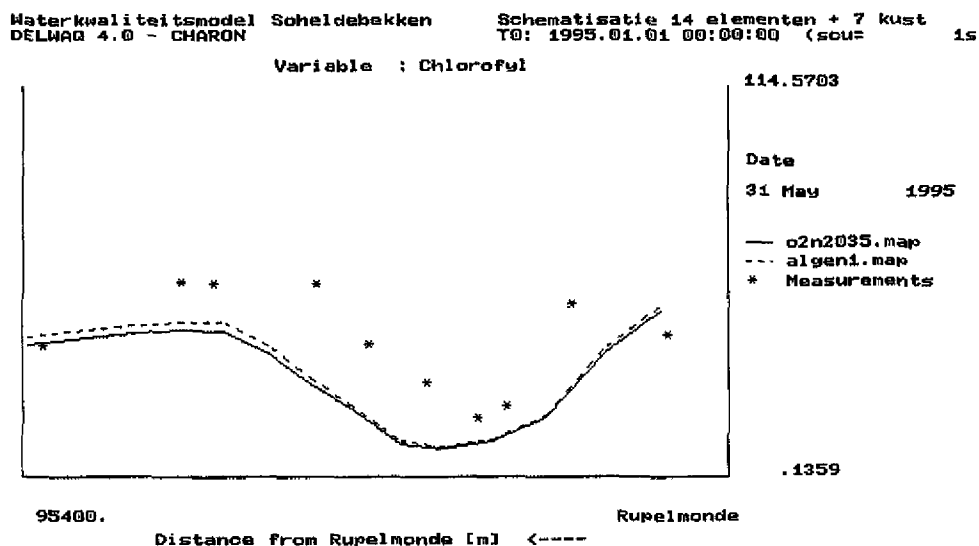
Figuur 13. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chlorofyl-concentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in mei 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



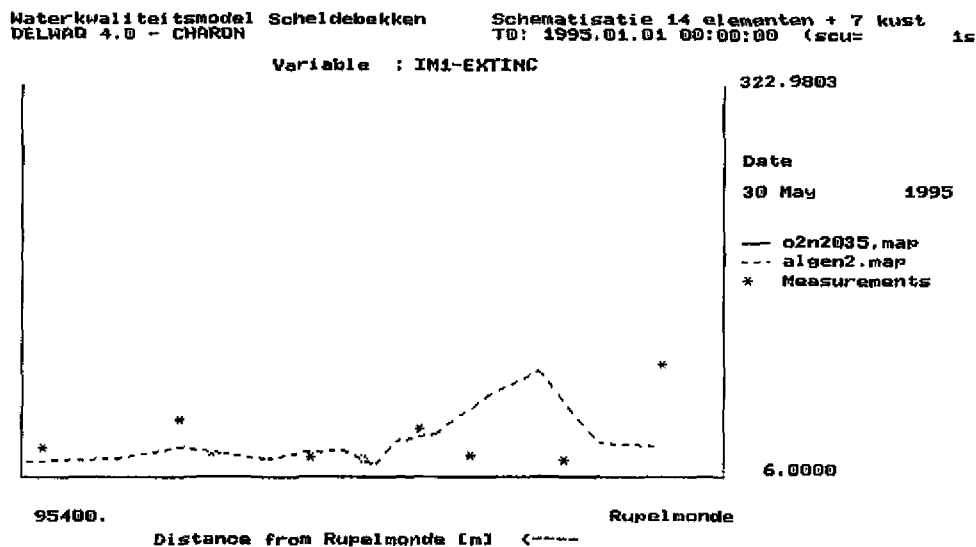
Figuur 14. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chlorofyl-concentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 15. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chlorofyl-concentraties, berekend met de oude (basisrun) en de nieuwe (o2n2035) coëfficiënten van het zuurstof- en stikstofmodel in augustus 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 16. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chlorofyl-concentraties, berekend met de standaard (o2n2035) en een verlaagde (algen1) achtergrondextinctie in mei 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 17. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de zwevend slib-concentraties zoals gebruikt voor de berekening van de licht-extinctie (gebaseerd op de slibbalans van 1987) in vergelijking met de in mei 1995 gemeten slib-concentraties

3.4 Het model voor de fosforhuishouding

Om te beoordelen in hoeverre het model voor de fosforhuishouding kon worden gekalibreerd 'los' van het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding, is eerst onderzocht of er in 1995 sprake was van fosforlimitatie voor algengroei. Dit werd gedaan door de Monod-constanten (K_{mPDIat} en $K_{mPGreen}$ in DELWAQ) te variëren met een factor 2 en na te gaan in hoeverre dit invloed had op de algengroei. Deze invloed bleek nihil te zijn, waaruit werd geconcludeerd dat fosforlimitatie niet aan de orde was en het model voor de fosforhuishouding 'los' mocht worden gekalibreerd. Bij de kalibratie bleek verder dat de drempelwaarden voor de zuurstof- en nitraatconcentraties ($FeTrshO_2$ en $FeTrshNO_3$ in DELWAQ), waaronder de adsorptiecapaciteit voor fosfaatadsorptie (IMI in DELWAQ) van 100 meq/m^3 wordt gereduceerd met een factor 0.66 ($FeFact$ in DELWAQ), in de oorspronkelijke invoerfile waren verwisseld. In deze file was nl. een waarde van 1.6 g/m^3 voor zuurstof opgenomen en een waarde van 3.0 g/m^3 voor nitraat terwijl in Ouboter en Van Eck (1994) precies het omgekeerde wordt beschreven. Uit een test bleek dat de adsorptiecapaciteit in de oude (foute) setting in de eerste helft van 1995 werd gereduceerd met genoemde factor 0.66 maar dat daar bij de nieuwe (goede) setting geen sprake meer van was. Dit kan worden verklaard met het feit dat de nitraat-concentratie in deze periode wel beneden de 3.0 g/m^3 maar niet beneden de 1.6 g/m^3 lag. Overigens bleek de invloed van deze verwisseling op zowel de opgeloste als particuliere fosfaatconcentraties uiterst gering. In de verdere kalibratie is gewerkt met de juiste waarden van 3.0 g/m^3 voor zuurstof en 1.6 g/m^3 voor nitraat.

De kalibratie van het model voor de fosforhuishouding is uitgevoerd volgens het kalibratieplan beschreven in paragraaf 2.6. Hierbij zijn m.b.v. PARAMOD de parameters voor de fosfaat-adsorptiecapaciteit (IM1) en de reductiefactor (FeFact) gevarieerd en is getracht de gemeten opgeloste (ortho)fosfaat-concentraties uit de 6 vaartochten van Herhaling Sawes in 1995 zo goed mogelijk te reproduceren. Het bleek niet mogelijk om ook particuliere fosfaatgehalten in de kalibratie te betrekken omdat de meetgegevens daarvan niet in de beschikbare database aanwezig waren. Er waren wel meetgegevens beschikbaar van totaal fosfaat-gehalten maar deze totaal-gehalten zijn geen reken-parameter in DELWAQ (alleen een uitvoer-parameter) en konden daarom niet in de PARAMOD-berekening worden gebruikt om het model te kalibreren.

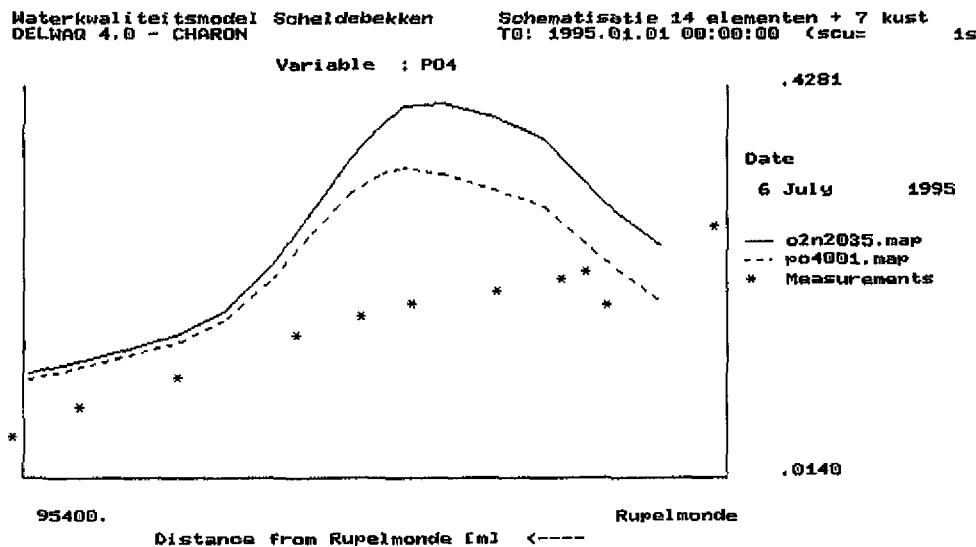
In bijlage 2 is de invoer file voor de berekeningen met PARAMOD gegeven. Er is in de berekeningen uitgegaan van de nieuwe instellingen zoals verkregen na de kalibratie van het zuurstof- en stikstofmodel. De uit de PARAMOD berekeningen resulterende 'hypercube' van parameterwaarden is weergegeven in tabel 10. In deze tabel zijn de laagste, gemiddelde en hoogste parameterwaarden uit de vaas met de 10 beste combinaties weergegeven. Daarnaast zijn de initiële hypercube (de ruimte waarbinnen de parameters gevarieerd mochten worden), de parameterwaarden van de combinatie met de laagste GoF (de beste fit) en ter illustratie de oude parameterwaarden weergegeven.

Tabel 10. De parameterwaarden in de initiële en resulterende hypercube, de parameterwaarden van de beste combinatie (laagste GoF) en de oude parameterwaarden.

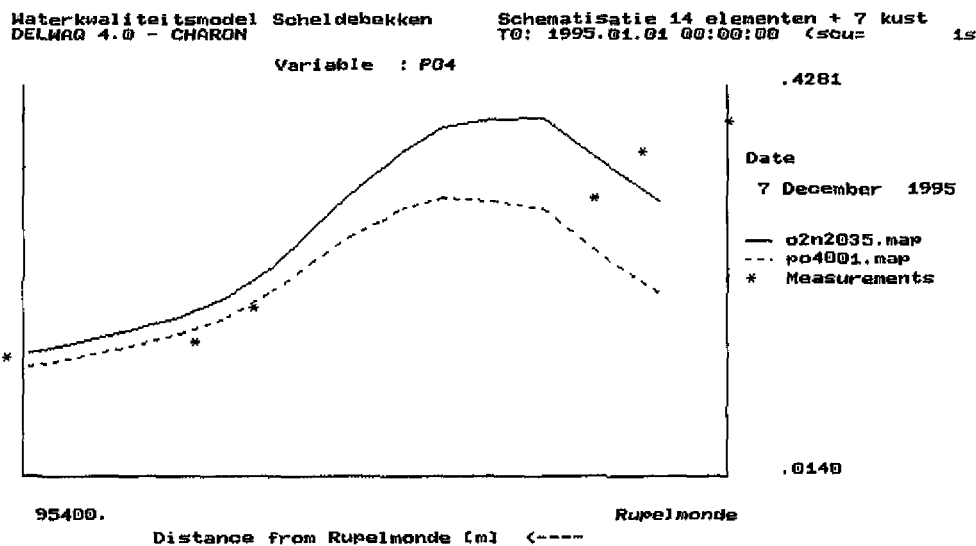
	Initiële hypercube		Resulterende hypercube				
	Ondergrens	Bovengrens	Ondergrens	Gem.	Bovengrens	Laagste GoF	Oude waarde
IM1	50	200	200	200	200	200	100
Fefact	0.50	0.75	0.50	0.56	0.69	0.5 - 0.69	0.66

Uit analyse van de 10 parametercombinaties in de resulterende vaas blijkt dat de adsorptiecapaciteit IM1 in alle combinaties de maximale waarde van 200 meq/m³ heeft gekregen. Dit betekent dat het model de hogere adsorptiecapaciteit kennelijk nodig heeft om de gemeten opgeloste fosfaat-concentraties te benaderen. Uit figuur 18 blijkt overigens dat dit bij lange na niet genoeg is om in de buurt te komen van de in juli 1995 gemeten concentraties. Ook in de overige maanden waarvoor meetgegevens beschikbaar zijn, wijken de met de nieuwe instellingen berekende opgeloste fosfaat-concentraties sterk af van de gemeten met als uitzondering de metingen van de maand december, die benedenstrooms redelijk worden beschreven (zie figuur 19), maar bovenstrooms beter worden beschreven met de oude instellingen. In geen enkele maand komt het door het model berekende maximum, veroorzaakt door veranderingen in pH en redox-toestand in de overgang van het bovenstroomse deel naar het middelste deel, terug in de metingen. Overigens kan worden geconcludeerd dat het model-maximum niet het gevolg is van een door de modelparameter Fefact gereduceerde adsorptie-capaciteit, omdat uit de eerder

uitgevoerde test bleek dat deze reductie bij gebruik van de juiste drempelwaarden voor zuurstof- en nitraat-concentraties niet plaatsvindt omdat de berekende concentraties in 1995 niet onder deze drempelwaarden komen. Dit verklaart tegelijkertijd waarom alle Goodness of Fit waarden (GoFs) in de resulterende vaas gelijk zijn, onafhankelijk van de waarde van Fefact.

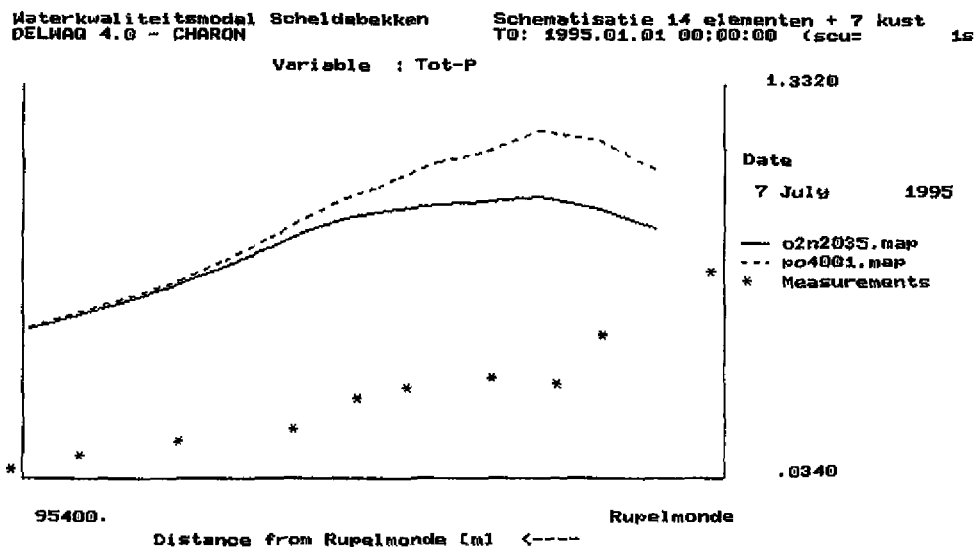


Figuur 18. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste fosfaatconcentraties, berekend met de oude instellingen voor de fosfaatadsorptiecapaciteit en reductiefactor (o2n2035) en de nieuwe waarden (po4001), in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.

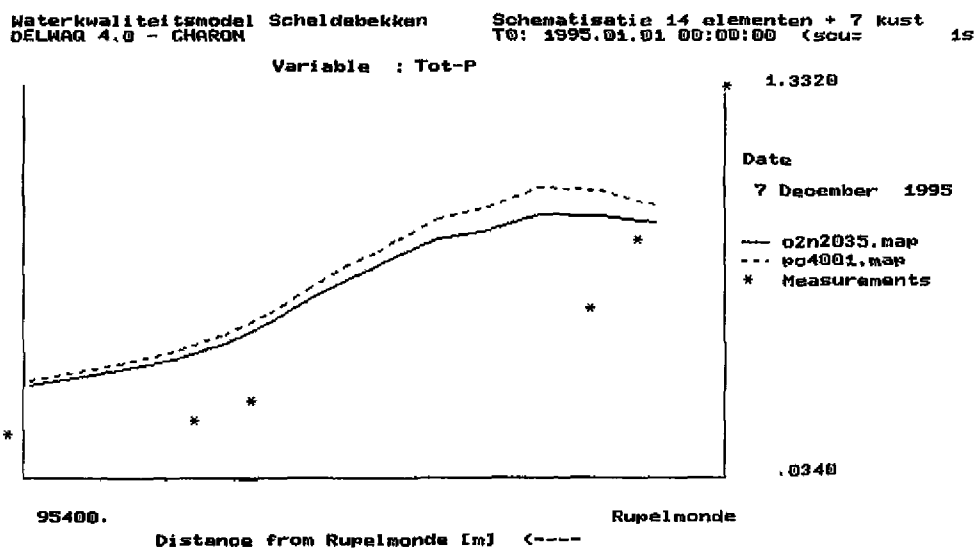


Figuur 19. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste fosfaatconcentraties, berekend met de oude instellingen voor de fosfaatadsorptiecapaciteit en reductiefactor (o2n2035) en de nieuwe waarden (po4001), in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.

Ook de berekende totale fosfaatconcentraties blijken de gemeten concentraties slechts matig te benaderen, waarbij de nieuwe instellingen zelfs een slechter resultaat geven dan de oude (zie figuren 20 en 21).



Figuur 20. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de totale fosfaat-concentraties, berekend met de oude instellingen voor de fosfaatadsorptie-capaciteit en reductiefactor (o2n2035) en de nieuwe waarden (po4001), in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 21. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de totale fosfaat-concentraties, berekend met de oude instellingen voor de fosfaatadsorptie-capaciteit en reductiefactor (o2n2035) en de nieuwe waarden (po4001), in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.

Het wordt uit de kalibratie met PARAMOD duidelijk dat het model (bijna) consequent te hoge ortho-fosfaat en totaal-fosfaatconcentraties berekent. De meest waarschijnlijke verklaring voor de te hoge totaal-concentraties ligt in te hoge zwevend slib concentraties die zijn gebaseerd op 1987 en die door slibverwijdering in het Schelde-estuarium zijn afgenomen. Deze slibverwijdering heeft waarschijnlijk ook invloed gehad op de adsorptiecoëfficiënt van het slib omdat bij deze verwijdering dieper gelegen, gereduceerd, sediment aan de oppervlakte is gekomen dat vervolgens is geoxideerd en dat daarmee de adsorptie-coëfficiënt van vers neergeslagen ijzerhydroxide heeft gekregen. Dit is dan tevens de verklaring voor het feit dat PARAMOD voor de parameter IM1 in alle gevallen de maximum-waarde van 200 meq/m³ vond. Het is dan ook goed mogelijk dat deze waarde nog hoger ligt. Wanneer wordt gekeken naar de belangrijkste samenstellende delen van de fosfaatbalans (tabel 11) dan blijkt dat de sedimentatie- en resuspensie-fluxen de grootste bijdragen hebben aan de totale fosfaatbalans van het estuarium als geheel. Ook in de balans van de simulatie met de oorspronkelijke adsorptie-capaciteit hebben deze fluxen de grootste bijdrage. Het is dus aannemelijk dat afwijkingen tussen werkelijke en veronderstelde slibbalans een grote invloed hebben op de verschillende berekende fosfaatconcentraties.

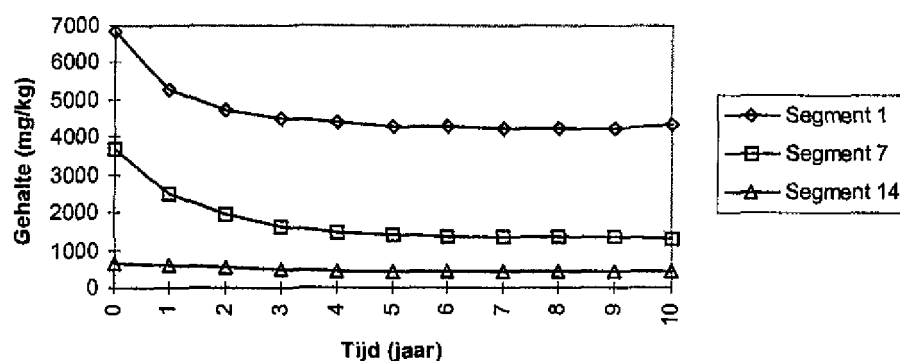
Tabel 11. De onderdelen van de totaal fosfaat-balans (10³ ton/jaar) voor het estuarium als geheel in de simulatie met een verhoogde adsorptiecapaciteit

	Totaal fosfaat	Opgelost	Particulair
Oplossing	0.0	+ 3.2	- 3.2
Mineralisatie detritus	0.0	+ 5.0	- 5.0
Opname door algen	0.0	- 9.4	+ 9.4
Resuspensie	+24.1	0.0	+24.1
Sedimentatie	- 19.1	0.0	- 19.1
Belasting op estuarium	+ 1.3	+ 1.0	+ 0.3
Transport estuarium in	+ 9.2	+ 5.5	+ 3.7
Transport estuarium uit	- 15.5	- 9.5	- 6.0

Een andere mogelijke oorzaak voor de te hoge berekende fosfaat-concentraties is het feit dat de huidige instellingen van het model uitgaan van begingehaltes in het sediment die in evenwicht zijn met de fosfaat-emissies van 1987. Aangezien de fosfaat-emissies tussen 1987 en 1995 gedaald zijn, zal er door het model, in ieder geval in het begin van de simulatie, nalevering van fosfaat uit het sediment worden berekend, waardoor de berekende concentraties hoger uitkomen dan de gemeten concentraties. Om deze hypothese te toetsen is een simulatie uitgevoerd over een periode van 10 jaar, beginnende met de fosfaat-evenwichtsgeltes van 1987 in het sediment en een cyclische invoer van de fosfaat-belastingen van 1995. Het eindresultaat van deze berekening zou de evenwichtssituatie van 1995 moeten weergeven. In figuur 22 is de berekende afname van fosfaat-gehalte in het sediment weergegeven in de bovenstroom (segment 1), het middendeel (segment 7) en het benedenstroomse deel (segment 14) van het Schelde-estuarium. Hierin is duidelijk te zien dat deze afname bovenstrooms veel sterker is dan benedenstrooms en dat

het zeker 4 tot 5 jaar duurt voordat het sediment enigszins in evenwicht komt met de nieuwe fosfaat-belastingen op het systeem. Hieruit kan worden geconcludeerd dat een groot deel van de eerder geconstateerd discrepantie tussen de berekende en de gemeten fosfaat-concentraties het gevolg is van onjuiste initiële fosfaatgehalten in het sediment.

