

DL: 40292

Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

Directie Zeeland

Nummer:

KE 1856



Bibliotheek, Koestr. 30, tel: 0118-686362,
postbus 5014, 4330 KA Middelburg

Opdrachtgever:

LIFE programma, Europese Unie

Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu, België

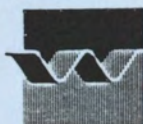
Beleidsondersteunend systeem voor het waterkwaliteitsbeheer van het estuarium van de Schelde en de kustzone

Deelrapport F: Waterkwaliteitsmodel

december 1995



Rijkswaterstaat



waterloopkundig laboratorium|wl



Vrije Universiteit Brussel

Beleidsondersteunend systeem voor het waterkwaliteitsbeheer van het estuarium van de Schelde en de kustzone

Deelrapport F: Waterkwaliteitsmodel

J.A.G. van Gils

M.R.L. Ouboter

Inhoud

1	Inleiding	1 — 1
2	Doelstelling	2 — 1
3	Globale beschrijving van het model	3 — 1
4	Gebruikte gegevens	4 — 1
4.1	Inleiding	4 — 1
4.2	Emissie-gegevens	4 — 1
4.3	Immissie-gegevens	4 — 2
4.4	Gegevens over de slibbalans in het Schelde-estuarium	4 — 2
5	Modelopzet	5 — 1
5.1	Inleiding	5 — 1
5.2	Algemene structuur	5 — 1
5.2.1	Gemodelleerde stoffen	5 — 1
5.2.2	De advectie-diffusievergelijking: het programma DELWAQ	5 — 2
5.2.3	Het chemisch evenwicht: het programma CHARON	5 — 3
5.3	Modellering van transportprocessen - algemeen	5 — 4
5.3.1	Fysische schematisatie	5 — 4
5.3.2	Waterbeweging	5 — 5
5.3.3	Belastingen	5 — 7
5.3.4	Transportmodellering	5 — 7
5.3.5	Inregeling van het transport	5 — 8
5.3.6	Numerieke aspecten	5 — 8

5.4	Het transport van slib en aan slib gebonden stoffen	5 — 8
5.4.1	Netto horizontale slibtransporten	5 — 8
5.4.2	Slibuitwisseling tussen water en bodem	5 — 9
5.4.3	Horizontaal transport van particulaire stoffen in het model	5 — 10
5.4.4	Verticale mengprocessen in het model	5 — 11
5.4.5	Integrale beschouwing van het transport van geadsorbeerde stoffen	5 — 12
5.4.6	Slikken en schorren	5 — 12
5.4.7	Modelparameters	5 — 13
5.4.8	Consequenties voor randvoorwaarden	5 — 13
5.5	Zuurstof en de stikstofcyclus	5 — 14
5.5.1	Processen	5 — 14
5.5.2	Procesformuleringen	5 — 15
5.5.3	Procesparameters	5 — 16
5.5.4	Randvoorwaarden, lozingen en onafhankelijke variabelen	5 — 17
5.6	Algenmodellering	5 — 18
5.6.1	Processen	5 — 18
5.6.2	Procesformuleringen	5 — 19
5.6.3	Procesparameters	5 — 21
5.6.4	Randvoorwaarden, lozingen en onafhankelijke variabelen	5 — 21
5.7	Modellering van zware metalen	5 — 23
5.7.1	Processen	5 — 23
5.7.2	Modelformulering	5 — 24
5.7.2.1	Langzame reacties van metaalsulfiden	5 — 25
5.7.3	Procesparameters	5 — 26
5.7.4	Randvoorwaarden en lozingen	5 — 27
5.8	De modellering van organische microverontreinigingen	5 — 28
5.8.1	Processen	5 — 28
5.8.2	Procesformuleringen	5 — 28
5.8.2.1	Algemeen	5 — 28
5.8.2.2	Organische stof balans	5 — 29
5.8.2.3	Sorptie van organische microverontreinigingen	5 — 31
5.8.2.4	Overzicht van processen voor organische microverontreinigingen	5 — 31
5.8.3	Procesparameters	5 — 32
5.8.4	Randvoorwaarden, lozingen, onafhankelijke variabelen en initiële concentraties bodem	5 — 33