Fosfaat-gehalte in sediment



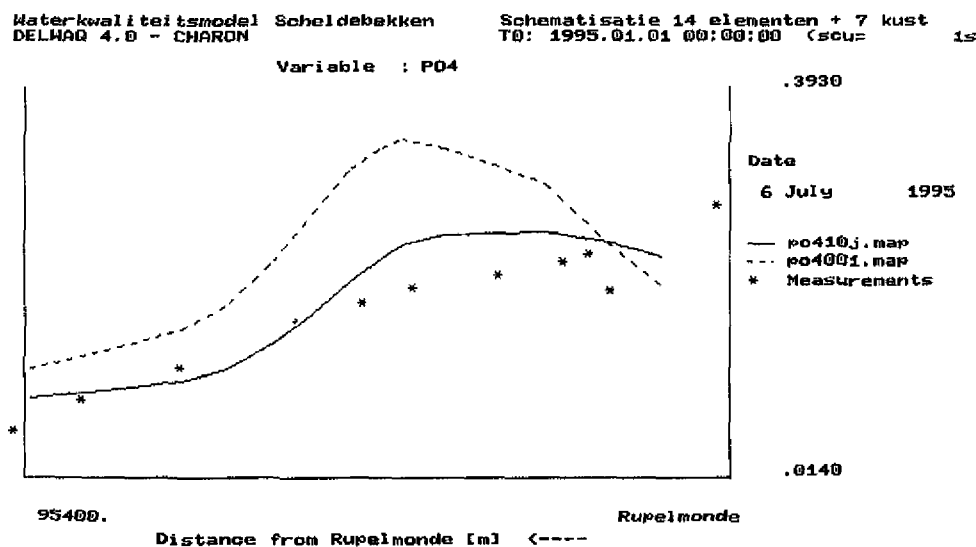
Figuur 22. Berekende afname van het fosfaat-gehalte in het sediment in drie segmenten van het Schelde-estuarium, beginnend in de evenwichtssituatie van 1987 en met cyclische fosfaat-belasting uit 1995

Tabel 12. De evenwichtgehalten van fosfaat in het sediment van de 21 segmenten van het Schelde-estuarium die als nieuwe beginwaarden van de simulatie voor 1995 zijn gebruikt.

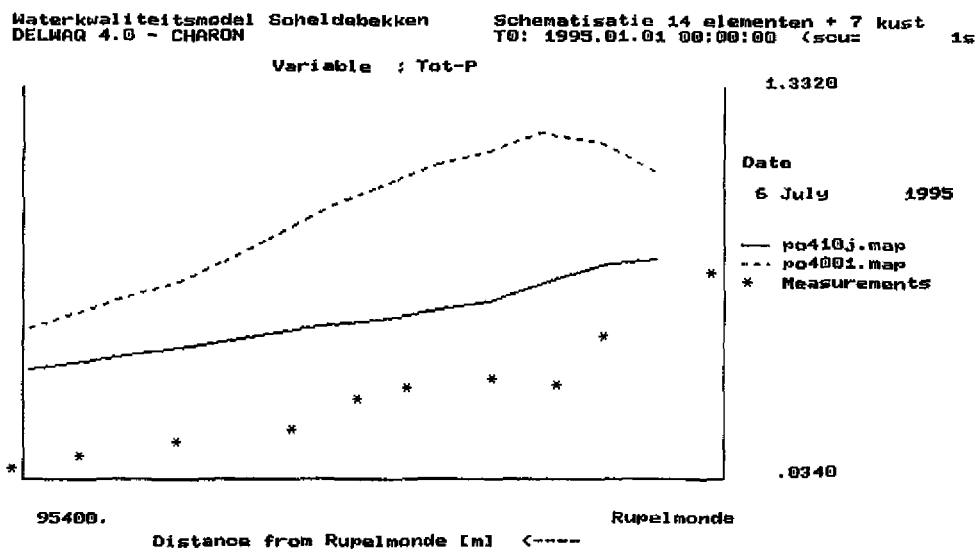
Segment	Fosfaatgehalte (mg/kg)	AAPS1 (g/segment)
1	4362	4.4520E+08
2	4002	4.2244E+08
3	3137	6.8782E+08
4	2479	2.4284E+08
5	2027	5.4079E+08
6	1561	5.2392E+08
7	1323	3.0153E+08
8	1085	5.3570E+08
9	858	4.2354E+08
10	682	3.1285E+08
11	555	6.5874E+08
12	501	5.2080E+08
13	466	7.8942E+08
14	430	9.3813E+08
15	387	2.8718E+09
16	338	2.3171E+09
17	189	2.2991E+09
18	45	7.0092E+08
19	42	6.1221E+08

Segment	Fosfaatgehalte (mg/kg)	AAPS1 (g/segment)
20	113	1.4758E+09
21	106	1.0668E+09

Daarom is de berekening voor 1995 nog eens herhaald met de beginwaarden voor de fosfaatgehalten in het sediment die zijn gebaseerd op de evenwichtssituatie na 10 jaar fosfaatbelasting op het niveau van het jaar 1995. In tabel 12 zijn deze nieuwe beginwaarden weergegeven, zowel in mg/kg als in de eenheid waarin dit gehalte voor de parameter AAPS1 in de invoerfile van DELWAQ wordt ingevoerd (g/segment). In figuren 23 en 24 zijn de resultaten van deze berekening (po410j) voor de maand juli weergegeven in vergelijking met de berekening met de verhoogde adsorptie-capaciteit (po4001) en de gemeten ortho- en totaalfosfaat-concentraties



Figuur 23. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de ortho-fosfaat-concentraties, berekend met de verhoogde fosfaatadsorptie-capaciteit (po4001) en de nieuwe beginwaarden voor het fosfaat-gehalte in het sediment (po410j), in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 24. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de totaal fosfaat-concentraties, berekend met de verhoogde fosfaatadsorptie-capaciteit (po4001) en de nieuwe beginwaarden voor het fosfaat-gehalte in het sediment (po410j), in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.

Uit figuren 23 en 24 blijkt dat de simulatie met de nieuwe begingehaltes in het sediment tot een duidelijk betere benadering van gemeten ortho- en totaal-fosfaatconcentraties leidt. Ook voor de andere maanden van 1995 waarvoor meetgegevens beschikbaar zijn, zijn de modelresultaten aanzienlijk beter.

De resultaten van de verschillende test-simulaties hebben tot de volgende conclusies geleid: Door het rekenen met verouderde zwevend slibgehalten, leidt een verhoogde adsorptie-capaciteit voor fosfaat niet tot duidelijk betere modelresultaten en aangezien er geen informatie beschikbaar is over de werkelijke AEC (Anion Exchange Capacity = de fosfaatadsorptie-capaciteit) van het zwevende slib, wordt besloten de adsorptiecapaciteit voorlopig op de oude waarde van 100 meq/m^3 te laten. Aangezien de reductiefactor F_{efact} , na herstel van de drempelwaarden FeTrshO_2 en FeTrshNO_3 , in de kalibratie geen rol (meer) speelde is er geen onderbouwing voor verandering van de waarde van deze parameter. De nieuwe beginwaarden voor het fosfaat-gehalte in het sediment leiden echter wel tot een aanzienlijke verbetering van de modelresultaten. Daarom wordt het vervolg van de kalibratie met deze nieuwe beginwaarden voortgezet. Verder wordt aanbevolen om voor toekomstige simulaties een meer op de huidige situatie afgestemde zwevend slib curve in de DELWAQ invoerfile op te nemen.

3.5 Het model voor het gedrag van de zware metalen

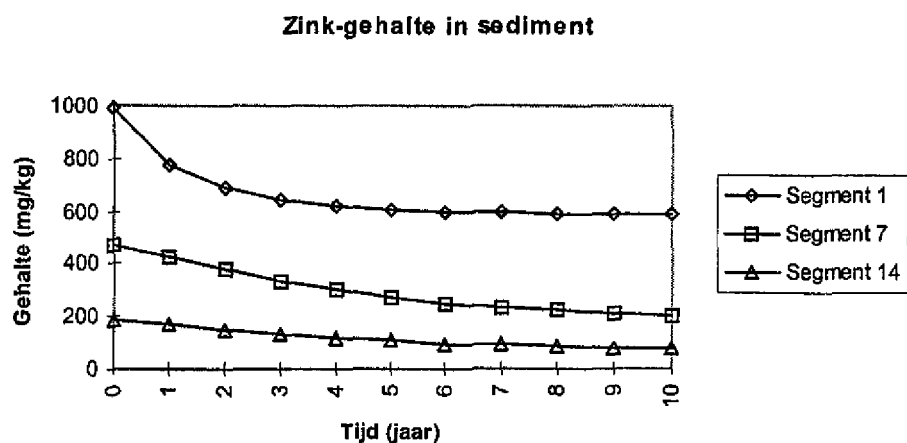
In het plan voor de kalibratie van het model voor de beschrijving van de zware metalen, zoals weergegeven paragraaf 2.7, is aangekondigd dat deze kalibratie, indien mogelijk, zal plaatsvinden door variatie van de Gibbsenergieën voor de vastlegging van de zware metalen aan de vaste fase en door variatie van de afbraak-(oplos-)snelheid van de zware metaalsulfiden. Beide groepen parameters

blijken echter niet kalibreerbaar met de combinatie PARAMOD/DELWAQ. Kalibratie van het zware metalenmodel blijkt alleen mogelijk door (handmatige) kalibratie van het zelfstandige draaiende chemische evenwichtsmodel CHARON.

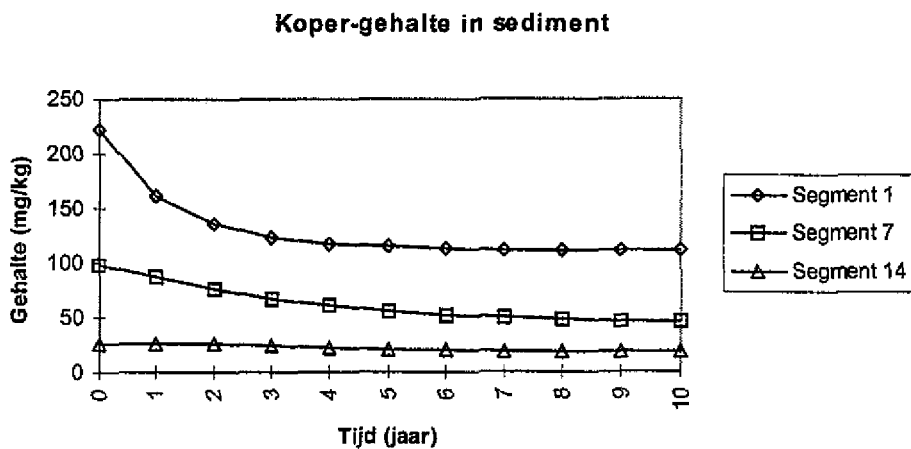
Aangezien hierin binnen dit onderzoek niet is voorzien, zal het onderzoek zich hier beperken tot een analyse van het huidige systeem op basis van gemeten en berekende opgeloste, particulaire en totale concentraties en de hieruit af te leiden schijnbare partiticoëfficiënten. Voorafgaand aan deze analyse werd het model, met de in de voorafgaande delen van de kalibratie gevonden instellingen, gerund voor een periode van 10 jaar waarbij de invoer cyclisch werd herhaald. Het resultaat hiervan is dat de zware metaal-gehalten in het sediment in evenwicht zijn gekomen met de belastingen van 1995. In figuren 25 t/m 28 is de verandering van deze gehalten weergegeven. Uit deze figuren is te zien dat de evenwichtconcentraties met de belasting van 1995 bijna altijd lager zijn dan de concentraties die in evenwicht zijn met de belasting van 1987. Bovenstrooms is de afname het grootst (segment 1) en benedenstroom het laagst (segment 14). Voor chroom is benedenstrooms een lichte toename in de tijd te zien.

De metaalgehalten in het sediment aan het eind van de 10 jaar simulatie zijn vervolgens als begin-gehalten gebruikt voor een simulatie over 1 jaar waarin de berekende opgeloste en particulaire metaal-concentraties zijn vergeleken met de gemeten concentraties. In tabel 13 zijn de gebruikte evenwichts-(begin-)gehalten voor de 21 segmenten van het totale estuarium weergegeven.

Een onderdeel van de analyse van het zware metalen-systeem in 1995 bestond uit het berekenen van de schijnbare partiticoëfficiënt tussen de opgeloste en particulaire gehalten. Omdat de beschikbare database met meetdata geen particulaire metaalgehalten bevatte, werden deze voorafgaand aan de analyse, berekend uit de op 100 mg slib genormeerde totale metaalgehalten. In figuren 29 t/m 31 zijn de berekende schijnbare partiticoëfficiënten weergegeven voor de 5 vaartochten van Herhaling SAWES waarvoor meetdata voor zware metalen beschikbaar waren. Voor chroom waren geen gemeten opgeloste concentraties beschikbaar en konden geen partitie-coëfficiënten worden berekend.

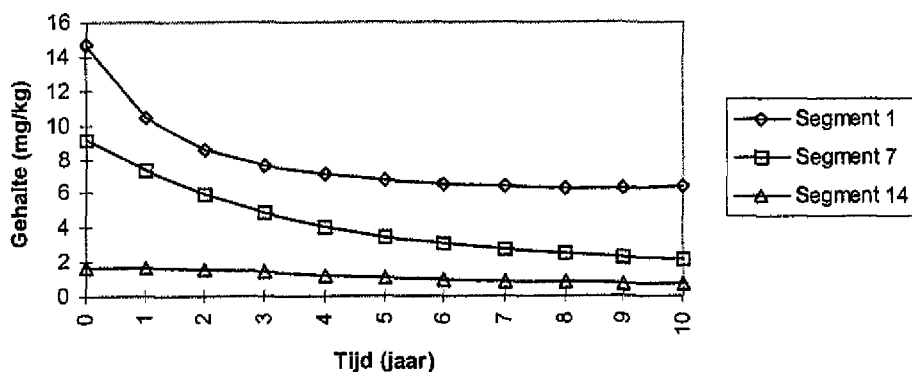


Figuur 25. Berekende verloop van het zink-gehalte in het sediment in drie segmenten van het Schelde-estuarium, beginnend in de evenwichtssituatie van 1987 en met cyclische zink-belasting uit 1995.



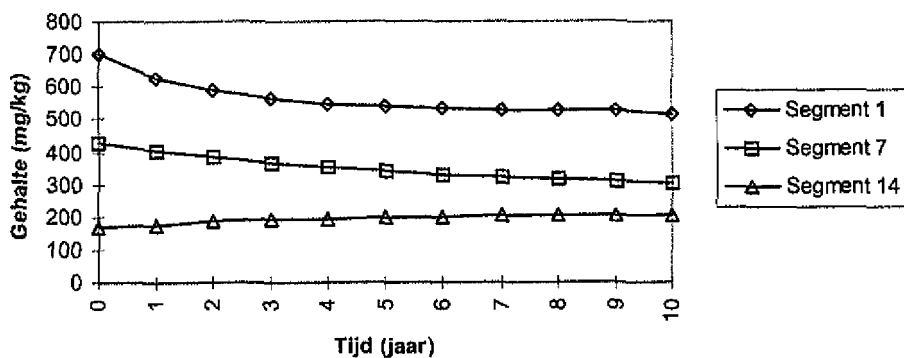
Figuur 26. Berekende verloop van het koper-gehalte in het sediment in drie segmenten van het Schelde-estuarium, beginnend in de evenwichtssituatie van 1987 en met cyclische koper-belasting uit 1995.

Cadmium-gehalte in sediment



Figuur 27. *Berekende verloop van het cadmium-gehalte in het sediment in drie segmenten van het Schelde-estuarium, beginnend in de evenwichtssituatie van 1987 en met cyclische cadmium-belasting uit 1995.*

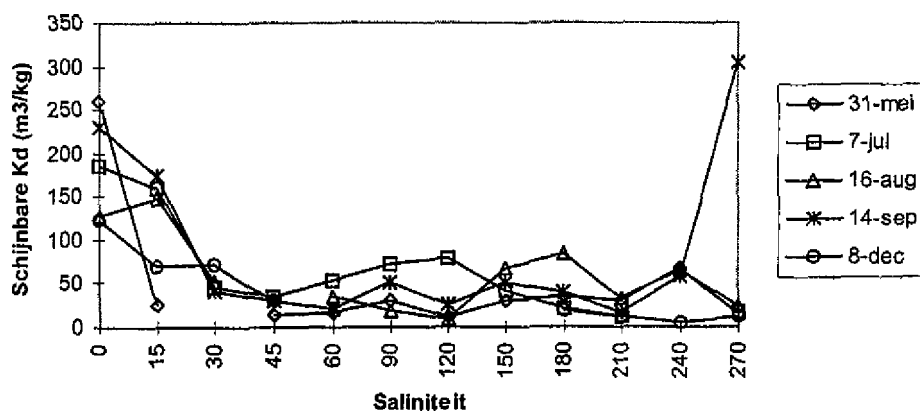
Chroom-gehalte in sediment



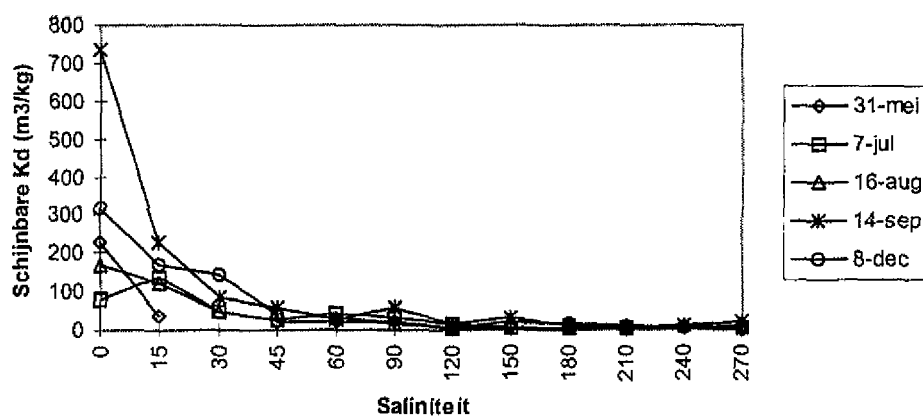
Figuur 28. *Berekende verloop van het chroom-gehalte in het sediment in drie segmenten van het Schelde-estuarium, beginnend in de evenwichtssituatie van 1987 en met cyclische chroom-belasting uit 1995.*

Tabel 13. De evenwichtsgehaltenes van zink, koper, cadmium en chroom in het sediment van de 21 segmenten van het Schelde-estuarium die als nieuwe beginwaarden van de simulatie voor 1995 zijn gebruikt.

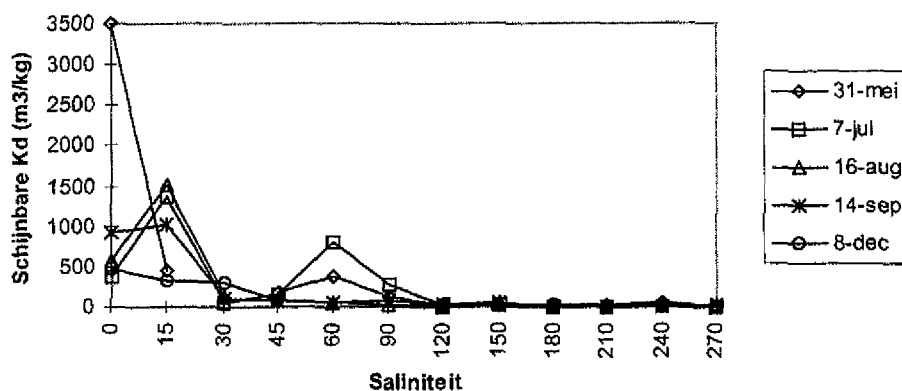
Segment	Zink (mg/kg)	Koper (mg/kg)	Cadmium (mg/kg)	Chroom (mg/kg)
1	592	111	6.36	512
2	508	98.2	5.53	514
3	377	78.6	4.14	454
4	303	66.1	3.28	395
5	263	59.6	2.80	357
6	223	49.9	2.34	323
7	203	45.4	2.12	305
8	183	40.8	1.89	287
9	158	35.2	1.60	266
10	134	30.9	1.33	246
11	115	25.8	1.12	231
12	102	23.1	0.98	222
13	91.4	20.7	0.85	214
14	75.9	17.7	0.70	206
15	34.3	9.14	0.31	187
16	72.3	16.1	0.68	195
17	114	17.8	0.64	115
18	165	19.5	0.41	13.4
19	170	20.2	0.34	9.55
20	156	19.5	0.49	49.4
21	157	19.6	0.51	48.4



Figuur 29. De uit de meetdata afgeleide schijnbare partitie-coëfficiënten voor zink voor 5 vaartochten van Herhaling SAWES in 1995 uitgezet tegen de saliniteitsklasse.



Figuur 30. De uit de meetdata afgeleide schijnbare partitie-coëfficiënten voor koper voor 5 vaartochten van Herhaling SAWES in 1995 uitgezet tegen de saliniteitsklasse.



Figuur 31. De uit de meetdata afgeleide schijnbare partitie-coëfficiënten voor cadmium voor 5 vaartochten van Herhaling SAWES in 1995 uitgezet tegen de saliniteitsklasse.

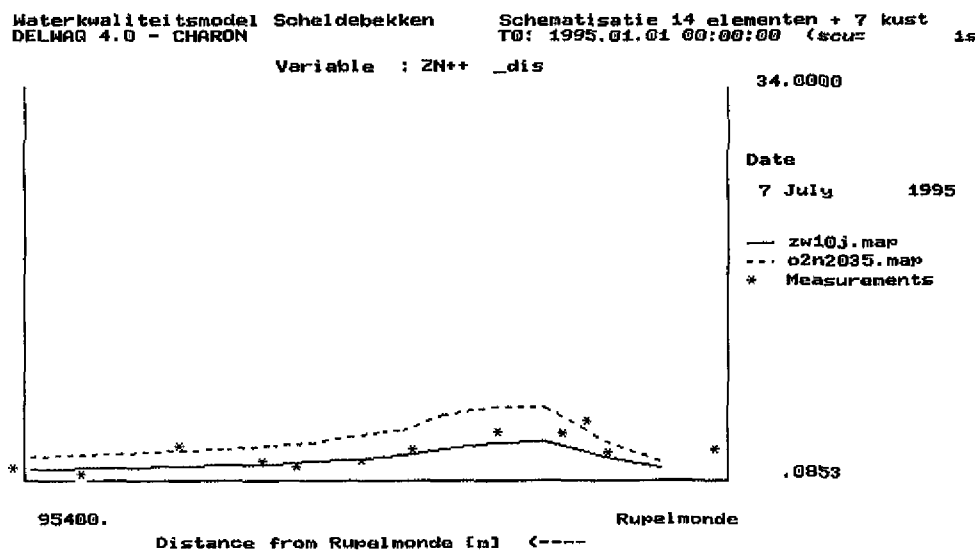
Uit de hoge waarden voor de schijnbare partitiecoëfficiënt in het bovenstroomse deel van het estuarium (lage saliniteit in figuren 29 t/m 31) blijkt dat ook in de situatie van 1995 nog sprake is van een sulfidisch milieu. Waarden hoger dan 105 m³/kg voor zink, 55 m³/kg voor koper en 100 m³/kg voor cadmium (Van Gils en Ouboter, 1995) duiden er op dat de partitie niet kan worden verklaard met een adsorptie-bepaald systeem. Voor zink en koper wordt deze grens voornamelijk overschreden in de eerste twee saliniteitsklassen (0 en 15) in bijna alle metingen tussen 31 mei en 8 december. Voor cadmium vindt overschrijding ook plaats in de saliniteitsklassen 30-90 in de periode 31 mei tot 7 juli. De orde van grootte van zowel de schijnbare partitiecoëfficiënten in het sulfidische deel van het estuarium als de adsorptie-bepaalde partitiecoëfficiënten in het oxidische deel van het estua-

rium zijn vergelijkbaar met die gerapporteerd in Van Gils en Ouboter (1995) voor het systeem in 1987. Het feit dat de nieuwe berekende partititicoëfficiënten in het adsorptie-bepaalde deel van het estuarium van vergelijkbare grootte zijn als de oude, geven een indicatie dat het niet nodig is de Gibbsenergiën voor metaal-adsorptie aan te passen.

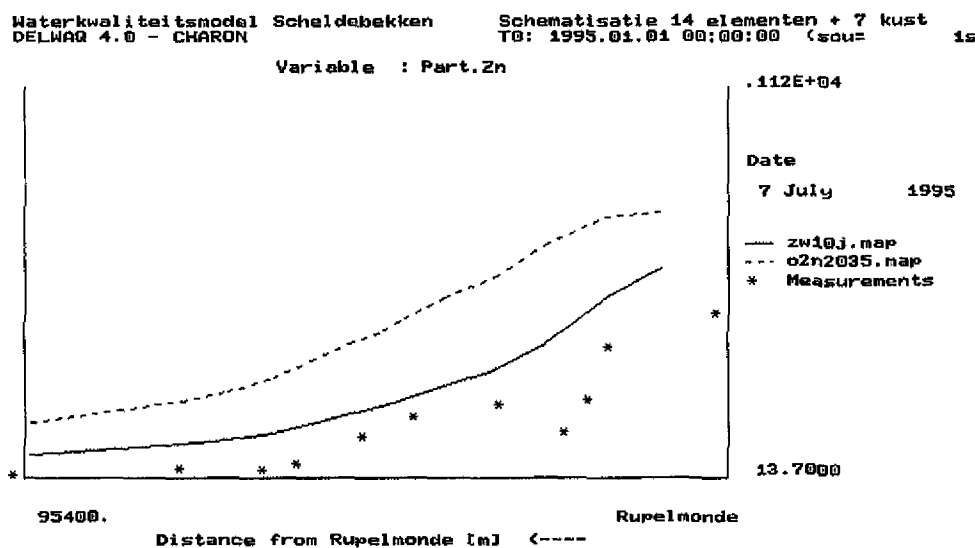
In figuren 32 t/m 35 zijn de berekende en gemeten opgeloste en particuliere zinkconcentraties voor juli en december 1995 weergegeven. Hierin is te zien dat de opgeloste (lage) zinkconcentraties in juli goed worden beschreven met de nieuwe begingehaltes en de particuliere gehalten redelijk goed en in ieder geval beter dan met de oude begingehaltes. In december lijken de particuliere zinkgehalten in goede overeenstemming met de gemeten gehalten, maar de opgeloste concentraties zijn beduiden lager dan de gemeten concentraties en beschrijven de situatie nog minder goed dan de simulatie met de oude begingehaltes. Overigens ontbreken er in de figuur met particuliere gehalten juist in het gebied met de hoge opgeloste concentraties een viertal meetdata m.b.t. het zwevend slibgehalte en konden de particuliere zinkgehalten ter plekke niet worden berekend.

De meest waarschijnlijke verklaring voor de discrepantie tussen de berekende en de gemeten opgeloste zinkconcentraties ligt in het feit dat alle zink-invoer aan de bovenrand van het modelsysteem in de vorm van zinksulfide aan het model worden aangeboden. In het model wordt dit zinksulfide met het toenemen van de zuurstofconcentratie stroomafwaarts opgelost. In een systeem waarbij het bovenstrooms instromend water zuurstofloos is, is dit een bruikbaar concept. Het Schelde-systeem is echter aan het veranderen en het binnenstromende water bevat tegenwoordig al hoge concentraties opgelost zink, zeker in de winterperiode als het zuurstofgehalte van het water al hoog is. Omdat de temperaturen in de winter ook nog eens laag zijn, heeft het model het in deze periode extra moeilijk om het zinksulfide op te lossen. Verder kan nalevering van zink uit gereduceerde sedimentlagen, die na slibverwijdering zijn blootgesteld aan een oxiderend milieu, een rol spelen.

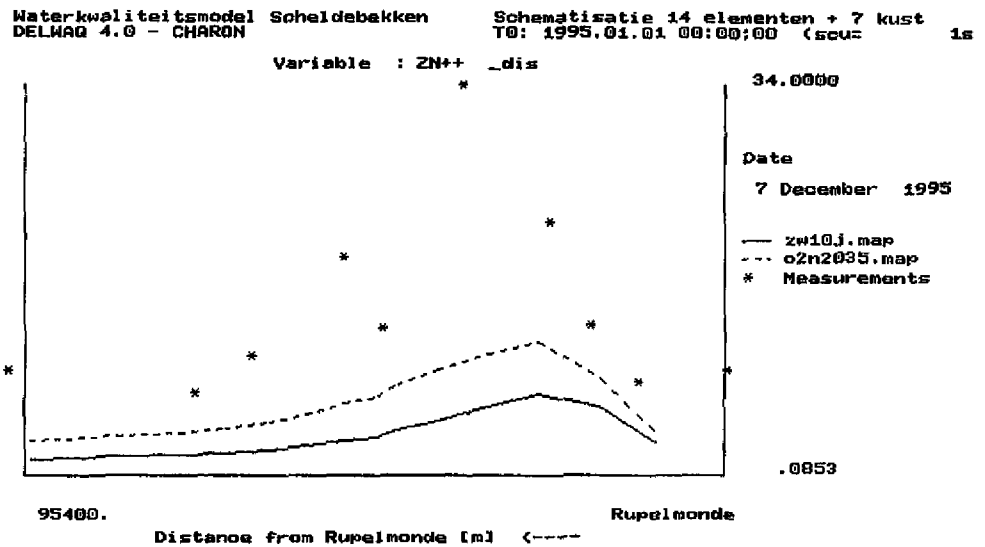
In figuren 36 t/m 39 zijn de berekende en gemeten opgeloste en particuliere koperconcentraties voor juli en december 1995 weergegeven. Hierin is te zien dat voor koper min of meer dezelfde conclusie als voor zink kan worden getrokken: In juli komen de berekende opgeloste koperconcentraties redelijk overeen met de gemeten concentraties maar in december zijn de berekende concentraties duidelijk te laag. De berekende particuliere kopergehalten zijn in juli beter in overeenstemming met de gemeten gehalten dan met de oude begingehaltes in het sediment, maar desondanks te hoog. In december zijn ze in goede overeenstemming met gemeten gehalten, met weer het voorbehoud van de 4 ontbrekende meetpunten in het middengebied. Gezien de overeenkomsten met de afwijkingen die bij zink werden vastgesteld, ligt het voor de hand te veronderstellen dat er voor de afwijkingen bij de koperconcentraties vergelijkbare oorzaken zijn.



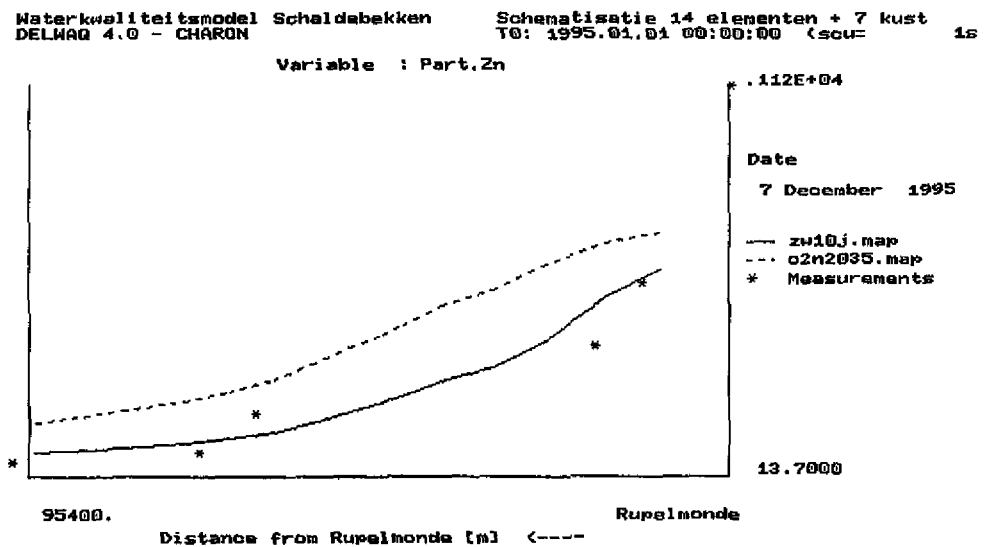
Figuur 32. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste zinkconcentraties (mg/m^3), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtsgeltes in het sediment, in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



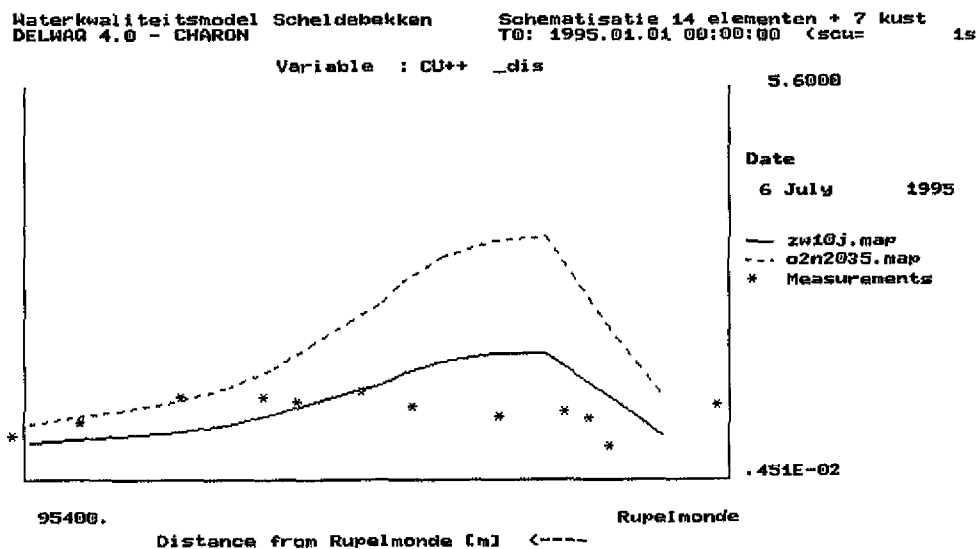
Figuur 33. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particuliere zinkgehaltenes (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtsgeltes in het sediment, in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



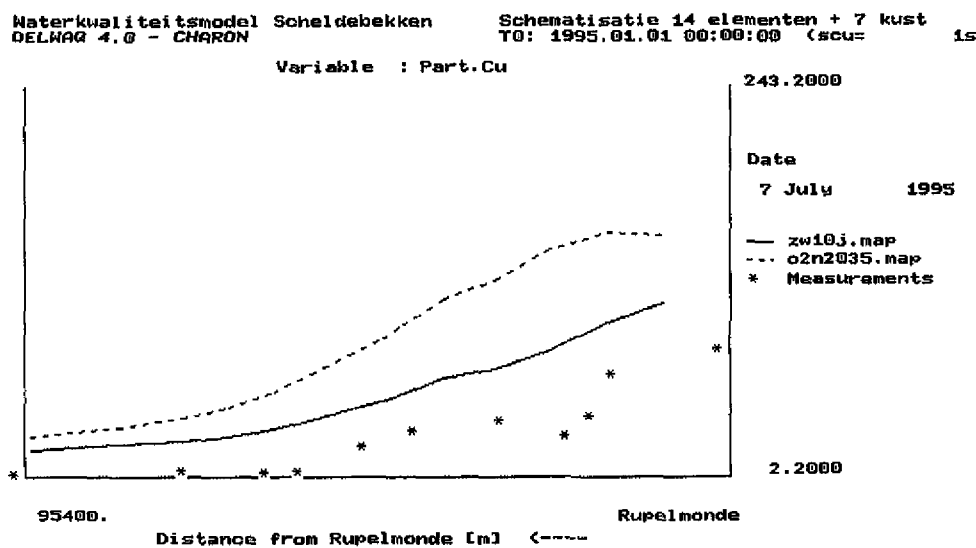
Figuur 34. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste zinkconcentraties (mg/m^3), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtsgehalten in het sediment, in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



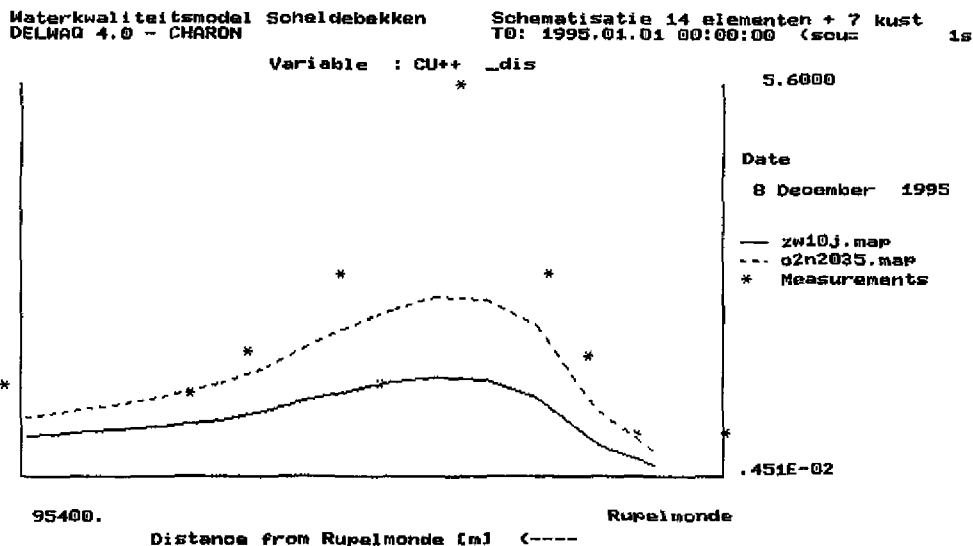
Figuur 35. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particuliere zinkgehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtsgehalten in het sediment, in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



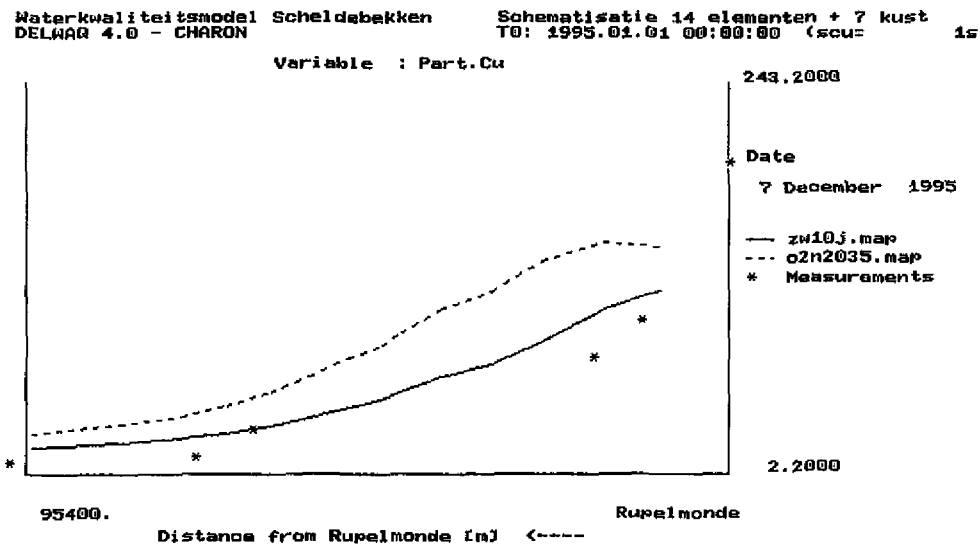
Figuur 36. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste koperconcentraties (mg/m^3), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtgehalten in het sediment, in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 37. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particuliere kopergehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtgehalten in het sediment, in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 38. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste koper-concentraties (mg/m^3), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtsgehaltenes in het sediment, in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



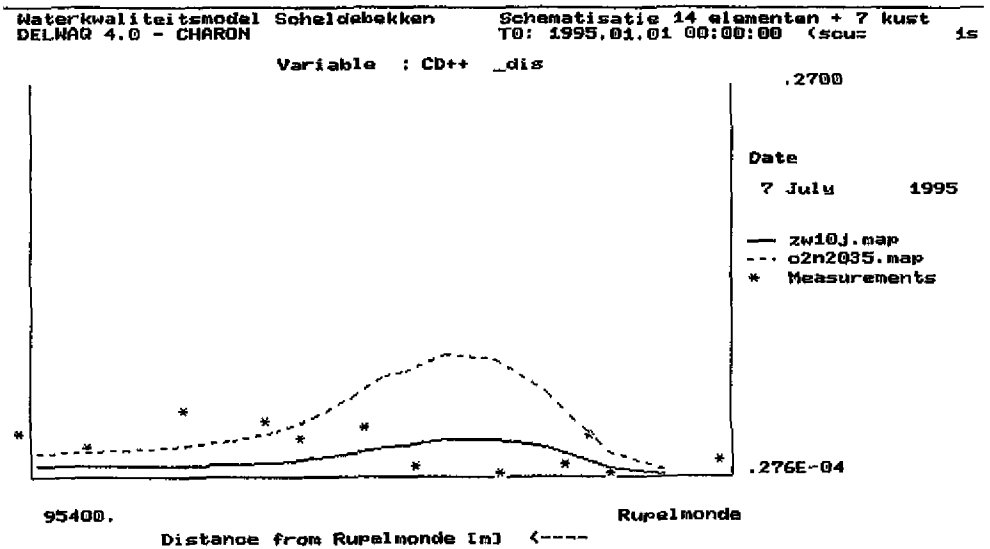
Figuur 39. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particuliere koper-gehaltenes (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtsgehaltenes in het sediment, in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.