5.9	De fosforhuishouding	5 — 34
5.9.1	Processen	5 — 34
5.9.2	Procesformuleringen	5 — 36
5.9.2.1	Transport	5 — 36
5.9.2.2	Effect van de pH op de verdeling van fosfaat tussen slib en water	5 — 36
5.9.2.3	IJzerprecipitatie op de redoxovergang . . .	5 — 36
5.9.2.4	Overzicht van processen voor fosfor . . .	5 — 37
5.9.3	Procesparameters	5 — 38
5.9.4	Randvoorwaarden, lozingen en onafhankelijke variabelen	5 — 38
6	Calibratie en verificatie	6 — 1
6.1	Inleiding	6 — 1
6.2	Calibratie: opgeloste stoffen (chloride)	6 — 1
6.3	Calibratie: Zuurstof- en nutriëntenhuishouding Westerschelde . . .	6 — 2
6.3.1	Inleiding en werkwijze	6 — 2
6.3.1.1	Handmatige calibratie van het gehele model	6 — 2
6.3.1.2	Analyse van de gevoeligheid van het model	6 — 3
6.3.1.3	Verfijning van de calibratie met behulp van automatische technieken	6 — 3
6.3.2	Resultaten	6 — 3
6.4	Calibratie: gedrag van zware metalen in het Schelde-estuarium . .	6 — 7
6.4.1	Inleiding en werkwijze	6 — 7
6.4.2	Calibratie van het evenwichtssysteem	6 — 7
6.4.3	Calibratie van de sulfide-oxydatie	6 — 9
6.4.4	Resultaten	6 — 10
6.5	Calibratie: organische microverontreinigingen	6 — 11
6.5.1	Inleiding	6 — 11
6.5.2	Beschrijving beschikbare calibratiegegevens	6 — 12
6.5.3	Beschrijving calibratie	6 — 13
6.5.3.1	Uitkomsten transport-run	6 — 13
6.5.3.2	Invloed bodem-water-uitwisseling	6 — 14
6.5.3.3	Calibratie verwijderingsprocessen	6 — 14
6.5.4	Conclusies	6 — 16

6.6	Calibratie: fosforhuishouding	6 — 17
6.6.1	Inleiding en werkwijze	6 — 17
6.6.2	Calibratie van het evenwichtssysteem	6 — 18
6.6.3	IJzerprecipitatie op de redoxovergang	6 — 19
6.6.4	Resultaten van de calibratie	6 — 19
6.7	Controleberekeningen voor 1991	6 — 21
6.7.1	Inleiding	6 — 21
6.7.2	Resultaten	6 — 21
6.7.3	Conclusies	6 — 24
7	Conclusies	7 — 1
8	Literatuur	8 — 1
BIJLAGEN:		
Bijlage A	Overzicht van modelvariabelen	A — 1
Bijlage B	The waterquality module DELWAQ	B — 1
B1	Introduction	B — 1
B2	Equation of transport	B — 3
B2.1	The basic equation	B — 3
B2.2	Coordinate transformations	B — 3
B2.3	Boundary conditions	B — 4
B2.4	Loads and external forcings	B — 5
B2.5	Initial conditions	B — 5
B2.6	Numerical solutions	B — 5
B2.7	Accuracy	B — 6
B2.8	Stability	B — 6
B3	Basic waterquality processes library	B — 7
B3.1	Cycles for nutrients an (organic) micro pollutants	B — 7
B3.2	Nitrogen cycle	B — 7
B3.3	Phosphorus cycle	B — 8
B3.4	Silicon cycle	B — 10
B3.5	Carbon cycle	B — 11
B3.6	Heavy Metals	B — 12
B3.7	Organic Micro-pollutants	B — 13

Bijlage C	Beschrijving van de koppeling tussen DELWAQ en CHARON . . .	C — 1
C.1	Begrippen	C — 1
C.2	Principe van de koppeling	C — 1
C.3	Interactie tussen processen-bibliotheek en CHARON	C — 2
Bijlage D	Overzicht van de fysische schematisatie	D — 1
Bijlage E	Berekening debieten in de kustzone	E — 1
Bijlage F	Slibtransport van en naar de slikken	F — 1
Bijlage G	Procesformuleringen voor zuurstof en stikstof	G — 1
G.1	Reaeratie van zuurstof	G — 1
G.2	Reaeratie van kooldioxide	G — 2
G.3	Afbraak van organisch koolstof	G — 3
G.4	Ammonificatie	G — 4
G.5	Nitrificatie	G — 4
G.6	Denitrificatie	G — 4
G.7	Gereduceerde verbindingen	G — 6
G.8	Effect van processen op de toestandsvariabelen	G — 7
Bijlage H	Mathematische beschrijving van het programma charon en de automatische calibratieprocedure	H — 1
H.1	Chemical equilibrium model for metal sorption	H — 1
H.2	Automatic calibration procedure of the chemical equilibrium model	H — 2
H.3	References	H — 2