In figuren 40 t/m 43 zijn de berekende en gemeten opgeloste en particuliere cadmium-concentraties voor juli en december 1995 weergegeven. Hierin is voor cadmium hetzelfde patroon te herkennen als voor zink en koper: In juli komen de berekende opgeloste cadmium-concentraties redelijk overeen met de gemeten concentraties maar in december zijn de berekende concentraties weer te laag. De

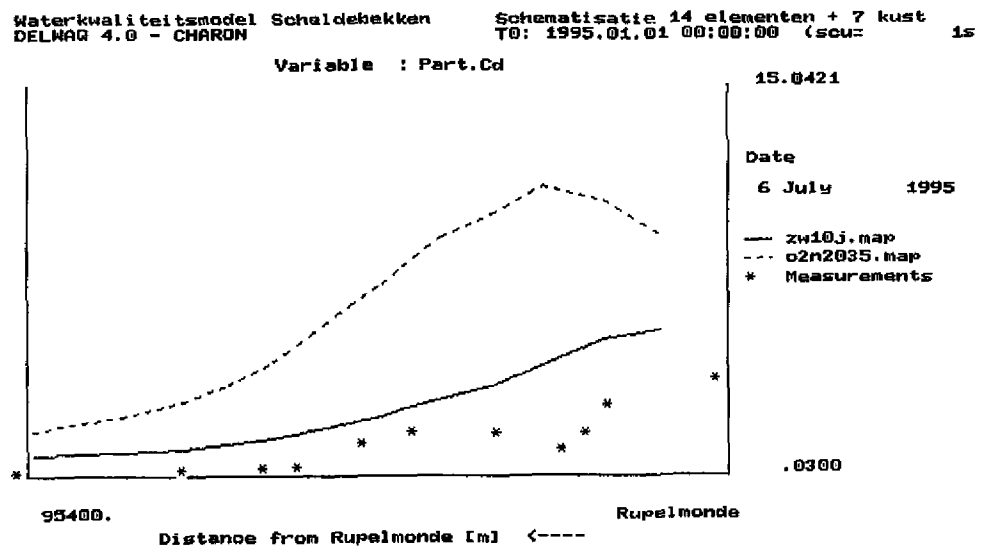
berekende particuliere cadmiumgehalten zijn in juli redelijk in overeenstemming met de gemeten gehalten (hoewel iets te hoog) en in december weer in goede overeenstemming, in ieder geval voor de relatief weinige beschikbare meetpunten. Voor cadmium gelden waarschijnlijk weer dezelfde mogelijke verklaringen voor de verschillen tussen de berekende en gemeten concentraties en gehalten als voor zink en koper.

In figuren 44 en 45 zijn de berekende en gemeten particuliere chroom-gehalten voor juli en december 1995 weergegeven. Metingen van opgeloste chroom-concentraties waren niet beschikbaar, dus vergelijking met berekende concentraties was niet mogelijk. Aangezien de particuliere metaal-gehalten vooral worden bepaald door de grootte van de lozingen en de slibbalans, ligt het voor de hand dat de verschillen tussen de berekende en gemeten chroom-gehalten voor een groot deel worden veroorzaakt door afwijkingen tussen de schattingen en de werkelijkheid van deze twee parameters. Wel kan worden geconstateerd dat de nieuwe uitgangssituatie van chroom in het sediment in ieder geval bovenstrooms tot een iets betere beschrijving van de werkelijkheid leidt.

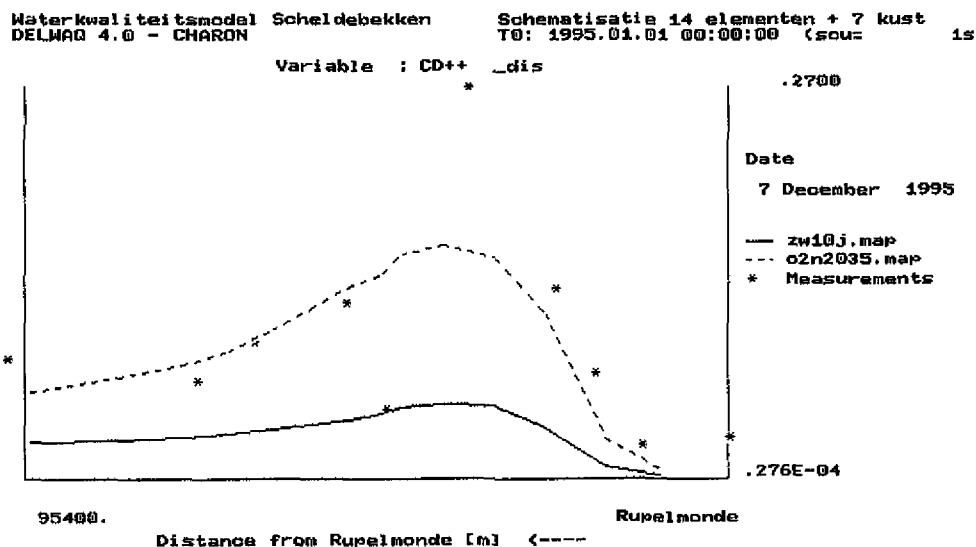
Samenvattend kan worden geconcludeerd dat het gebruik van de nieuwe begingehalten in het sediment voor alle zware metalen tot een verbetering leidt in de beschrijving van vooral de particuliere metaal-gehalten. Verder kan worden geconcludeerd dat het model de opgeloste metaal-concentraties in de zomer redelijk goed beschrijft, maar in de winter duidelijk te lage concentraties berekend. De meest waarschijnlijke verklaring hiervoor is het feit dat invoer van zink, koper en cadmium aan de bovenrand in sulfide-vorm aan het model worden aangeboden, terwijl dit in de huidige situatie (met hogere bovenstroomse zuurstofconcentraties, vooral in de winter) niet meer volledig opgaat. Verder kan slibverwijdering oudere, sulfide-houdende, sedimentlagen blootstellen aan een oxiderend milieu, waardoor de metaalsulfiden in oplossing gaan.



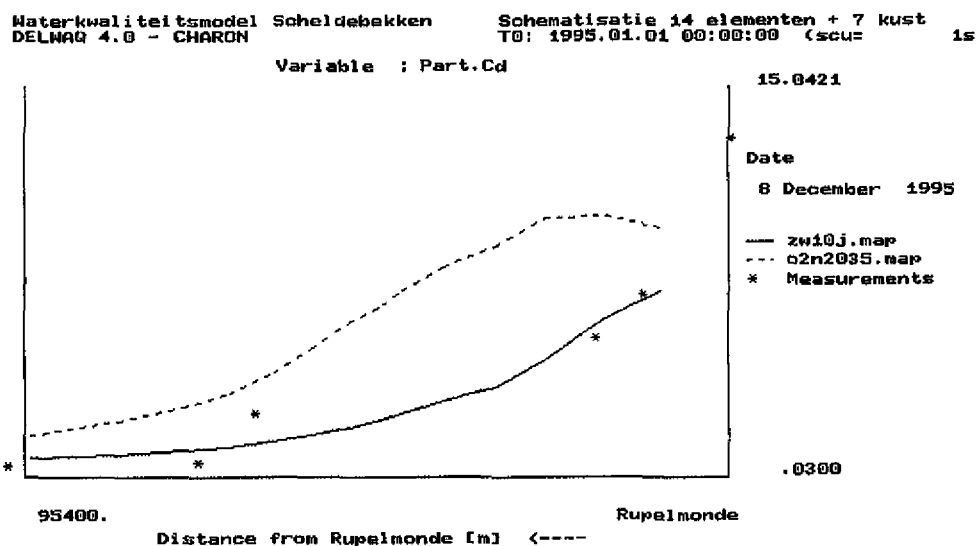
Figuur 40. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste cadmium-concentraties (mg/m^3), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtsgehalten in het sediment, in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



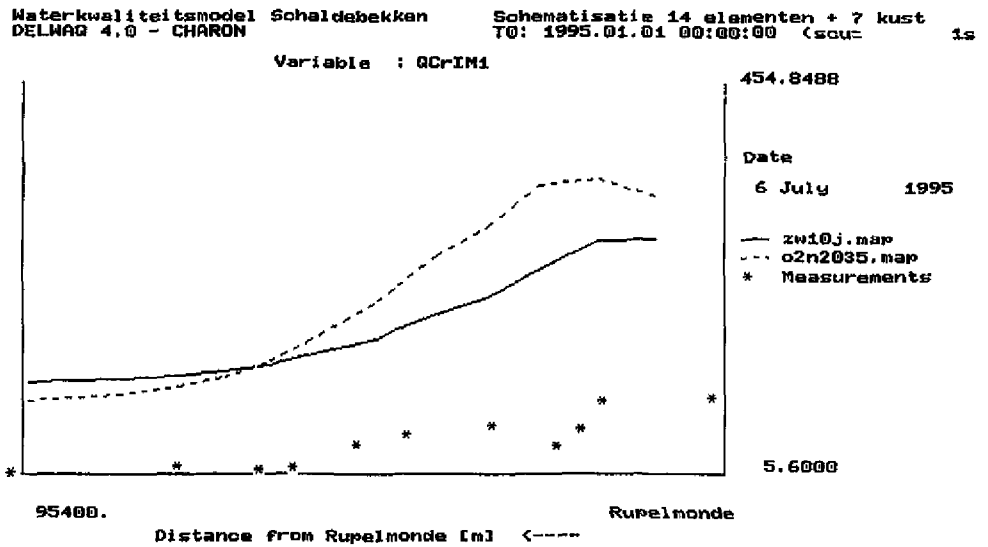
Figuur 41. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particulaire cadmium-gehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtsgehalten in het sediment, in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



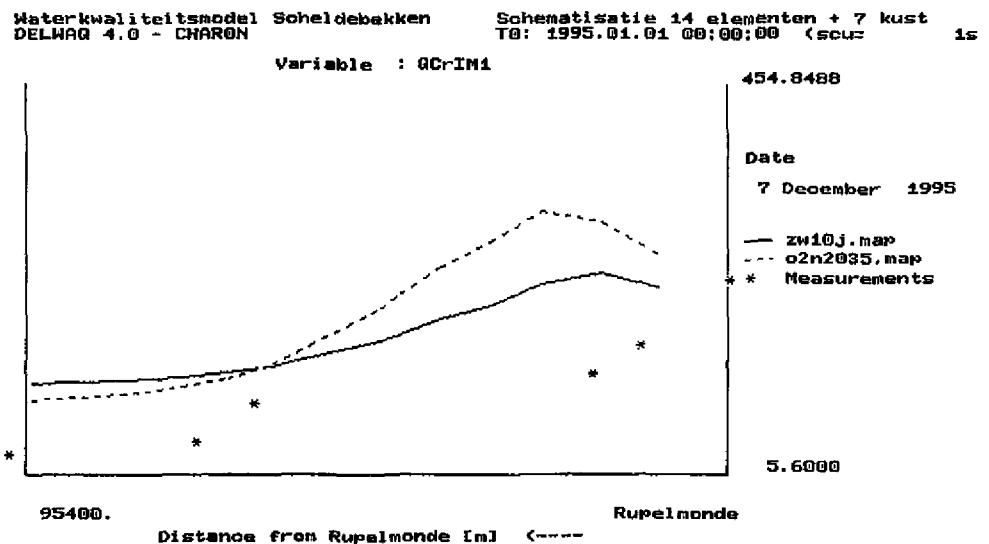
Figuur 42. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste cadmium-concentraties (mg/m^3), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtsgehalten in het sediment, in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 43. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particuliere cadmium-gehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtsgehalten in het sediment, in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 44. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particulare chroomgehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtgehalten in het sediment, in juli 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.



Figuur 45. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particulare chroomgehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (o2n2035) evenwichtgehalten in het sediment, in december 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties.

3.6 Overzicht van aanpassingen aan de modelinvoer

In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de uit de in de vorige paragrafen beschreven kalibratie voortgekomen aanpassingen van de modelinvoer. Van elk deelmodel worden in een tabel zowel de nieuwe als de oude parameterwaarden weergegeven.

Het transportmodel voor opgeloste stoffen

Tabel 14. *Dispersiecoëfficiënten (blok 4 van DELWAQ.inp, eerste helft pointertabel voor dispersie) zoals gevonden na kalibratie op gemeten chloride-concentraties in 1995 (nieuwe waarde) in vergelijking met de oude waarde.*

Segment (van)	Segment (naar)	Nieuwe waarde	Oude waarde
in	1	0	0
1	2	100	50
2	3	100	50
3	4	200	65
4	5	250	133
5	6	200	202
6	7	200	199
7	8	200	134
8	9	150	132
9	10	150	162
10	11	200	195
11	12	300	209
12	13	350	168
13	14	400	329
14	uit	0	0

Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding

Tabel 15. *De parameterwaarden voor het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding (blok 7 van DELWAQ.inp, constanten) zoals gevonden na kalibratie op gemeten zuurstof-, nitraat-, en ammonium-concentraties en gemeten pH-waarden in 1995 (nieuwe waarde) in vergelijking met de oude waarde.*

	Nieuwe waarde	Oude waarde
KLREAR	1.236	1.074
RCBODC	0.154	0.163
RCOON%	0.092	0.031
RCNit	0.356	0.171
RCDenSed	0.016	0.055
RCDenWat	0.289	0.027
Curvat	3.246	2.180

Het fytoplanktonmodel

De parameterwaarden van het fytoplanktonmodel zijn niet veranderd.

Het model voor de fosforhuishouding

Tabel 16. De parameterwaarden voor het model voor de fosforhuishouding (blok 7 van DELWAQ.inp, constanten) na correctie (nieuwe waarde) in vergelijking met de (foutieve) oude waarde..

	Nieuwe waarde	Oude waarde
FeTrshO2	3.0	1.6
FeTrshNO3	1.6	3.0

Tabel 17. De nieuwe beginwaarden voor het fosfaatgehalte (AAPS1 in blok 8 van DELWAQ.inp) in het sediment van de 21 segmenten van het Schelde-estuarium (g/segment), bepaald na 10 jaar cyclisch rekenen met emissie-data voor 1995, in vergelijking met de oude beginwaarden.

Segment	Nieuwe waarde	Oude waarde
1	4.4520E+08	6.581E+08
2	4.2244E+08	7.036E+08
3	6.8782E+08	1.399E+09
4	2.4284E+08	5.277E+08
5	5.4079E+08	1.236E+09
6	5.2392E+08	1.324E+09
7	3.0153E+08	7.943E+08
8	5.3570E+08	1.358E+09
9	4.2354E+08	1.043E+09
10	3.1285E+08	7.625E+09
11	6.5874E+08	1.518E+09
12	5.2080E+08	1.060E+09
13	7.8942E+08	1.296E+09
14	9.3813E+08	1.337E+09
15	2.8718E+09	2.852E+09
16	2.3171E+09	2.932E+09
17	2.2991E+09	2.563E+09
18	7.0092E+08	4.015E+09
19	6.1221E+08	6.399E+09
20	1.4758E+09	1.654E+09
21	1.0668E+09	1.198E+09

Het model voor het gedrag van de zware metalen

Tabel 18. De nieuwe beginwaarden voor het cadmium- en kopergehalte (CdS1 en CuS1 in blok 8 van DELWAQ.inp) in het sediment van de 21 segmenten van het Schelde-estuarium (g/segment), bepaald na 10 jaar cyclisch rekenen met emissie-data voor 1995, in vergelijking met de oude beginwaarden.

Segment	Cadmium	Cadmium	Koper	Koper
	Nieuwe waarde	Oude waarde	Nieuwe waarde	Oude waarde
1	6.495E+05	1.418E+06	1.134E+07	2.156E+07
2	5.842E+05	1.431E+06	1.037E+07	2.132E+07
3	9.084E+05	3.326E+06	1.722E+07	4.182E+07
4	3.214E+05	1.381E+06	6.477E+06	1.554E+07
5	7.481E+05	3.147E+06	1.591E+07	3.301E+07

Segment	Cadmium Nieuwe waarde	Cadmium Oude waarde	Koper Nieuwe waarde	Koper Oude waarde
6	7.851E+05	3.274E+06	1.675E+07	3.474E+07
7	4.828E+05	1.981E+06	1.036E+07	2.125E+07
8	9.317E+05	3.497E+06	2.014E+07	3.829E+07
9	7.909E+05	2.760E+06	1.737E+07	3.142E+07
10	6.085E+05	2.080E+06	1.374E+07	2.478E+07
11	1.327E+06	4.374E+06	3.059E+07	5.451E+07
12	1.017E+06	3.081E+06	2.397E+07	4.032E+07
13	1.443E+06	3.572E+06	3.507E+07	5.094E+07
14	1.538E+06	3.450E+06	3.867E+07	5.388E+07
15	2.280E+06	3.896E+06	6.774E+07	9.885E+07
16	4.679E+06	9.190E+06	1.102E+08	1.475E+08
17	7.784E+06	1.011E+07	2.165E+08	1.669E+08
18	6.398E+06	1.065E+06	3.043E+08	3.500E+07
19	4.990E+06	5.434E+05	2.952E+08	2.598E+07
20	6.406E+06	4.021E+06	2.550E+08	8.303E+07
21	5.083E+06	3.155E+06	1.965E+08	6.405E+07

Tabel 19. De nieuwe beginwaarden voor het zink- en chroomgehalte (ZnSI en CrSI in blok 8 van DELWAQ.inp) in het sediment van de 21 segmenten van het Schelde-estuarium (g/segment), bepaald na 10 jaar cyclisch rekenen met emissie-data voor 1995, in vergelijking met de oude beginwaarden.

Segment	Zink Nieuwe waarde	Zink Oude waarde	Chroom Nieuwe waarde	Chroom Oude waarde
1	6.045E+07	9.561E+07	5.226E+07	6.804E+07
2	5.360E+07	9.392E+07	5.426E+07	7.159E+07
3	8.264E+07	1.863E+08	9.948E+07	1.633E+08
4	2.973E+07	6.875E+07	3.868E+07	6.145E+07
5	7.006E+07	1.506E+08	9.529E+07	1.388E+08
6	7.502E+07	1.652E+08	1.083E+08	1.506E+08
7	4.633E+07	1.032E+08	6.946E+07	9.312E+07
8	9.014E+07	1.954E+08	1.417E+08	1.712E+08
9	7.781E+07	1.688E+08	1.312E+08	1.432E+08
10	6.132E+07	1.388E+08	1.128E+08	1.154E+08
11	1.364E+08	3.195E+08	2.745E+08	2.614E+08
12	1.066E+08	2.481E+08	2.310E+08	2.036E+08
13	1.548E+08	3.397E+08	3.633E+08	2.861E+08
14	1.657E+08	3.805E+08	4.503E+08	3.426E+08
15	2.541E+08	8.516E+08	1.385E+09	1.021E+09
16	4.964E+08	1.127E+09	1.338E+09	9.444E+08
17	1.391E+09	1.315E+09	1.394E+09	9.297E+08
18	2.585E+09	3.654E+08	2.086E+08	2.234E+08
19	2.485E+09	2.961E+08	1.393E+08	1.164E+08
20	2.030E+09	7.018E+08	6.438E+08	4.385E+08
21	1.572E+09	5.421E+08	4.852E+08	3.267E+08

4. Validatie van het model

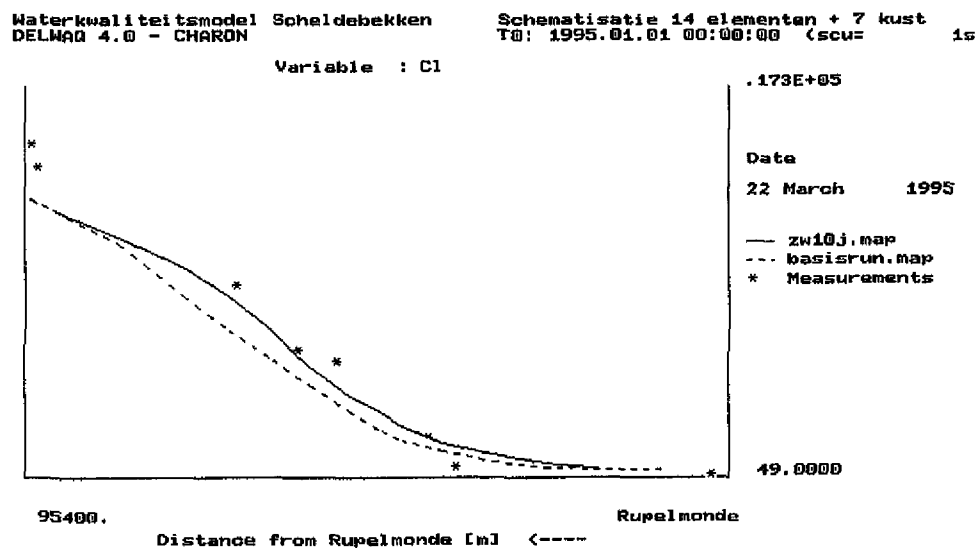
In dit hoofdstuk worden de modelresultaten van het gekalibreerde model vergeleken met meetdata uit een onafhankelijke gegevensset over 1995. Het betreft hier de meetdata van de directories WAKWAL, IHE en BAALHOEK op de hoofd-directory LIFE. Omdat validatie van een complex model zoals het waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium veel verder gaat dan visuele vergelijking van modeluitkomsten met meetdata alleen, is hier eigenlijk eerder sprake van verificatie. Deze verificatie dient vooral om een indruk te krijgen van het 'reproducerend vermogen' van het gekalibreerde model. De resultaten van de verificatie worden in het kader van dit onderzoek niet gebruikt om het gekalibreerde model nog verder aan te passen.