Bijlage I	Procesformuleringen organische micro-verontreinigingen	I — 1
I.1	Algemeen	I — 1
I.2	Kinetische partitie	I — 1
I.3	Evenwichts-partitie in het sediment	I — 2
I.4	Vervluchtiging	I — 3
I.5	Afbraak	I — 5
I.6	Gehalten aan poc en doc	I — 6
Bijlage J	Ranges van modelparameters voor organische microverontreinigingen	J — 1
J.1	pcb's en pak's	J — 1
J.2	Stofeigenschappen lindaan	J — 2
J.3	Stofeigenschappen atrazine	J — 9
J.4	Stofeigenschappen simazine	J — 13
J.5	Stofeigenschappen mevinfos	J — 16
J.6	Stofeigenschappen dichloorvos	J — 19
J.7	Stofeigenschappen diuron	J — 22
J.8	Stofeigenschappen linuron	J — 25
J.9	Stofeigenschappen dinoseb	J — 28
Bijlage K	Initiële condities voor de bodemstoffen	K — 1
Bijlage L	systeemdefinitie Charon	L — 1
Bijlage M	Procesformuleringen algenmodel	M — 1
M.1	Modelformuleringen	M — 1
M.2	Daglengthe	M — 2
M.3	Instraling	M — 2
M.4	Zwevende stofconcentraties voor extinctie	M — 2

Bijlage N	Bepaling van de dispersiecoëfficiënt in het estuarium	N — 1
N.1	Inleiding	N — 1
N.2	Methodiek	N — 1
N.3	Uitwerking	N — 1
N.3.1	Gebruikte gegevens	N — 2
N.3.2	Resultaten	N — 2
Bijlage O	Autocalibratie sorptie metalen	O — 1
Bijlage P	Figuren m.b.t. calibratie afbraak metaalsulfiden	P — 1
Bijlage Q	Slibbalansen	Q — 1
Q.1	Slibbalans volgens van Maldegem	Q — 1
Q.2	Slibbalans volgens Verreeke	Q — 2
Q.3	Vergelijking tussen beide balansen	Q — 2
Bijlage R	Zware metalen in de kuststrook	R — 1
R.1	Presentatie en analyse van de gegevens	R — 1
R.2	Afleiding van randconcentraties bij Duinkerken	R — 3

1 Inleiding

De Westerschelde is het enige overgebleven estuarium in het deltagebied van zuidwest Nederland. De lengte van het Schelde-estuarium tussen Rupelmonde (België) en Vlissingen bedraagt circa 95 kilometer. Het beneden-estuarium strekt zich uit van Vlissingen tot aan de Belgisch-Nederlandse grens en bestaat uit eb- en vloedgeulen. Het boven-estuarium loopt van de grens tot Rupelmonde en bestaat uit één steeds smaller wordende geul. De breedte van het estuarium varieert van enige honderden meters bij Rupelmonde tot circa 5 kilometer bij Vlissingen. Het afwateringsgebied van de Schelde bedraagt ongeveer 22000 km², waarvan ongeveer 14000 km² in België ligt. De getijdynamiek bepaalt in hoge mate de landschappelijke en geomorfologische differentiatie en ontwikkeling van het buitendijkse gebied. De ligging van de platen en geulen is tengevolge van sedimentatie- en erosieprocessen sterk aan veranderingen onderhevig. De natuurlijke ontwikkeling wordt bepaald door de vorming van vloed-scharen, ebgeulen en drempels. De grootste diepte in de geulen bedraagt 30 tot 40 meter, de diepte ter plaatse van de drempels varieert van 16 tot 18 meter ten opzichte van NAP. Daarnaast wordt er in het dynamische systeem ingegrepen door het uitvoeren van onderhouds- en verdiepingsbaggerwerken en door zandwinning. De belangrijkste gebruiksfuncties van het Schelde-estuarium zijn de scheepvaart, het ontvangen van afvalstoffen en -energie, natuur en landschap, zandwinning, visserij en recreatie.

In het kader van het LIFE-programma van de Europese Unie is het initiatief genomen tot het ontwikkelen van een beleidsondersteunend systeem voor het waterkwaliteitsbeheer van het estuarium van de Schelde en de aangrenzende kustzone. Het voorstel hiertoe is in maart 1993 ingediend door een viertal partijen, te weten het Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu uit België, de Directie Zeeland van Rijkswaterstaat, het Rijks Instituut voor Kust en Zee en het Waterloopkundig Laboratorium, alle uit Nederland. Opdracht tot uitvoering van project is verleend bij beschikking LIFE 93/B/A25/B3578 van de Europese Commissie van 22 oktober 1993.

Het beleidsondersteunend systeem voor het Schelde estuarium en de aangrenzende kustzone is ontwikkeld voor de betrokken waterbeheerders in België en Nederland. Het beleidsondersteunend systeem kan een krachtig instrument vormen in het integrale beheer van de Schelde en de aangrenzende kustzone, onder meer in het kader van de Internationale Schelde Commissie. Daarbij beoogde de uitvoering van het project de samenwerking tussen de betrokken landen verder te verbeteren om ook op die manier bij te dragen aan een optimaal gebruik en een duurzame ontwikkeling van het stroomgebied van de Schelde en het aangrenzende kustgebied.

De paden en lotgevallen van verschillende stoffen kunnen met behulp van de in het beleidsondersteunend systeem opgenomen modellen worden geanalyseerd. Een belangrijke rol is daarbij weggelegd voor het waterkwaliteitsmodel. Dit model berekent de water- en waterbodempkwaliteit als gevolg van lozingen van vervuilende stoffen, op basis van gegevens over de water- en slibbalansen voor het Schelde-estuarium en meteorologische gegevens. Het kan worden gebruikt om te onderzoeken wat het effect is van een verandering in de lozingen en/of de fysische kenmerken van het studiegebied als gevolg van verschillende maatregelen, bijvoorbeeld emissiereductiemaatregelen, zuiveringsmaatregelen en maatregelen met betrekking tot het baggeren en storten van sediment.

Het voor u liggende "Deelrapport Waterkwaliteitsmodel" beschrijft de opzet, calibratie en verificatie van het genoemde waterkwaliteitsmodel.

Het waterkwaliteitsmodel heeft een lange wordingsgeschiedenis. De aanzet is gegeven binnen het project SAWES, (Systeem Analyse WESTerschelde) dat in 1987 door de toenmalige Dienst Getijdewateren van Rijkswaterstaat, het huidige RIKZ, is opgezet. Dit project had als hoofddoelstelling het verwerven en het operationaliseren van kennis omtrent het watersysteem Westerschelde, met betrekking tot de effecten van verontreinigende stoffen die op dit estuarium geloosd worden. In 1988 is een eerste model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding gereedgekomen (WL, 1988b). In 1991 is het zware metalenmodel en het fytoplanktonmodel toegevoegd. Vervolgens is het model verder gecalibreerd met behulp van automatische technieken (WL, 1992). In een volgende stap is het model voor de zuurstof- en stikstofhuishouding verder verfijnd (WL, 1993), waarna ook de fosforhuishouding is toegevoegd (WL, 1994a). Parallel aan deze ontwikkelingen is ook een model voor organische micro-verontreinigingen opgezet en gecalibreerd (Pieters e.a. 1994, WL, 1994b). In het onderhavige project is deze ontwikkeling voortgezet. Het transport van slib en aan slib gebonden stoffen is nader beschouwd, een aantal pesticiden is aan het model toegevoegd, het model is uitgebreid met de kustzone en nieuwe emissie- en immissiegegevens zijn beschikbaar gekomen en gebruikt voor een nadere calibratie en verificatie.

Dit rapport bestaat uit een hoofdttekst en een groot aantal bijlagen. In het algemeen is gepoogd de hoofdttekst zoveel mogelijk de grote lijnen te laten volgen. De gedetailleerde uitwerking van bepaalde belangrijke onderdelen en de cijfermatige gegevens en resultaten zijn in de bijlagen verwerkt. Hoofdstuk twee begint met de formulering van de doelstellingen van het onderzoek, die essentieel zijn om bepaalde keuzen ten aanzien van de modellering te verantwoorden. Hoofdstuk drie geeft een globaal overzicht van de modelontwikkeling terwijl de drie daarop volgende hoofdstukken een gedetailleerde beschrijving geven. Allereerst bespreekt hoofdstuk vier kort de emissie- en immissiegegevens die aan het model ten grondslag liggen. Hoofdstuk vijf bevat een beschrijving van het transport en het gedrag van verontreinigende stoffen in het Schelde-estuarium en van de formulering hiervan in het waterkwaliteitsmodel. In dit hoofdstuk komen ook de modelparameters aan bod die deel uitmaken van de diverse formuleringen voor transport en waterkwaliteitsprocessen. Hoofdstuk zes behandelt de calibratie en verificatie van het waterkwaliteitsmodel. In dat hoofdstuk worden de modelparameters eerst met behulp van een deel van de beschikbare immissie-gegevens zodanig ingesteld dat het model een goede beschrijving geeft van het watersysteem. Vervolgens wordt gecontroleerd of deze instelling ook voor de resterende immissie-gegevens tot goede resultaten leidt. We sluiten het rapport af met conclusies en aanbevelingen voor verder onderzoek.