De verificatie is uitgevoerd door de belangrijkste parameters van de verschillende deelmodellen in langsprofielen door het Schelde-estuarium te vergelijken met meetdata, zoals dat ook in de kalibratie is gebeurd. Deze (visuele) vergelijking is gemaakt op twee tijdstippen in 1995. Omdat voor de kalibratie alleen meetdata beschikbaar waren voor de periode eind mei t/m december, is hier één van de twee data gekozen in het voorjaar (februari-maart) om te kunnen beoordelen hoe het gekalibreerde model buiten de kalibratie-periode functioneert. Het tweede tijdstip is gekozen in het najaar (augustus-september), zodat de verificatie plaatsvindt bij twee duidelijk verschillende omstandigheden (lage temperaturen en hogere debieten in het voorjaar en hoge temperaturen en lagere debieten in het najaar). De precieze data waarop de vergelijking plaatsvindt is afhankelijk gemaakt van de beschikbaarheid van meetdata. Ter illustratie zijn ook de modelresultaten met de oude modelinstellingen (basisrun) in de figuren weergegeven.

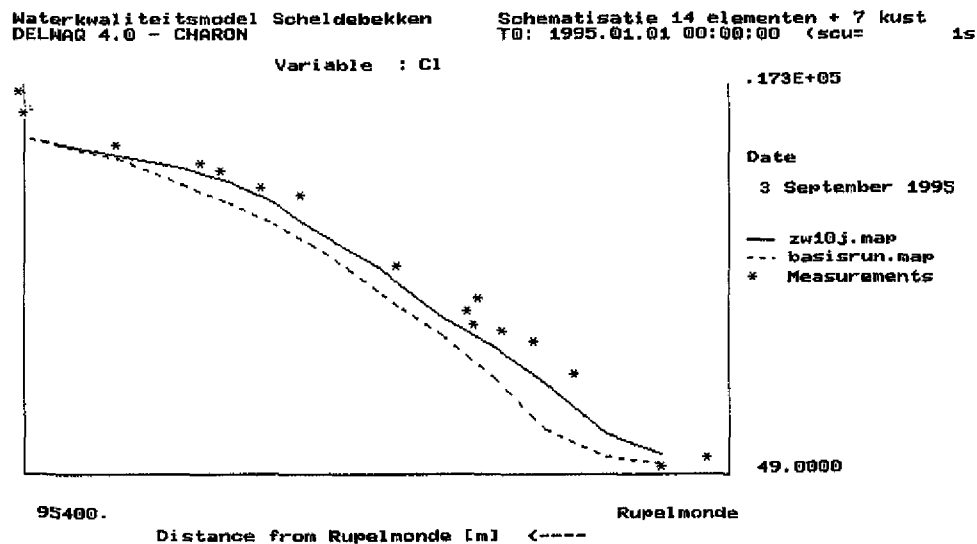
Voor sommige parameters, met name de zware metalen, is de dataset voor verificatie zeer beperkt.

4.1 Het transportmodel voor opgeloste stoffen

De chloride-concentratie is een graadmeter voor de juistheid van het transportmodel voor opgeloste stoffen omdat het een conservatieve parameter is. In figuren 46 en 47 zijn de gemeten chloride-concentraties uitgezet tegen de meetdata. Voor beide getoonde tijdstippen, maar ook op andere tijdstippen in 1995 worden de gemeten chloride-concentraties uit de onafhankelijke dataset goed benaderd door het model met de nieuwe instellingen. Dit is niet verwonderlijk omdat de dispersie-coëfficiënten eerder zijn bepaald met behulp van alle beschikbare meetdata (zowel die van Herhaling SAWES als WAKWAL). De nieuwe instellingen beschrijven de chloride-concentraties beter dan de oude instellingen.



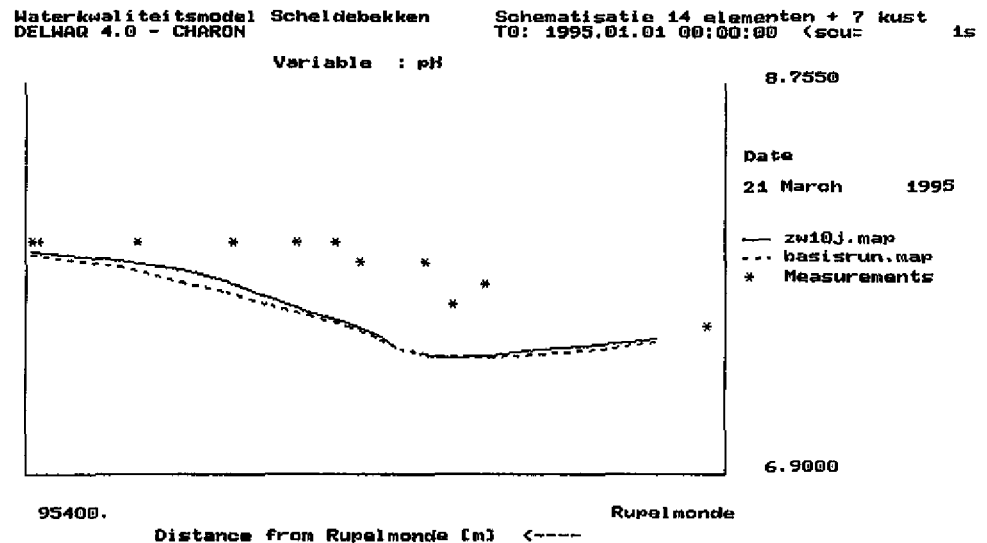
Figuur 46. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chloride-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in maart 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



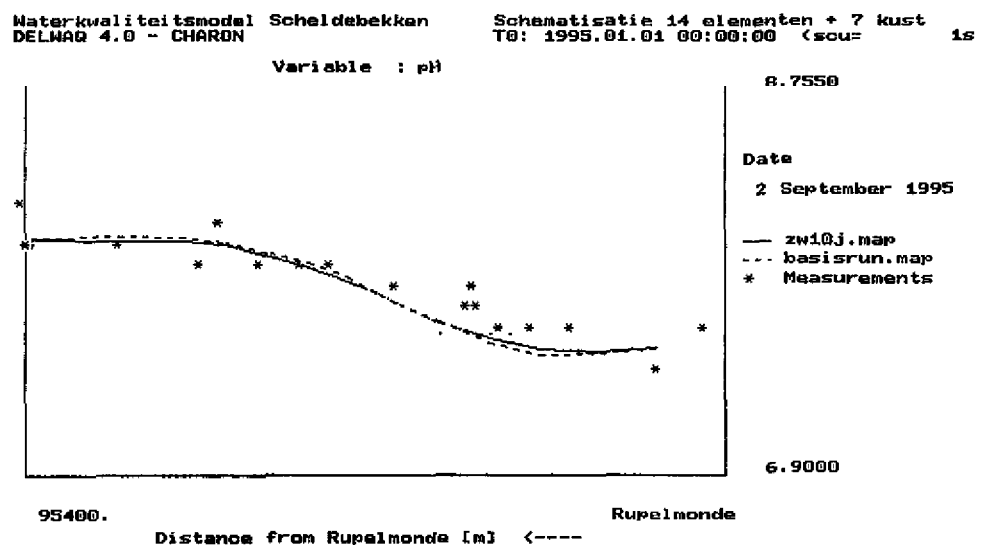
Figuur 47. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chloride-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in september 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

4.2 Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding

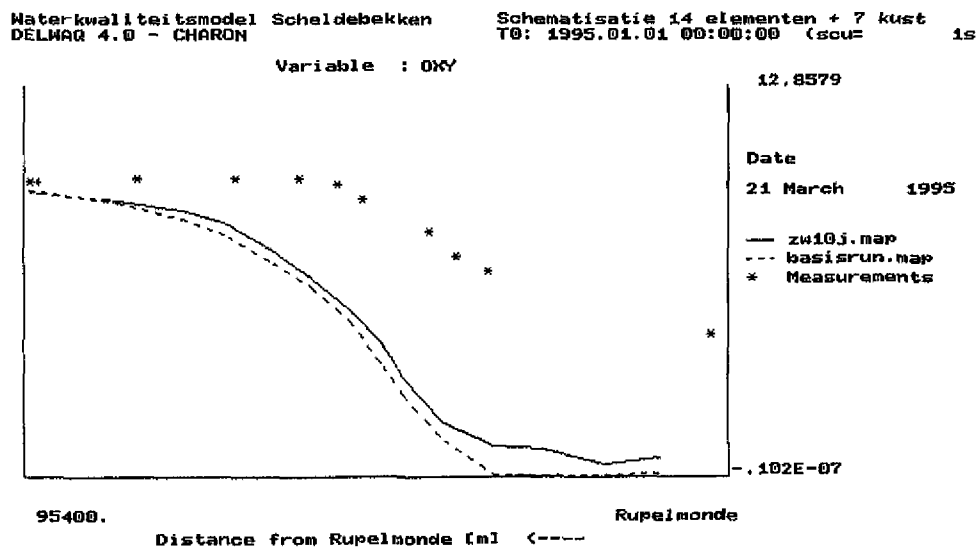
Voor de verificatie van het model voor de zuurstof- en stikstof-huishouding is gekeken naar de berekende en gemeten pH en de berekende en gemeten zuurstof-, nitraat-, en ammonium-concentraties. In figuren 48 t/m 55 zijn deze data weergegeven.



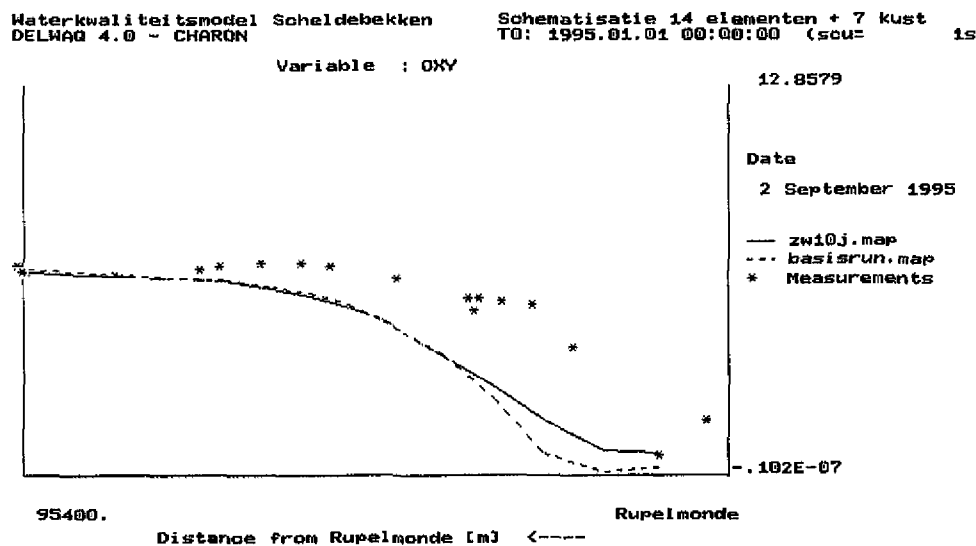
Figuur 48. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de pH-waarden, berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in maart 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



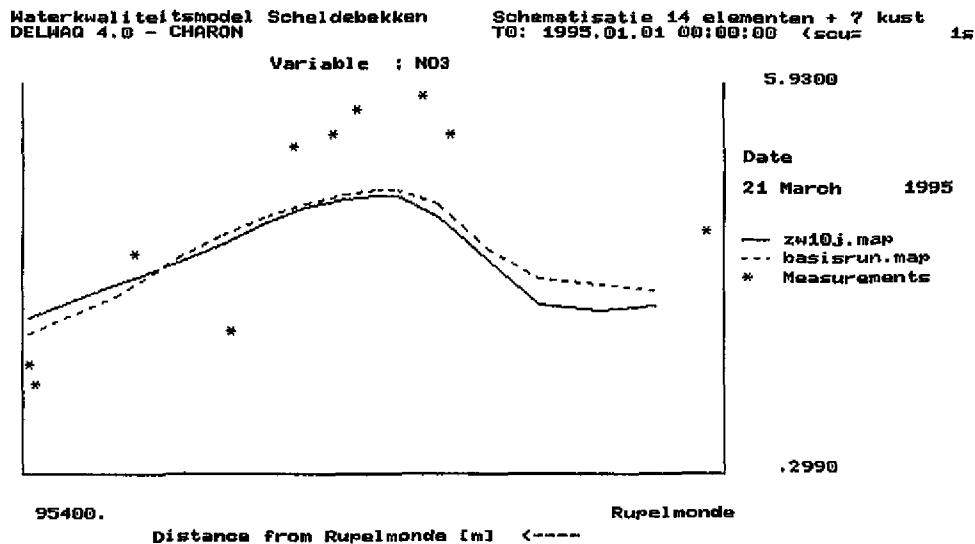
Figuur 49. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de pH-waarden, berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in september 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



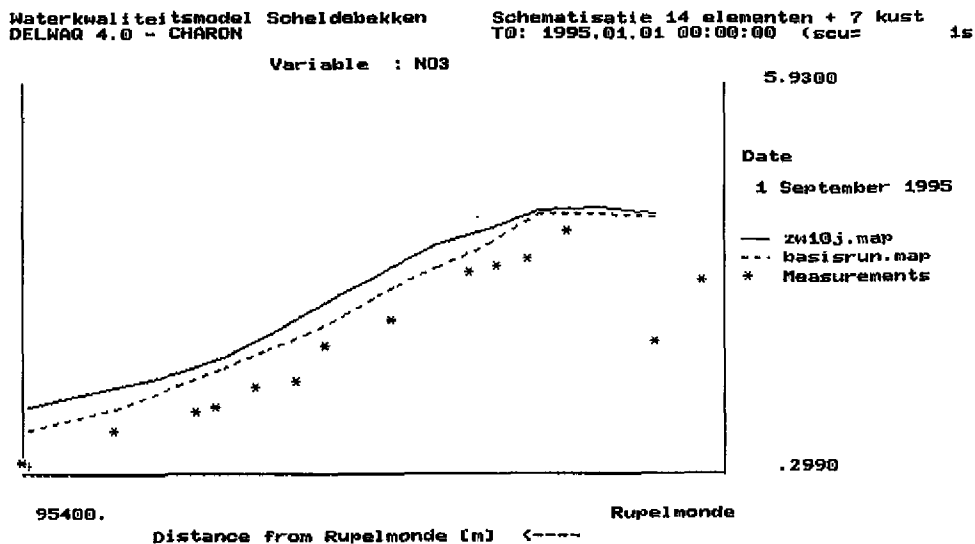
Figuur 50. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de zuurstof-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in maart 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



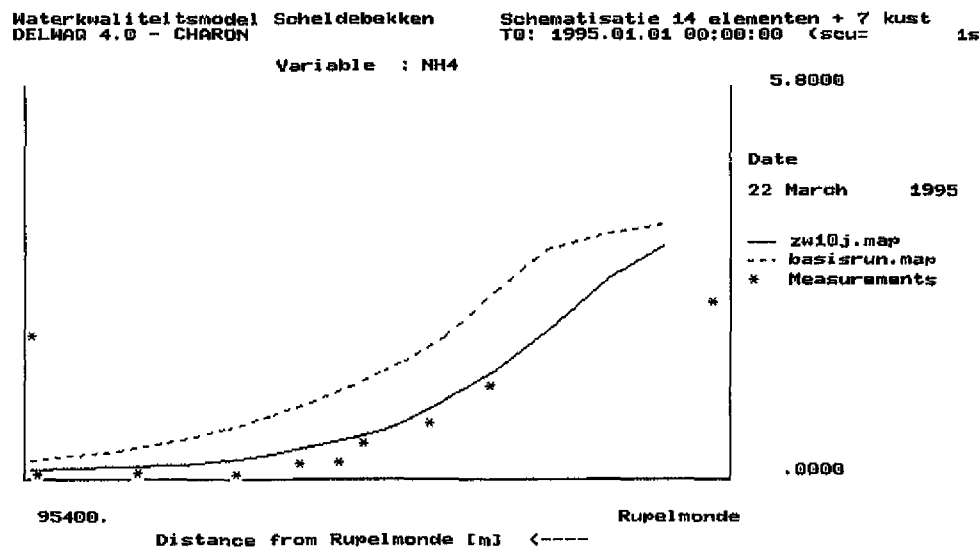
Figuur 51. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de zuurstof-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in september 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



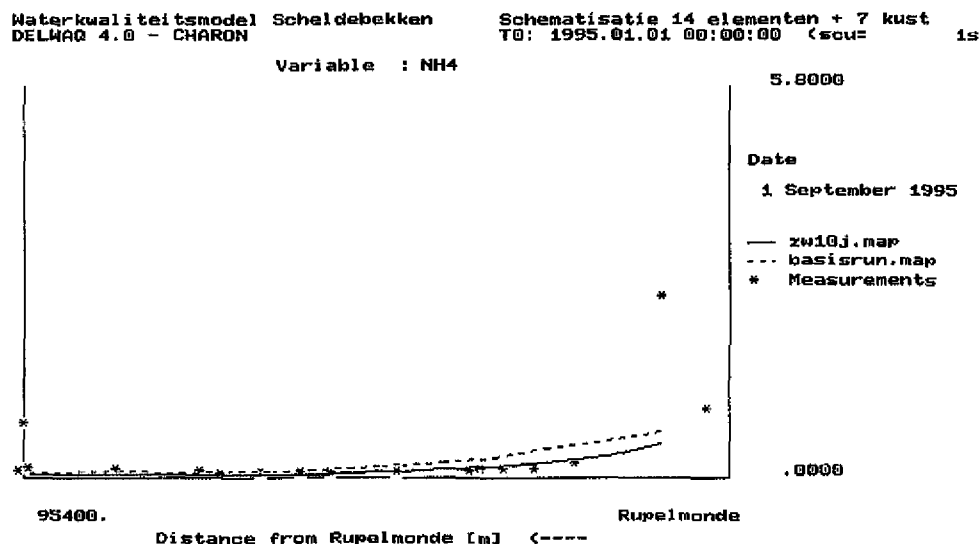
Figuur 52. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de nitraat-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in maart 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 53. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de nitraat-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in september 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 54. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de ammonium-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in maart 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 55. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de ammonium-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in september 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

De in maart 1995 gemeten pH-waarden (figuur 48) worden in het middendeel van het estuarium noch met de nieuwe, noch met de oude instellingen goed gereproduceerd. De in september gemeten pH-waarden (figuur 49) worden daarentegen zeer goed benaderd. Over het gehele jaar gezien kan globaal worden gesteld dat het model de pH-waarden in de maanden januari t/m april minder goed voorspelt dan

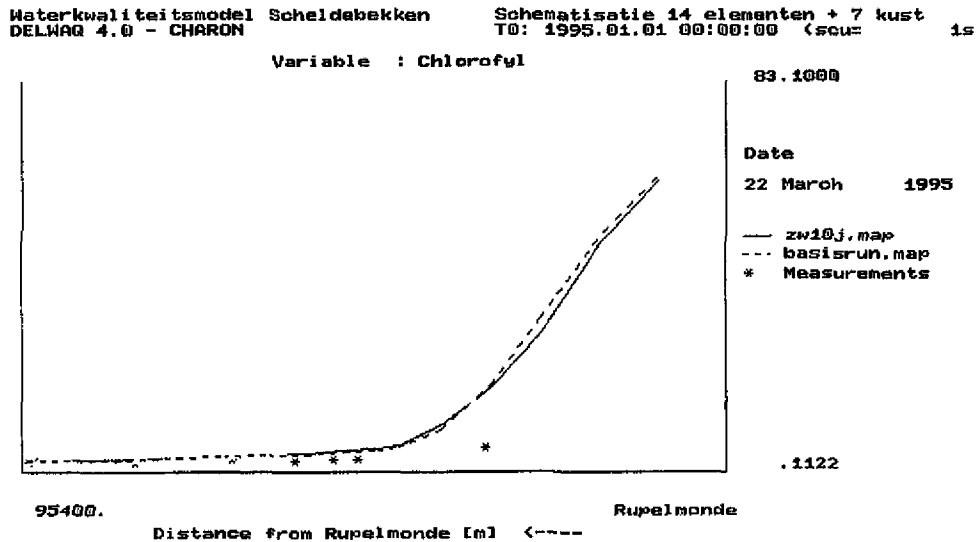
in de maanden mei t/m december. Er is relatief weinig verschil tussen de modelresultaten met oude en nieuwe instellingen.