Het is onmogelijk iedereen die aan de totstandkoming van het waterkwaliteitsmodel sinds 1987 heeft bijgedragen afzonderlijk te benoemen. Met het risico dat we bepaalde personen onrecht doen, beperken we ons hier tot het noemen van dr. G.T.M. van Eck (RIKZ) en drs. M.R.L. Ouboter (WL), die beiden al vele jaren vorm geven aan het waterkwaliteitsmodel voor het Schelde-estuarium en de aanliggende kustzone.

2 Doelstelling

De overall doelstelling van het project, zoals verwoord in het projectvoorstel, is gedefinieerd als:

'Het leveren van een belangrijke bijdrage aan het grensoverschrijdend beheer van stroomgebieden en kustzônes in Europa door de ontwikkeling van een beleidsondersteunend systeem met behulp waarvan de effecten van sociaal-economische ontwikkelingen op de water- en bodemkwaliteit van het Schelde-estuarium en de kustzône kunnen worden gekwantificeerd'.

Het waterkwaliteitsmodel zorgt in dit geheel voor de voorspelling van effecten op water- en bodemkwaliteit van bepaalde maatregelen. Op basis van vastgestelde (veranderingen van) belastingen dient de water- en bodemkwaliteit te worden berekend, rekening houdend met het transport van water en slib en andere (chemische) processen die in het watersysteem plaatsvinden. Om een goed zicht te krijgen op het relatieve belang van de verschillende ontwikkelingen en activiteiten in het gebied dienen de genoemde relaties en processen te worden gekwantificeerd met behulp van rekenmodellen.

Belangrijke randvoorwaarden daarbij zijn de gewenste omvang van het studiegebied, en de vervuilende stoffen die moeten worden beschouwd. Wat dit laatste betreft: binnen het beslissingsondersteunend systeem en dus ook binnen het waterkwaliteitsmodel wordt een belangrijk deel van de prioritaire stoffen in het gebied beschouwd: zuurstof, nutriënten, zware metalen, PAK's, PCB's en pesticiden.

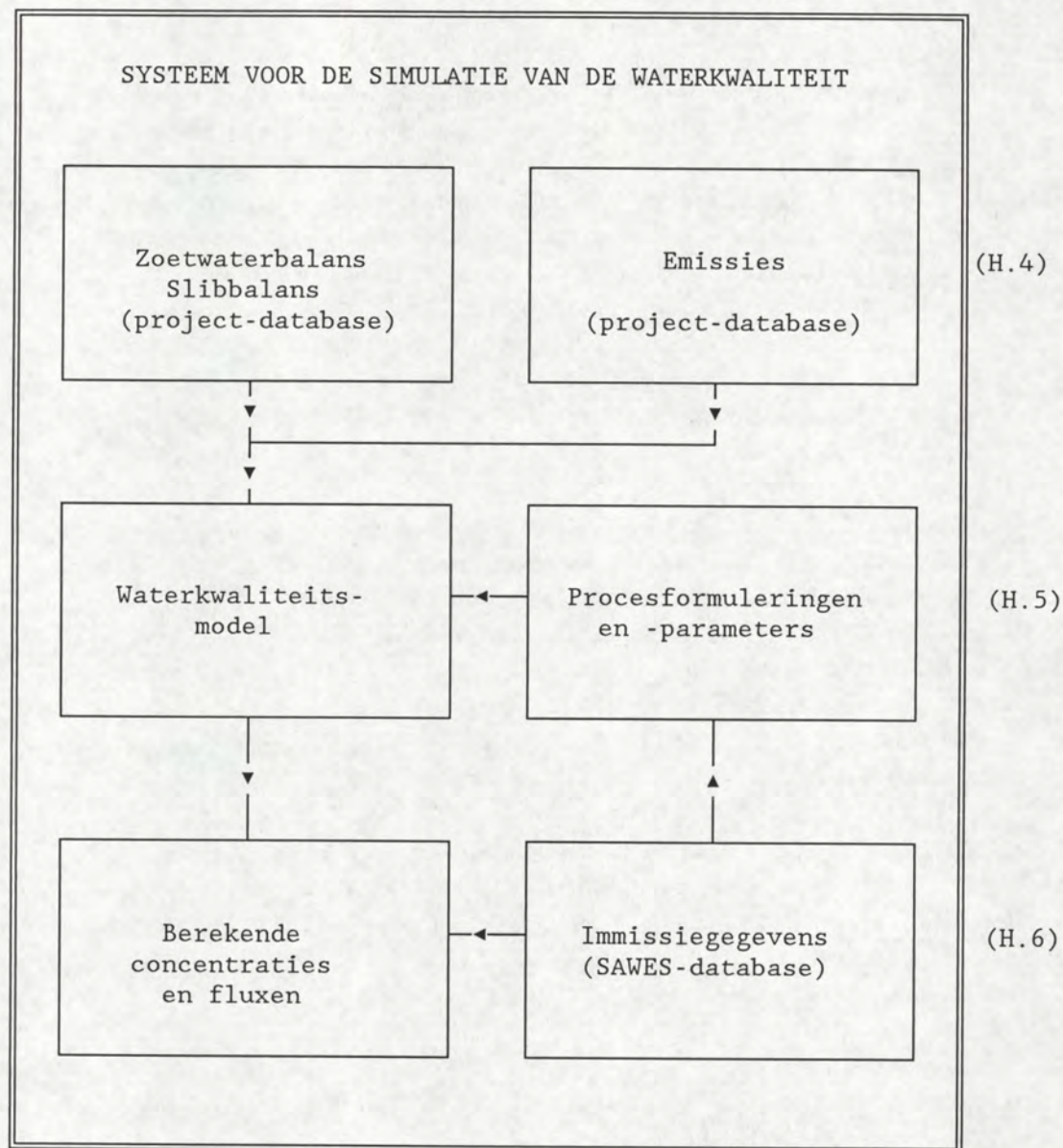
Het model moet in staat zijn de specifieke kenmerken van het Schelde-estuarium en de aanliggende kustzone kwantitatief te beschrijven. Denk daarbij bijvoorbeeld aan het sterk vervuilde en bij tijden zuurstofloze karakter van de Schelde, waardoor onder andere het gedrag van zware metalen nogal afwijkt van dat in andere, minder vervuilde watersystemen.

Het model zal worden uitgebouwd volgens de uitgangspunten die al bij het begin van het project SAWES zijn vastgelegd, te weten:

1. Het is nodig een gesegmenteerd model te ontwikkelen, teneinde de ruimtelijke spreiding in de lozingen, de gradiënten in de waterkwaliteit en de daarmee samenhangende transporten te kunnen weergeven.
2. De modelontwikkeling is gebaseerd op deterministische technieken en dient een dynamisch beeld te geven van fysische, biologische en chemische processen.
3. Het modelinstrumentarium dient inzicht te geven in het relatieve aandeel van de diverse processen. Daartoe dienen faciliteiten om massabalansen te berekenen en te presenteren aan het modelinstrumentarium te worden toegevoegd.

3 Globale beschrijving van het model

De hoofdcomponenten van het systeem, dat is gebruikt om een waterkwaliteitsmodel conform de in hoofdstuk 2 genoemde doelstellingen te ontwikkelen, zijn afgebeeld in onderstaand schema. (Aan de rechterzijde van de figuur is vermeld welke hoofdstukken van dit rapport de betreffende onderdelen van de modelontwikkeling behandelen.)



Aan de basis van de modellering staan de verzamelde gegevens inzake de zoetwaterbalans, de slibbalans en de emissies op het Scheldebekken en het gemodelleerde deel van de kuststrook. Deze dienen als invoer voor het waterkwaliteitsmodel. Het modelsysteem is uitgerust met verschillende voorbewerkingsprogramma's die de invoergegevens uit de project-database omzetten in invoerbestanden voor het waterkwaliteitsmodel.

In feite zijn er twee verschillende waterkwaliteitsmodellen, één voor zuurstof, nutriënten en zware metalen en één voor organische micro-verontreinigingen. Voor wat betreft de transport-modellering op basis van de zoetwater- en slibbalans zijn beide modellen geheel identiek. De scheiding tussen beide modellen is aangebracht om praktische redenen.

De waterkwaliteitsmodellen zijn beide applicaties van het programma DELWAQ, versie 4.02 (DELWAQ, 1995a en 1995b).

De belangrijkste bestanddelen van de modellen zijn:

- het transport van opgeloste stoffen, berekend op basis van de waterbeweging;
- het transport van particulaire stoffen, berekend op basis van het slibtransport, opgelegd conform de voor het Schelde-estuarium gehanteerde beschouwingwijze;
- een aantal niet instantaan verlopende, zogenaamde langzame waterkwaliteitsprocessen, die met name in verband staan met de zuurstofhuishouding en de stikstofhuishouding (voor de huidige modelapplicatie zijn de in DELWAQ 4.02 beschikbare standaardformuleringen op enige punten uitgebreid);
- de berekening van een chemisch evenwicht voor de berekening van verondersteld instantaan verlopende waterkwaliteitsprocessen, ten behoeve van de macro-chemie (pH, alkaliteit), de adsorptie/desorptie en de speciatie van zware metalen en fosfor (voor de huidige modelapplicatie gebeurt dit via een koppeling van DELWAQ 4.02 met het model CHARON);
- de berekening van een aantal specifieke processen gerelateerd aan fytoplankton;
- de berekening van een aantal specifieke processen gerelateerd aan organische micro-verontreinigingen (voor de huidige modelapplicatie zijn de in DELWAQ 4.02 beschikbare standaardformuleringen op enige punten uitgebreid);
- de berekening van stofbalansen om een kwantitatieve indruk van het belang van de genoemde processen te verkrijgen (voor de huidige modelapplicatie is een optie om balansen voor deelgebieden en transporten over raaien te maken toegevoegd aan DELWAQ 4.02).