De in maart 1995 berekende zuurstof-concentraties (figuur 50) zijn in bijna het gehele estuarium, maar vooral in het bovenstroomse en middelste deel van het estuarium, beduidend lager dan de gemeten concentraties. Ook in september is dit het geval (figuur 51), vooral in het bovenstroomse deel maar iets minder geprononceerd. Wanneer het gehele jaar wordt bezien, valt op dat de discrepantie tussen de gemeten en berekende zuurstof-concentraties zeer groot is in de maanden januari t/m april, maar dat de beschrijving in de rest van het jaar redelijk tot goed is. Figuur 51 is wat dat betreft niet representatief voor het reproducerend vermogen van het model in dit deel van het jaar. Met de nieuwe instellingen berekent het model niet de totale zuurstofloosheid in het bovenstroomse deel die het met de oude instellingen berekent, maar de verder zijn de verschillen niet al te groot. Uit figuur 52 is te zien dat het model de in maart 1995 gemeten piek in de nitraat-concentratie in het middendeel van het estuarium noch met de oude noch met de nieuwe instellingen volledig reproduceert, maar dat deze wel aanwezig is in de curve. In september (figuur 53) is de beschrijving van de nitraat-concentraties redelijk goed, maar met de nieuwe instellingen iets minder goed dan met de oude. Over het gehele jaar gezien lijkt het model de meetdata in de maanden januari t/m mei minder goed te benaderen (de piek in het middendeel is consequent te laag) dan in de maanden juni t/m december. Dit geldt zowel voor de simulatie met de oude als met de nieuwe instellingen, waarbij de resultaten van deze simulaties niet erg van elkaar verschillen.

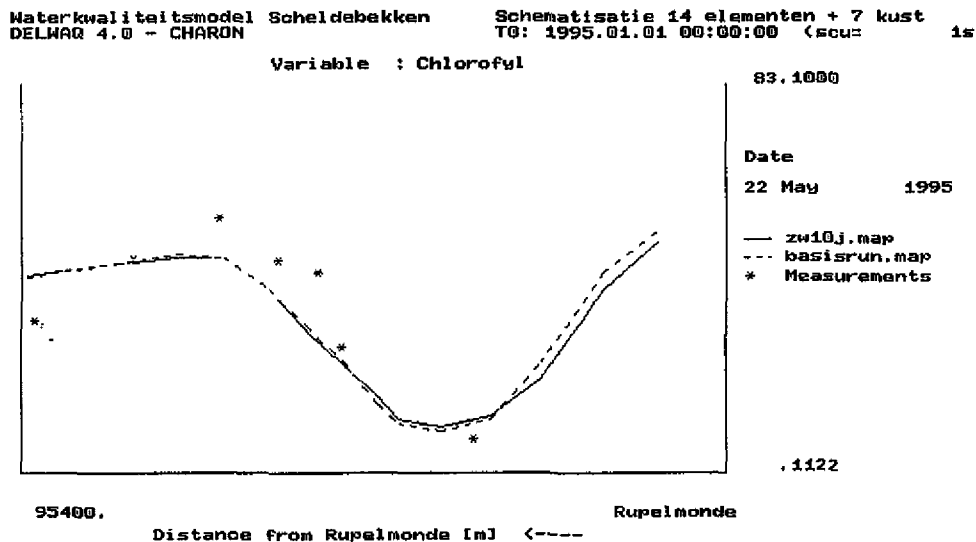
De in maart en september gemeten ammonium-concentraties (figuren 54 en 55) worden redelijk goed gereproduceerd door het model, hoewel er in beide figuren twee uitbijters zijn, zowel geheel bovenstrooms als geheel benedenstrooms. Over het gehele jaar gezien beschrijft het model de ammonium-concentraties redelijk goed. De nieuwe instellingen lijken hierbij tot betere resultaten te leiden dan de oude.

4.3 Het fytoplanktonmodel

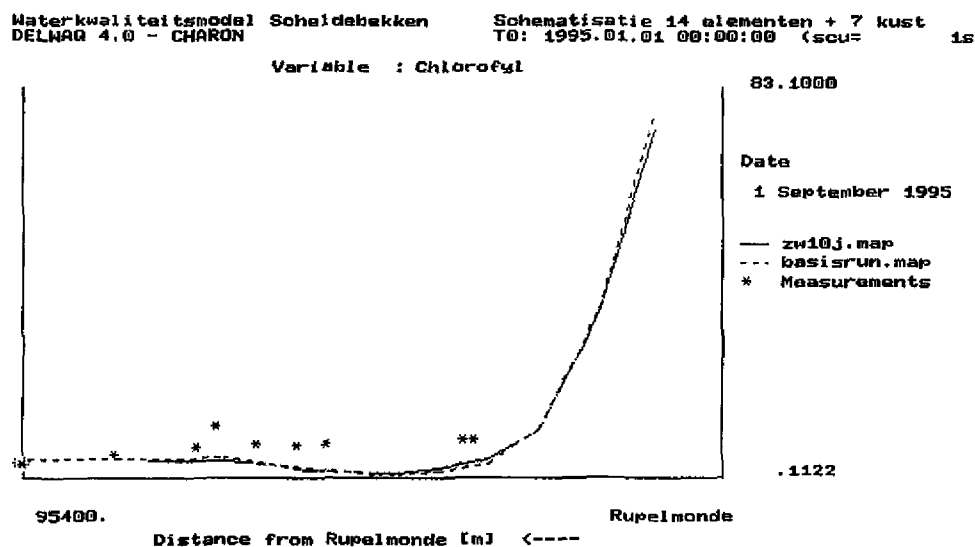
Voor de verificatie van het algenmodel is naast de situaties in maart (figuur 56) en september (figuur 58) ook naar de situatie in mei 1995 (figuur 57) gekeken omdat er in deze periode sprake was van een algenbloei. Het model blijkt de algenbloei en de verhoogde mortaliteit in het brakke deel van het estuarium goed te beschrijven. De situatie in maart en september lijkt het model redelijk tot goed te reproduceren hoewel hier alleen een vergelijking kan worden gemaakt met chlorofyl-concentraties in het benedenstroomse deel van het estuarium en deze lage (basis)-concentraties niet zo heel veel betekenen. Omdat er aan de instellingen van het algenmodel geen veranderingen zijn uitgevoerd, zijn de simulaties met de oude en de nieuwe instellingen bijna identiek.



Figuur 56. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chlorofyl-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in maart 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 57. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chlorofyl-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in mei 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

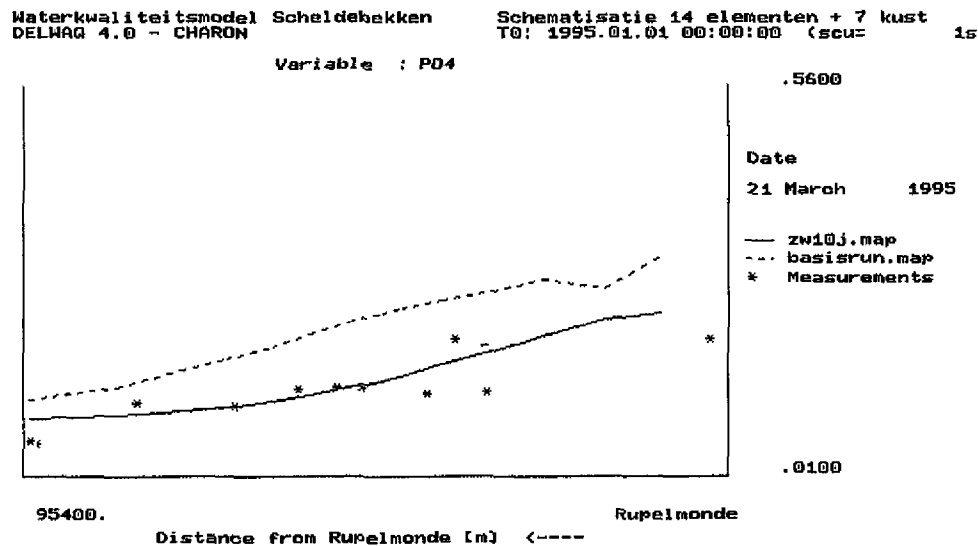


Figuur 58. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de chlorofyl-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in september 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

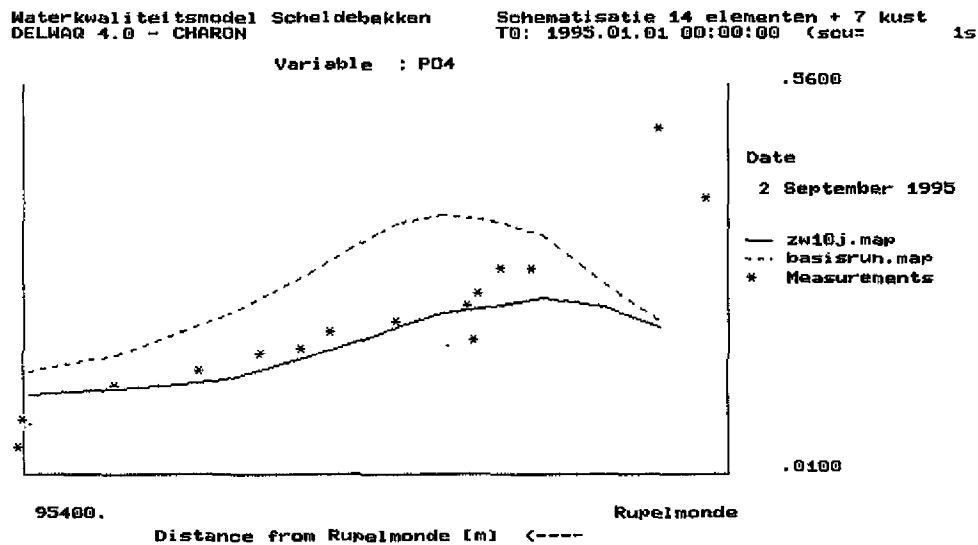
4.4 Het model voor de fosforhuishouding

De meetgegevens van orthofosfaat-concentraties uit de onafhankelijke dataset blijken door het model zowel in maart (figuur 59) als in september (figuur 60) goed te worden beschreven. De verlaagde begingehalten in het sediment in de simulatie met de nieuwe instellingen blijken tot een duidelijk betere beschrijving van de orthofosfaat-concentraties te leiden. Ook in de andere maanden van 1995 is dit het geval.

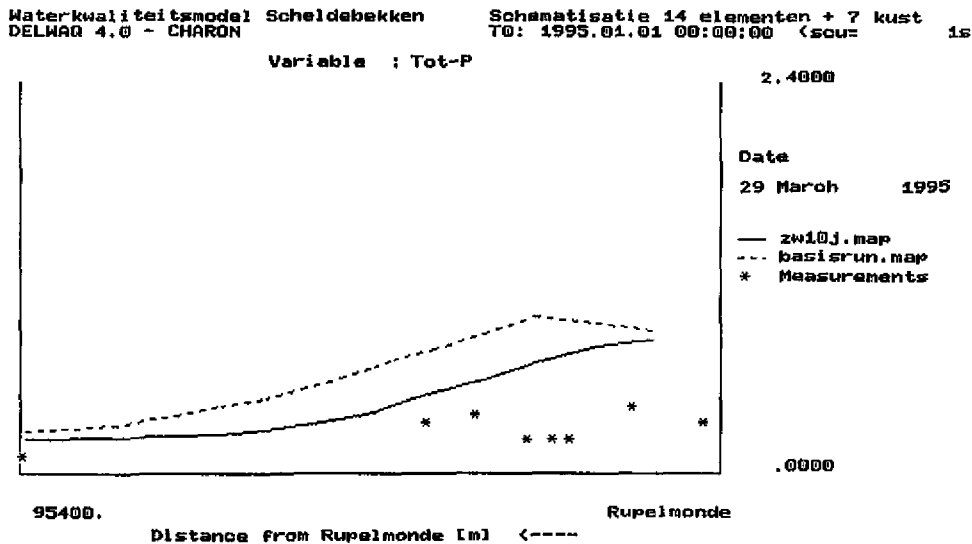
De gemeten totaal fosfaat-concentraties (figuren 61 en 62) worden minder goed door het model voorspeld. Wel leiden de nieuwe begingehalten in het sediment ook hier tot betere resultaten. Aangezien het zwevend slibgehalte een belangrijke rol speelt in het totaal fosfaat-gehalte, zijn discrepanties tussen gemeten en berekende totaal fosfaat-concentraties waarschijnlijk het gevolg van een onjuiste zwevend slibbalans.



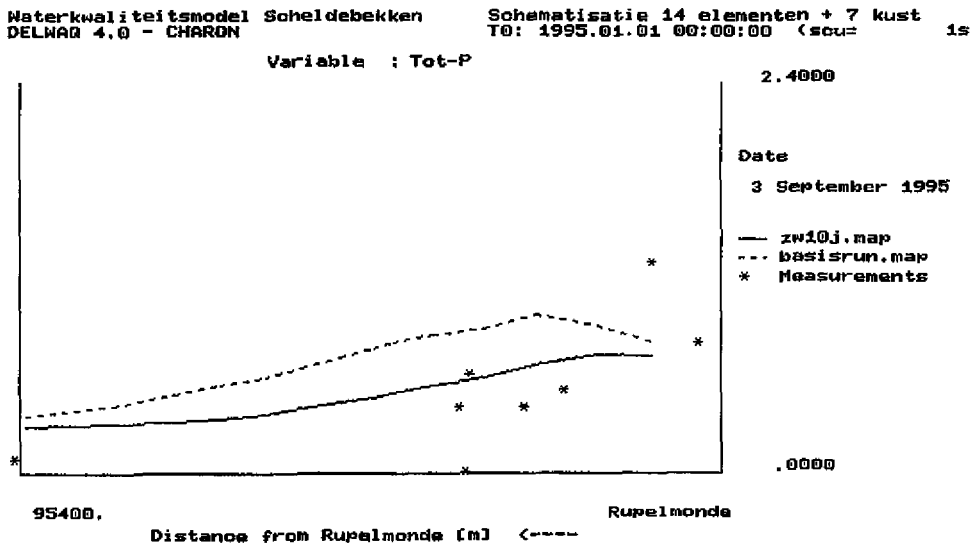
Figuur 59. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de orthofosfaat-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in maart 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 60. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de orthofosfaat-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in september 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 61. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de totaal fosfaat-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in maart 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

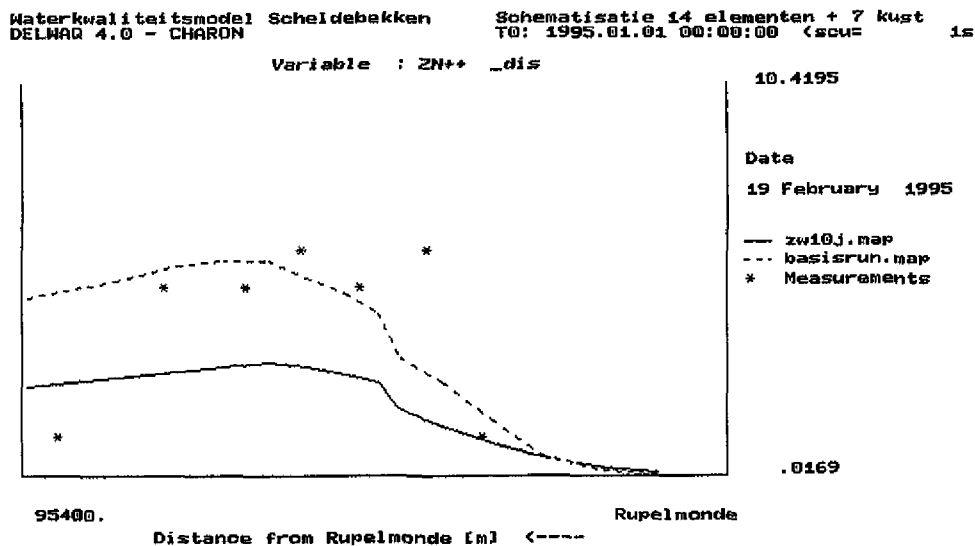


Figuur 62. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de totaal fosfaat-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in september 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

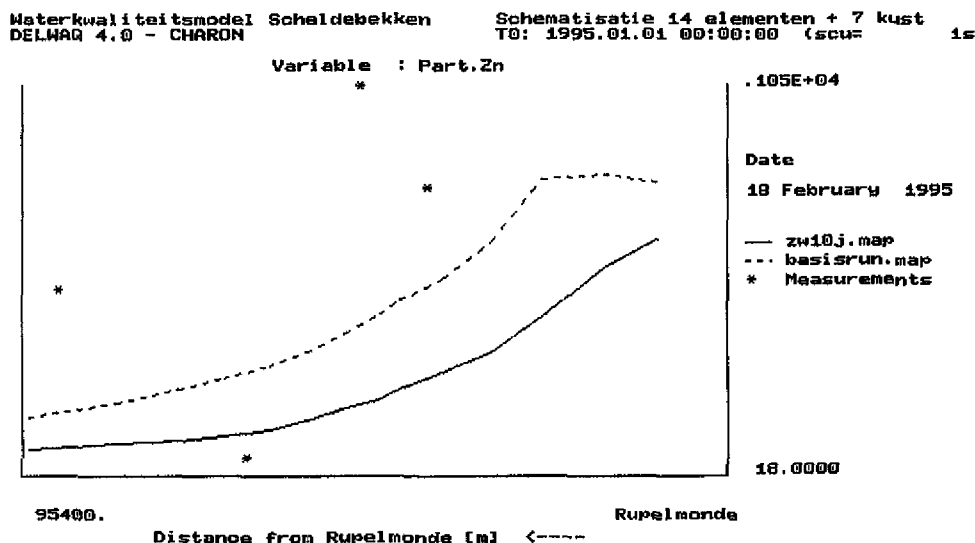
4.5 Het model voor het gedrag van de zware metalen

In figuren 63 t/m 66 zijn de berekende opgeloste en particuliere zink-concentraties weergegeven voor februari en augustus 1995 en vergeleken met de in aantal zeer

beperkte meetdata voor zink uit de onafhankelijke dataset. Uit de figuren blijkt dat de opgeloste zink-concentraties door het model met de nieuwe instellingen (met o.a. de nieuwe begingehaltes in het sediment) worden onderschat en dat het oude model hier tot betere resultaten leidt. Dit geldt voor geheel 1995. Wat betreft de particulaire concentraties benaderd het nieuwe model de uit de metingen afgeleide gehalten redelijk en beter dan het oude model.