De procesformuleringen en -parameters zijn voor het grootste deel ontleend aan bestaande kennis. Voor een enkel proces is een nieuwe formulering opgesteld. Dit is gebeurd op basis van immissiegegevens (waterkwaliteitskenmerken) uit het Scheldebekken. Deze dienen daarnaast als belangrijkste hulpmiddel bij de calibratie, de precieze afstemming van de modelparameters op de bestaande toestand in het Scheldebekken.

Tenslotte bevat het modelsysteem verschillende mogelijkheden tot presentatie van de berekende concentraties en fluxen, in de vorm van tijdfuncties, langsprofielen, bewegende langsprofielen, PC-animaties en stofbalansen.

Het model, inclusief voor- en nabewerkingsprogramma's, is voorzien van een schil die draait onder MS-WINDOWS en die zorg draagt voor de bediening van het geheel. De schil dient daarnaast om invoer- en uitvoerbestanden te archiveren.

4 Gebruikte gegevens

4.1 Inleiding

De in dit rapport beschreven waterkwaliteitsmodellen zijn opgezet en gecalibreerd met gebruikmaking van grote hoeveelheden gegevens. De verzameling van deze gegevens is onderwerp van een afzonderlijk deelrapport. In dit hoofdstuk geven we een overzicht van deze gegevens en de bewerkingen die ze hebben ondergaan, voorzover dit van direct belang is voor de opzet, calibratie en verificatie van de modellen.

De verzamelde gegevens zijn ondergebracht in een database, die in het vervolg van dit rapport zal worden aangeduid als de "project-database".

4.2 Emissie-gegevens

Voor het opzetten van een waterkwaliteitsmodel moet bekend zijn welke emissies van vervuilende stoffen plaatsvinden binnen het modelgebied. In het beslissingsondersteunend systeem zal deze informatie beschikbaar komen uit een zogenaamd "Waste Load Model", dat de stofbelastingen afleidt uit een kwantitatieve analyse van menselijke activiteiten in het stroomgebied en de kustzone. Voor de calibratie en verificatie van het model is gebruik gemaakt van metingen om de emissies te kwantificeren. De verzameling van emissiegegevens heeft plaatsgevonden voor een groot aantal emissiepunten, onderverdeeld in de volgende categorieën:

- uitslag van polderwater;
- kanalen;
- industriële lozingen;
- huishoudelijk afvalwater;
- atmosferische depositie.

Bijlage D geeft een volledig overzicht van alle emissiepunten. In deze Bijlage zijn ook de betreffende codes van de emissiepunten vermeld.

Per emissiepunt zijn gegevens verzameld over de kwantiteit van de emissie (volume per tijdseenheid) en de kwaliteit (concentraties van vervuilende stoffen). De gegevens zijn verzameld voor alle relevante stoffengroepen, te weten de zuurstofbindende stoffen, nutriënten, zware metalen en organische microverontreinigingen (inclusief pesticiden).

4.3 Immissie-gegevens

Immissie-gegevens worden gebruikt om de door het model berekende concentraties van vervuilende stoffen aan de realiteit te toetsen en om de concentraties in het over de modelranden binnenstromende water vast te stellen (randvoorwaarden).

Per meetpunt zijn gegevens verzameld over de water- en eventueel slibkwaliteit. De gegevens zijn verzameld voor alle relevante stoffengroepen, te weten de zuurstofbindende stoffen, nutriënten, zware metalen en organische microverontreinigingen (inclusief pesticiden).

De gegevens zijn enerzijds afkomstig uit routinematige monitoring-programma's van verschillende instituten in België en Nederland, en anderzijds uit incidentele meetcampagnes. In de tweede categorie nemen de acht vaartochten gehouden in het kader van het SAWES-project een belangrijke plaats in.