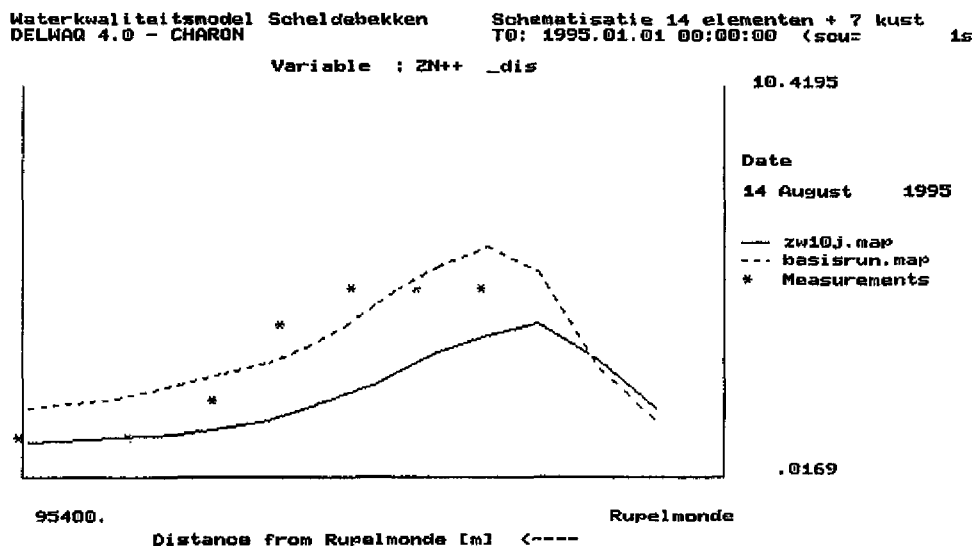


Figuur 63. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste zink-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in februari 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

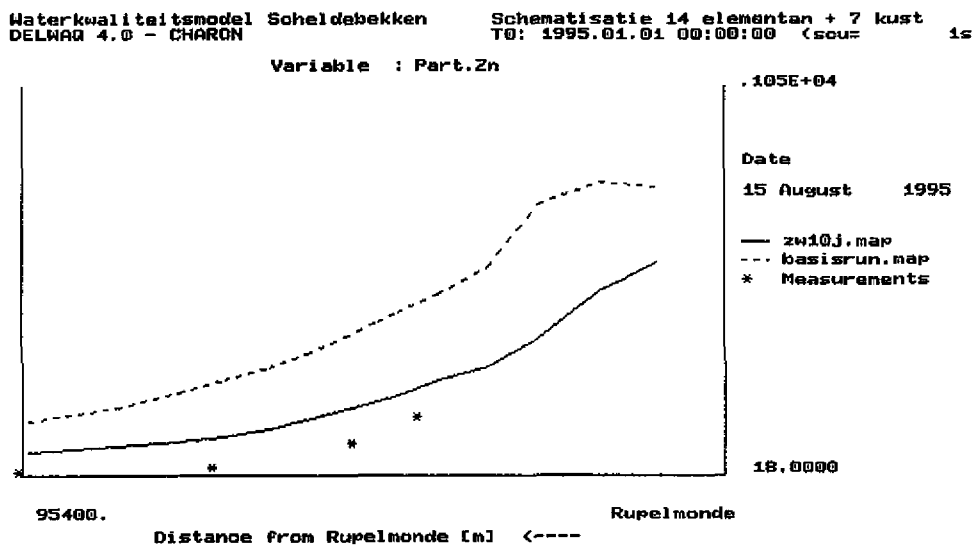


Figuur 64. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particulaire zink-gehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in februari 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

Uit de vergelijking voor februari valt niets zinnigs af te leiden. Gebrek aan meetdata maak verdere conclusies onmogelijk.



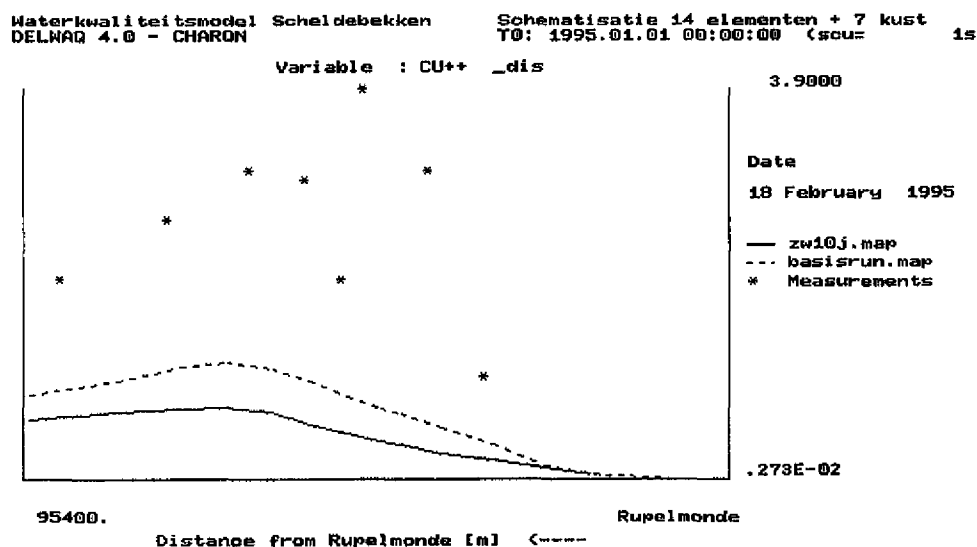
Figuur 65. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste zink-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in augustus 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



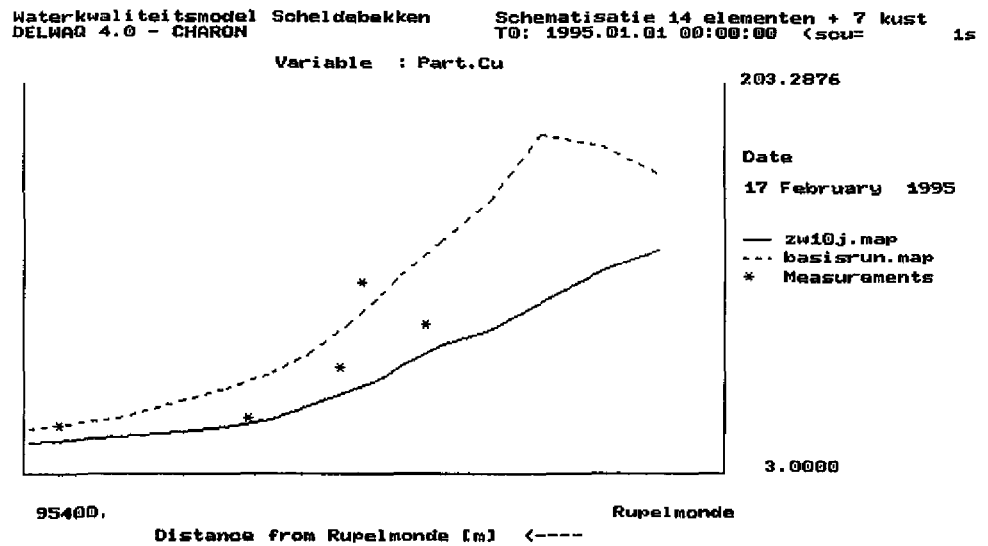
Figuur 66. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particuliere zink-gehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in augustus 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

In figuren 67 t/m 70 zijn de berekende opgeloste en particuliere koper-concentraties weergegeven voor februari en augustus 1995 en vergeleken met de in aantal zeer beperkte meetdata voor koper uit de onafhankelijke dataset. Uit de

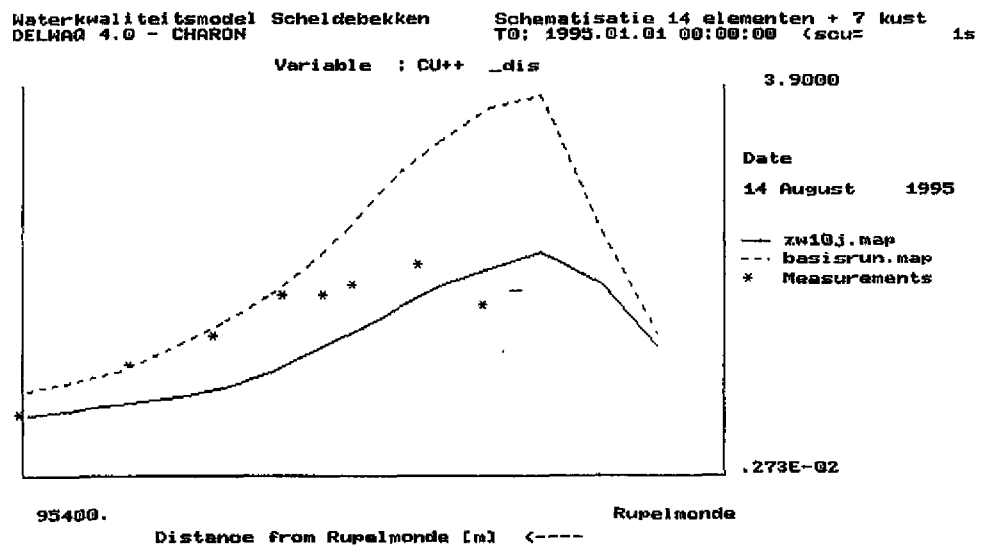
figuren blijkt dat de opgeloste koper-concentraties in februari (net als in de rest van de eerste helft van 1995) zwaar worden onderschat met zowel de oude als de nieuwe instellingen maar in de augustus (en in de rest van de tweede helft van 1995) redelijk worden gereproduceerd. De particuliere koper-gehalten worden in februari redelijk goed berekend, maar in augustus behoorlijk overschat. Door het kleine aantal beschikbare meetgegevens kan er verder weinig worden geconcludeerd.



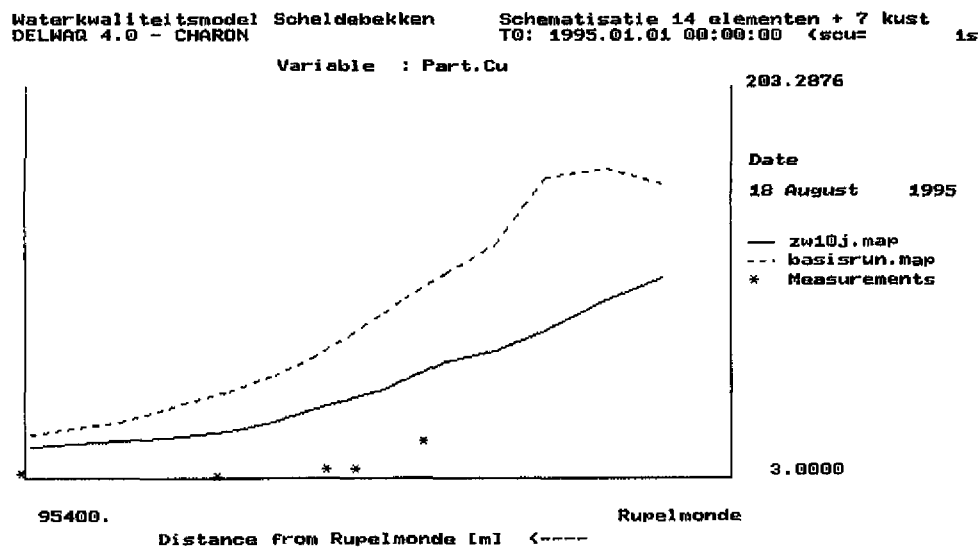
Figuur 67. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste koper-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in februari 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 68. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particuliere koper-gehaltenes (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in februari 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

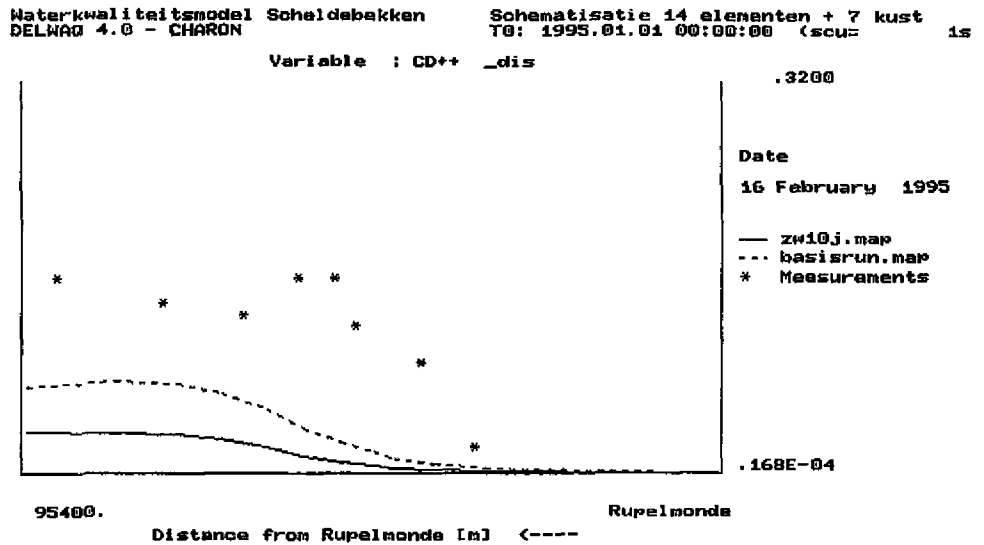


Figuur 69. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste koper-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in augustus 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

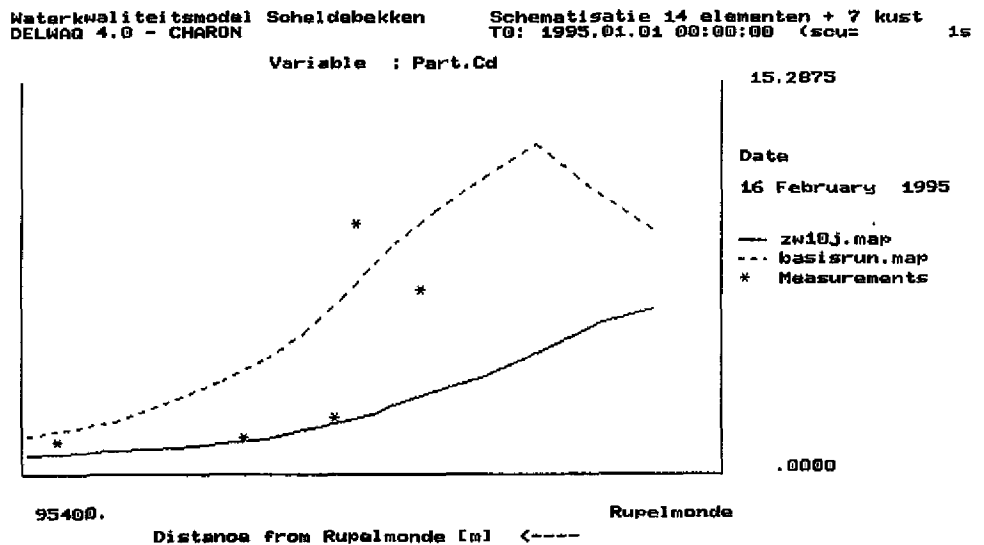


Figuur 70. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particuliere koper-gehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in augustus 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

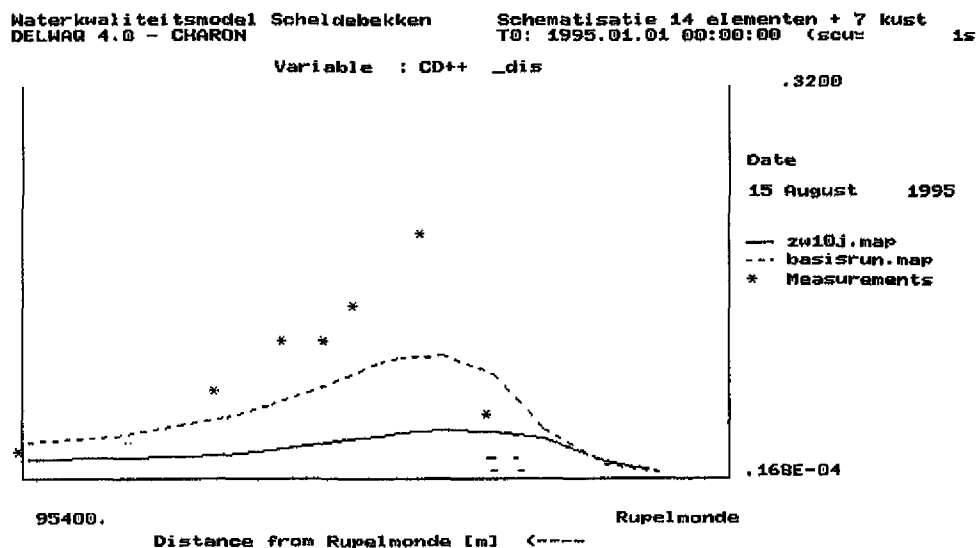
In figuren 71 t/m 74 zijn de berekende opgeloste en particuliere cadmium-concentraties weergegeven voor februari en augustus 1995 en vergeleken met de in aantal zeer beperkte meetdata voor cadmium uit de onafhankelijke dataset. Uit de figuren blijkt dat de gemeten opgeloste cadmium-concentraties door het model niet goed worden gereproduceerd. Dit geldt zowel voor de simulatie met de oude als die met de nieuwe instellingen, maar het oude model benaderd de piek die in de zomer door sulfide-oplossing ontstaat in het middendeel van het estuarium, beter dan het nieuwe model. De particuliere cadmium-gehalten lijken beter te worden voorspeld door het model met de nieuwe instellingen, hoewel dit zeker niet voor alle meetpunten geldt.



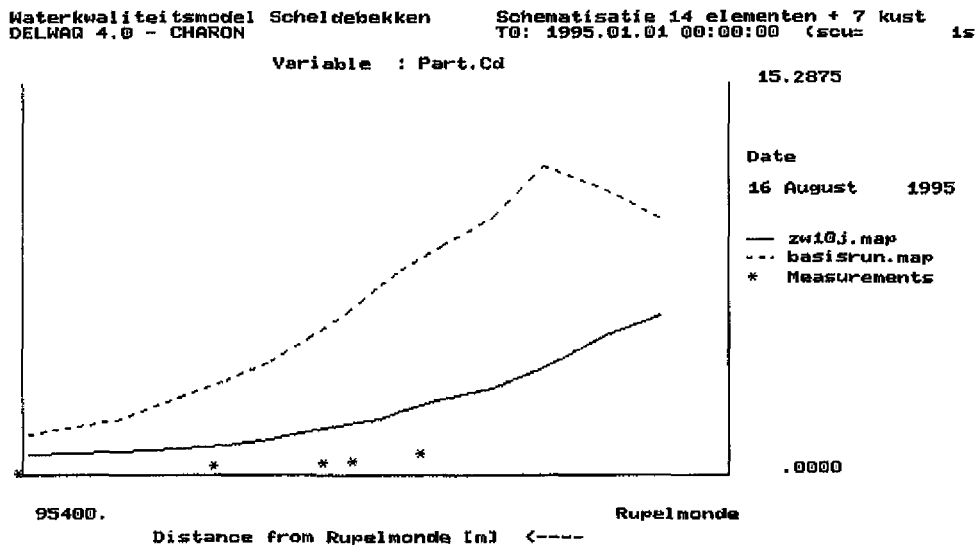
Figuur 71. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste cadmium-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in februari 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 72. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particuliere cadmium-gehaltenes (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in februari 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



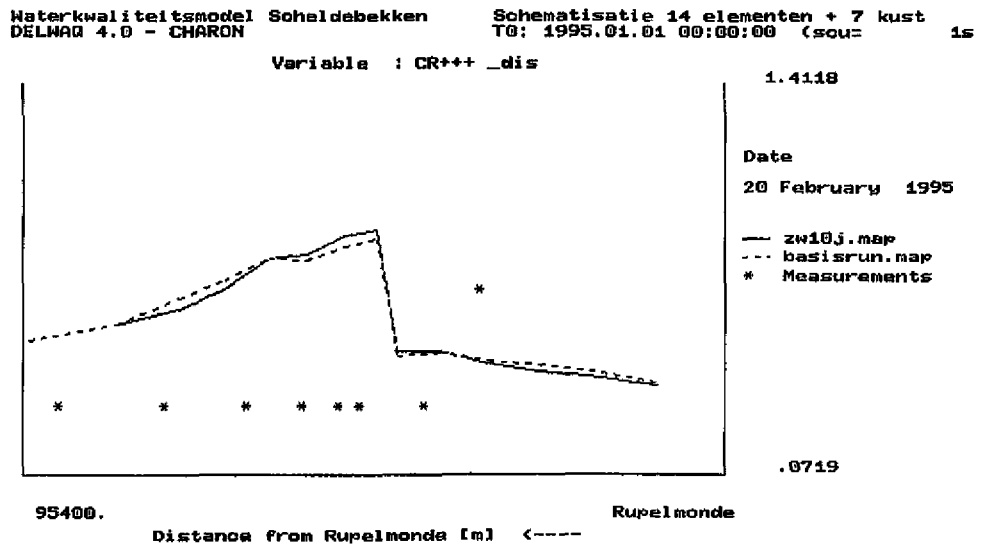
Figuur 73. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste cadmium-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in augustus 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



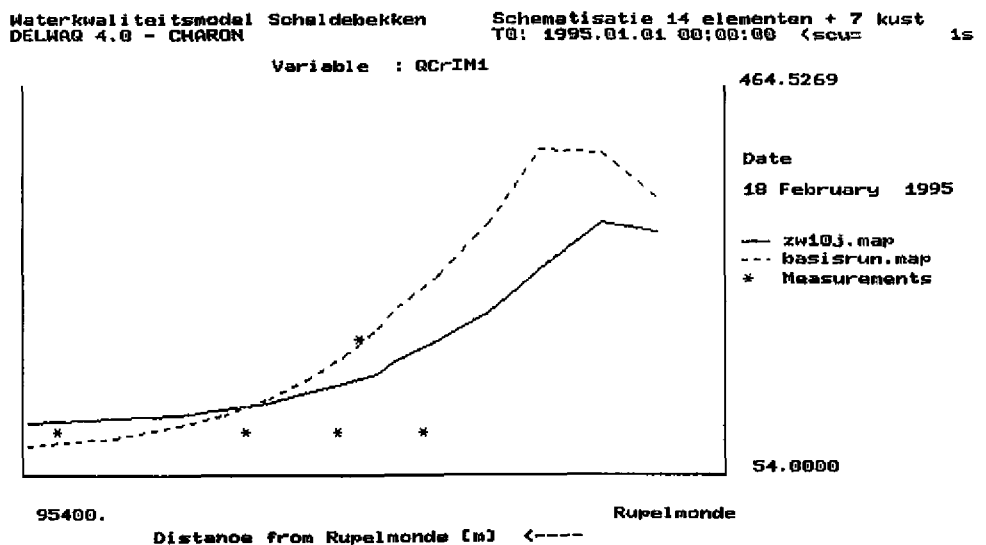
Figuur 74. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particulaire cadmium-gehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in augustus 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

In figuren 75 t/m 78 zijn de berekende opgeloste en particulaire chroom-concentraties weergegeven voor februari en augustus 1995 en vergeleken met de in aantal zeer beperkte meetdata voor chroom uit de onafhankelijke dataset. Voor opgelost chroom komt er geen consistent beeld naar voren. In februari overschat het model de chroom-concentraties aanzienlijk, met name in de benedenstroomse

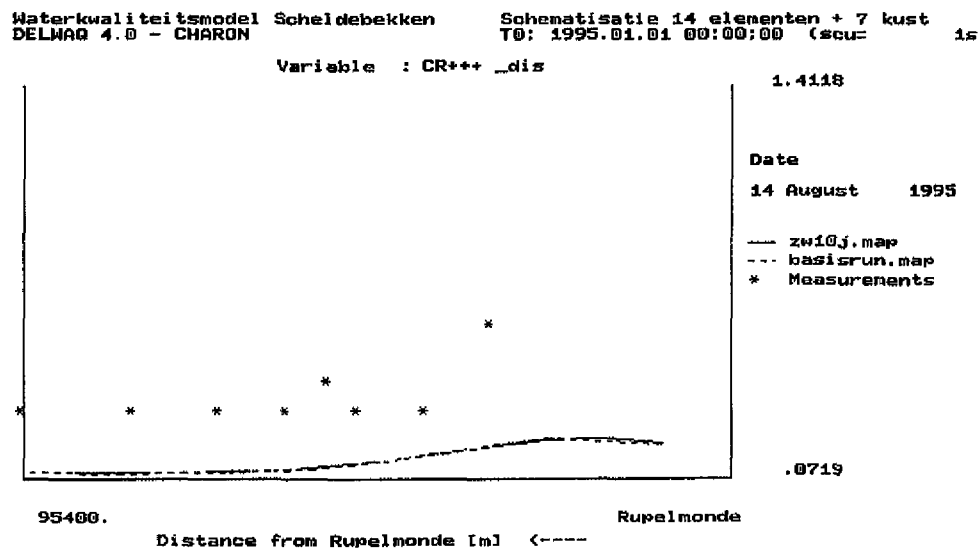
helpt van het estuarium, in augustus onderschat het model de chroom-concentraties. Dit is het geval bij zowel de oude als de nieuwe instellingen. Hoewel het aantal uit metingen afgeleide particulaire chroomgehalten klein is, lijkt het model met de nieuwe instellingen deze gehalten in ieder geval beter te benaderen dan met de oude instellingen. Veel meer kan er echter niet over worden gezegd.



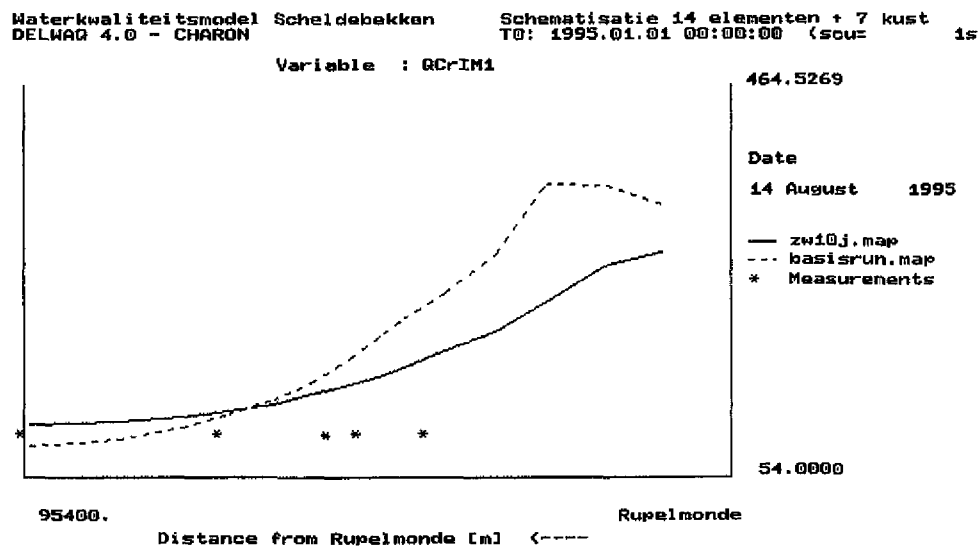
Figuur 75. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste chroom-concentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in februari 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 76. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particulaire chroomgehalten (mg/kg), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in februari 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 77. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de opgeloste chroomconcentraties (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in augustus 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.



Figuur 78. Langsprofiel door het Schelde-estuarium van de particuliere chroomgehalten (mg/l), berekend met de nieuwe (zw10j) en de oude (basisrun) instellingen, in augustus 1995 in vergelijking met de gemeten concentraties uit de onafhankelijke dataset.

5. Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies

Bij het trekken van conclusies over het in dit rapport beschreven onderzoek kan onderscheid worden gemaakt naar conclusies die betrekking hebben op de resultaten van de kalibratie en validatie op meetdata uit 1995 zelf en naar meer algemene conclusies die betrekking hebben op de mogelijkheden om het waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium te kalibreren met de automatische parameteranalysemodule PARAMOD en de mogelijkheden voor 'derden' om met het model te werken zonder gebruik te (kunnen) maken van de gebruikersschil. Met 'derden' worden gebruikers bedoeld die niet betrokken zijn geweest bij de bouw en koppeling van de verschillende deelmodellen en de gebruikersschil van het model. Beide soorten conclusies worden hieronder gescheiden gepresenteerd.

5.1.1 Conclusies m.b.t. de mogelijkheden van autokalibratie en gebruik door derden

Een belangrijke conclusie die aan het eind van deze studie kan worden getrokken is dat niet alle relevante parameters van het waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium kunnen worden gekalibreerd met behulp van de module PARAMOD. Zo kunnen de dispersiecoëfficiënten voor de berekening van het transport van opgeloste stoffen alleen handmatig worden gekalibreerd maar belangrijker is misschien nog dat de parameters die het gedrag van de zware metalen bepalen, zoals de Gibbs-energieën voor adsorptie en de sulfide-oxidatie snelheden, niet met PARAMOD kunnen worden gekalibreerd. De reden hiervoor is dat alleen de parameters die in blok 7 van de DELWAQ invoerfile (delwaq.inp) staan, met PARAMOD kunnen worden gekalibreerd en daar komen genoemde parameters niet in voor.

Een tweede conclusie die kan worden getrokken is dat het voor derden veelal onduidelijk is op welke parameter een naam in blok 7 van delwaq.inp betrekking heeft. In veel gevallen worden er twee of zelfs drie 'aliassen' gebruikt in de verschillende rapporten die zijn geschreven over het model en over eerdere kalibraties. Ook in naverwerkingsprogramma's worden deze 'aliassen' gebruikt. Het gevolg hiervan is dat derden vaak met behulp van 'trial and error' moeten zien uit te vinden waar welke naam betrekking op heeft. Hetzelfde geldt overigens ook voor stof-namen en namen van processen en fluxen.

Een derde conclusie betreft het werken met het waterkwaliteitsmodel binnen het BOS-LIFE modelsysteem voor het Schelde-estuarium zonder gebruik te (kunnen) maken van de gebruikersschil. Voor gebruik van het model buiten de gebruikersschil om, voor bijvoorbeeld kalibratie-doeleinden, is de directory-structuur van het model zeer ondoorzichtig. Het is voor derden onduidelijk welke (sub)directory waarvoor dient, welke informatie relevant is voor welk model-onderdeel, waar het model zijn benodigde invoer vandaan haalt en welke informatie de uitvoerfiles

bevatten. Documentatie met de hiervoor benodigde detail-informatie ontbreekt. Voor kalibratie-doeleinden kan waarschijnlijk worden volstaan met een slechts zeer klein deel van het gehele instrumentarium, hetgeen de overzichtelijkheid tijdens de kalibratie sterk ten goede zou komen.

5.1.2 Conclusies m.b.t. de kalibratie en validatie op meetdata uit 1995

Met betrekking tot de in deze studie uitgevoerde kalibratie en validatie van het waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium op meetdata uit 1995 kunnen een aantal conclusies worden getrokken. Hierbij dient te worden bedacht dat de kalibratie heeft plaatsgevonden op meetdata die slechts de periode 30 mei tot 8 december beslaan, waardoor de zomer/najaars-periode een zwaarder stempel drukt dan de winter/voorjaars-periode. De conclusie worden hierna per deelmodel gepresenteerd.

Het transportmodel voor opgeloste stoffen

De met handmatige kalibratie verkregen dispersie-coëfficiënten reproduceren de in 1995 gemeten chloride-concentraties beter dan de oude dispersie-coëfficiënten.

Het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding

De uit de automatische kalibratie met PARAMOD voortkomende instellingen van het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding reproduceren de in 1995 gemeten pH's, zuurstof-concentraties en nitraat-concentraties vergelijkbaar goed als de oude instellingen, maar met name de gemeten ammonium-concentraties worden beter gereproduceerd. Deze (lichte) verbetering van de voorspelling van genoemde concentraties was echter gebaseerd op waarden voor de nitrificatie- en denitrificatie-snelheden die een nitraat-balans opleveren die sterk afwijkt van die verkregen met de oude waarden. Alle 35 door PARAMOD als beste geselecteerde parametercombinaties vertoonden dit verschijnsel. Nader onderzoek zal moeten uitwijzen of de nieuw gevonden waarden realistisch zijn.

Het fytoplanktonmodel

Het model reproduceert de meetgegevens van de onafhankelijk dataset van de validatie goed en de meetdata van de 6 vaartochten van Herhaling SAWES redelijk. Variatie van de achtergrond-extinctie, de kritische ammonium-concentratie en de Monod-constanten voor algengroei leverde geen verbetering. Deze parameters werden dan ook niet veranderd. Een aannemelijke verklaring voor de verschillen tussen de berekende en de gemeten chlorofyl-concentraties is het feit dat in het model wordt gewerkt met een zwevend slibbalans die is gebaseerd op de situatie in 1987, terwijl deze zwevend slibbalans er door slibverwijdering in 1995 anders uitziet. Hierdoor wordt de specifieke licht-extinctie door slibdeeltjes onjuist voorspeld.

Het model voor de fosforhuishouding

De oude instellingen van het model voor de fosforhuishouding resulteerden in consequent te hoge orthofosfaat- en totaal fosfaat-concentraties. Aanpassing van

de adsorptiecapaciteit voor fosfaat bleek geen verbetering te geven, net zo min als verandering van de reductiefactor Fefact. Aanpassingen van de begingehaltes van fosfaat in het sediment bleek daarentegen te leiden tot een goede reproductie van gemeten orthofosfaat-concentraties en redelijk reproductie van totaal fosfaat-concentraties. Aanpassing van de zwevend slibbalans aan de huidige situatie zal waarschijnlijk tot een nog betere beschrijving van de fosfaat-concentraties leiden.

In de oorspronkelijk instellingen bleken de drempelwaarden voor zuurstof en nitraat te zijn verwisseld. Na correctie bleek de reductiefactor Fefact geen rol meer te spelen in de fosfor-huishouding.

Het model voor het gedrag van de zware metalen

Uit de analyse van de schijnbare partiticoëfficiënten die werden berekend uit de gemeten opgeloste metaal-concentraties, totaal metaal-concentraties en zwevend slib-gehalten blijkt dat er in het bovenstroomse deel van het estuarium nog steeds sprake is van sulfidische omstandigheden en dat het estuarium meer benedenstrooms overgaat in een adsorptie-bepaald systeem. Hoewel de Gibbsenergieën niet konden worden gevarieerd, geven de waarden van de berekende partiticoëfficiënten in het adsorptie-bepaalde deel van het estuarium geen aanleiding om deze Gibbs-energieën aan te passen. Het bleek wel noodzakelijk om de begingehaltes in het sediment aan te passen aan de evenwichtssituatie na 10 jaar cyclische belasting met de lozingen van 1995. Aanpassing van deze begingehaltes in het sediment leidt voor alle zware metalen tot een verbetering in de beschrijving van vooral de particuliere metaalgehalten. De opgeloste metaal-concentraties in de zomer worden door het model redelijk beschreven, maar in de winter worden duidelijk te lage concentraties berekend. De meest waarschijnlijke verklaring hiervoor is het feit dat invoer van zink, koper en cadmium aan de bovenrand in sulfide-vorm aan het model worden aangeboden, terwijl dit in de huidige situatie (met hogere bovenstroomse zuurstofconcentraties, vooral in de winter) niet meer volledig opgaat. Verder kan slibverwijdering oudere, sulfide-houdende, sedimentlagen blootstellen aan een oxiderend milieu, waardoor de metaalsulfiden in oplossing gaan.

5.2 Aanbevelingen

Om de uitvoering van toekomstige kalibraties te stroomlijnen verdient het aanbeveling om een procedure op te stellen waarin duidelijk staat beschreven welke parameters met PARAMOD geautomatiseerd kunnen worden gekalibreerd en welke parameters handmatig dienen te worden gekalibreerd. Deze procedurebeschrijving zou verder kunnen ingaan op het belang van de gekozen kostenfunctie bij kalibraties met PARAMOD en suggesties kunnen bevatten m.b.t. de voor kalibratie van het waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium meest relevante stoffen en parameters. De procedurebeschrijving zou tenslotte ook moeten ingaan op de kalibratie van het gedrag van de zware metalen.

Voor kalibratie-doeleinden verdient het aanbeveling om een 'uitgeklede' versie van het model-instrumentarium te maken die los staat van de gebruikersschil en de daarbij behorende onoverzichtelijke directory-structuur. Een bijbehorende documentatie met informatie op detail-niveau m.b.t. invoer en uitvoer is daarbij voor derden onontbeerlijk. Dit laatste is overigens ook het geval wanneer volgende kalibraties toch in de bij de gebruikersschil behorende directory-structuur plaatsvinden.

Het verdient aanbeveling om de zwevend slibbalans, die nu nog is gebaseerd op een tijd- en plaatsafhankelijke harmonisch functie met gemiddelde zwevend slibgehalten en amplitudes voor het jaar 1987, te vervangen door een meer op de huidige situatie aansluitende curve.

Het verdient aanbeveling nader onderzoek te doen naar de oorzaken van de relatief grote afwijking tussen de gemeten en berekende pH-waarden.

Het verdient aanbeveling nader onderzoek te doen naar de realiteitswaarde van de stikstofbalans van het Schelde-estuarium bij de nieuwe parametersetting.

6. Literatuur

- Boderie, P.M.A. en M.R.L. Ouboter, 1993.
Operationalisering van het waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium.
Uitbreidingen procesformuleringen met denitrificatie waterkolom. Rapport
Waterloopkundig Laboratorium T1089.
- Brummelhuis, P.G.J. ten en M.R.L. Ouboter, 1995.
DELWAQ parameter analysis module. User's manual. Concept rapport
Waterloopkundig Laboratorium.
- Gils, J.A.G. van en M.R.L. Ouboter, 1995.
Beleidsondersteunend systeem voor het waterkwaliteitsbeheer van het
estuarium van de Schelde en de kustzone. Deelrapport F:
Waterkwaliteitsmodel. Rapport Waterloopkundig Laboratorium T1140.
- Ouboter, M.R.L. en G.T.M. van Eck, 1994.
Uitbreiding waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium met fosfor. Rapport
Waterloopkundig Laboratorium T1460.
- Ouboter, M.R.L. en P.G.J ten Brummelhuis, 1995.
Parameteranalyse-module ten behoeve van het LIFE-instrumentarium
Schelde-estuarium. Testrapport. Rapport Waterloopkundig Laboratorium
T1496.
- WL, 1988.
Zuurstofmodel Westerschelde. SAWES nota 88.02. Rapport
Waterloopkundig Laboratorium T257.

7. Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever:

RIKZ Middelburg
Dhr. A. Holland
Postbus 8039
4330 EA Middelburg

Namen en functies van de projectmedewerkers:

D.J. Bakker

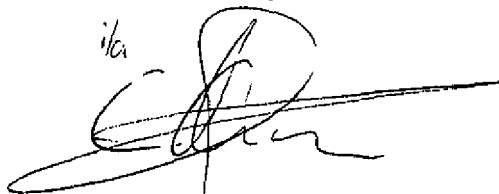
Projectleider

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed:

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad:

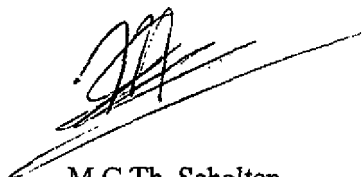
Juli 1997 - September 1998

Ondertekening:



D.J. Bakker
Projectleider
Datum: 12-10-98

Goedgekeurd door:



M.C.Th. Scholten
Afdelingshoofd
Datum: 12-10-98

Bijlage 1: invoer file O2N2

Hieronder is de invoer file O2N2.inp weergegeven zoals gebruikt voor de kalibratie van het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding met PARAMOD.

```
# Calibereren van model voor zuurstof -en stikstofhuishouding
# TSTART, TSTOP, TDELTA
1.0 36.0 1.0
# Number of segments
14
# Name of delwaq input file
'delwaq.inp'
# Name of measurements database
'verzhs.pst'
# Type of scaling: 0 = noscale, 1 = devscale, 2 = absscale, 3 = rngscale
0
# Storage type : 1 = online, 2 = offline, 3 = no-store
1
# Update of the vase : 1 = Price's method, 2 = vdTol option
1
# Initialization: 0 = restart, 1 = latin hypercube sampling
1
# Restart with different GoF: 0 = same GoF, 1 = different GoF
0
# Representation of uncertainty : 1 = min-max hypercubes
1
# Number of parameter combinations in the vase (5 maal aantal parameters)
35
# Number of parameters
7
# Number of random selections from the vase to determine a new parameter
# combination
10
# Total number of updates of the vase (10 maal aantal combinaties)
350
# Number of substances
4
# Name Nwin Exp Wght Absbnd Relbnd
'NO3' 1 1.0 1.0 0.0 0.0
'NH4' 1 1.0 1.0 0.0 0.0
'OXY' 1 1.0 1.0 0.0 0.0
'pH' 1 1.0 1.0 0.0 0.0
# Number of processes/ fluxes
6
# Name
'dNitrif'
'dDenitWat'
'dDenitSed'
```


'dDecOON'

'dDecBODC'

'dREAROXY'

Parameters

Type Name Min Max

'CONSTANT' 'KLRear' 0.90 2.0

'CONSTANT' 'RCBODC' 0.05 0.2

'CONSTANT' 'RCOON%' 0.02 0.1

'CONSTANT' 'RcNit' 0.05 0.4

'CONSTANT' 'RCDenSed' 0.00 0.1

'CONSTANT' 'RCDenWat' 0.00 0.3

'CONSTANT' 'Curvat' 1.00 4.6

Bijlage 2: invoer file PO4

Hieronder is de invoer file PO4.inp weergegeven zoals gebruikt voor de kalibratie van het model voor de fosforhuishouding met PARAMOD.

```
# Calibereren van model voor fosforhuishouding
# TSTART, TSTOP, TDELTA
1.0 36.0 1.0
# Number of segments
14
# Name of delwaq input file
'delwaq.inp'
# Name of measurements database
'verzhhs.pst'
# Type of scaling: 0 = noscale, 1 = devscale, 2 = absscale, 3 = rngscale
0
# Storage type : 1 = online, 2 = offline, 3 = no-store
1
# Update of the vase : 1 = Price's method, 2 = vdToI option
1
# Initialization: 0 = restart, 1 = latin hypercube sampling
1
# Restart with different GoF: 0 = same GoF, 1 = different GoF
0
# Representation of uncertainty : 1 = min-max hypercubes
1
# Number of parameter combinations in the vase (5 maal aantal parameters)
10
# Number of parameters
2
# Number of random selections from the vase to determine a new parameter
# combination
10
# Total number of updates of the vase (10 maal aantal combinaties)
100
# Number of substances
1
# Name Nwin Exp Wght Absbnd Relbnd
'PO4' 1 1.0 1.0 0.0 0.0
# Number of processes/ fluxes
4
# Name
'dAdsPO4AAP'
'dSedAAP'
'dResS1AAP'
'dResS2AAP'
# Parameters
# Type Name Min Max
'CONSTANT' 'FeFact' 0.5 0.75
'CONSTANT' 'IM1' 50.0 200.0
```