Een bewerking die immissiegegevens moeten ondergaan, alvorens berekende en gemeten gehalten met elkaar vergeleken kunnen worden, is het zogenaamde "verzeilen". Dit is nodig omdat de watermonsters op verschillende tijdstippen binnen de getijcyclus zijn genomen, terwijl het model de toestand berekent bij NAP, dat wil zeggen op halftij. Simpel gezegd komt het verzeilen hierop neer dat wordt uitgerekend op welke plaats het genomen watermonster zich zou hebben bevonden op halftij (bij de gemiddelde waterstand). Hierdoor wordt het mogelijk de berekende en gemeten concentraties met elkaar te vergelijken. De verzeilingsmethode is uitgebreid beschreven door van Maldegem (1988). Een nadeel van de gebruikte methode is wel dat slechts de lokatie van het monster wordt aangepast, maar niet de concentratie. Voor sommige waterkwaliteitskenmerken, denk bijvoorbeeld aan zwevende stof, wordt namelijk de concentratie duidelijk bepaald door de getijfase op het tijdstip van bemonstering. De verzeiling is niet uitgevoerd voor de meetgegevens uit de kustzone, omdat de procedure daar minder eenduidig is en omdat de ruimtelijke gradiënten daar kleiner zijn en de procedure dus minder kritisch is.

4.4 Gegevens over de slibbalans in het Schelde-estuarium

Gegevens over de slibbalans in het estuarium vormen de basis voor de modellering van het transport van particulaire stoffen. De gebruikte gegevens worden verder toegelicht in Bijlage Q.

5 Modelopzet

5.1 Inleiding

In dit hoofdstuk behandelen we de opzet van het waterkwaliteitsmodel.

Paragraaf 5.2 geeft een overzicht van de gemodelleerde stoffen en bespreekt in het kort de basismodellen DELWAQ (versie 4) en CHARON. De paragrafen 5.3 en 5.4 gaan in op het transport van stoffen. Paragraaf 5.3 heeft betrekking op opgeloste stoffen, paragraaf 5.4 op slib, geadsorbeerde stoffen en vaste metaalverbindingen. De paragrafen 5.5 tot en met 5.9 behandelen de waterkwaliteitsprocessen. In paragraaf 5.5 komen de zuurstof- en stikstofhuishouding aan bod. Paragraaf 5.6 beschrijft de modellering van fytoplankton. De modellering van zware metalen is het onderwerp van paragraaf 5.7. De organische microverontreinigingen worden behandeld in paragraaf 5.8. Tenslotte gaat paragraaf 5.9 in op de fosforhuishouding.

In de paragrafen 5.5 tot en met 5.9 is een zelfde onderverdeling aangebracht. Een subparagraaf getiteld "Processen" beschrijft het gedrag van de beschouwde stoffen. De volgende subparagraaf, getiteld "Modelformulering", geeft aan welke van deze processen in het model zijn opgenomen, motiveert deze keuze en vat de formulering van de gekozen processen samen. In de meeste gevallen is de precieze mathematische formulering opgenomen in bijlagen. De subparagraaf "Procesparameters" geeft vervolgens een overzicht van de parameters in de procesformuleringen en verstrekt waar dat relevant is indicatieve waarden afkomstig uit de literatuur of uit andere studies. De subparagraaf "Randvoorwaarden, lozingen en onafhankelijke variabelen", beschrijft welke informatie nodig is om de gekozen processen te modelleren en hoe deze informatie wordt betrokken uit de project-database.

5.2 Algemene structuur

5.2.1 Gemodelleerde stoffen

Het waterkwaliteitsmodel is ontwikkeld als een geïntegreerd instrument voor problemen op het gebied van de zuurstof- en nutriëntenhuishouding, inclusief de invloed die algen daarop hebben, en problemen gerelateerd aan zware metalen en organische microverontreinigingen. Het model kent daarom een groot aantal toestandsvariabelen. Deze zijn onder te verdelen in verschillende groepen:

- conservatieve stoffen (bijvoorbeeld chloride);
- stoffen in de zuurstof- en stikstofhuishouding (BOD, BODN, DOC, organisch stikstof, ammonium, nitraat, zuurstof);
- stoffen die toegevoegd zijn ten behoeve van de modellering van algen (biomassa van twee soorten algen, organisch en anorganisch silicium);
- de zware metalen cadmium, koper, zink en chroom in verschillende verschijningsvormen;
- stoffen die zijn toegevoegd ten behoeve van de modellering van de fosforhuishouding (organisch fosfor, verschillende vormen van anorganisch fosfor, geadsorbeerd en opgelost, het adsorbens ijzerhydroxide);

- twee PCB's, te weten 2,5,2',5'-tetrachloorbifenyl (PCB 52), 2,4,5,2',4',5'-hexachloorbifenyl (PCB 153);
- twee polyaromatische koolwaterstoffen (PAK's) namelijk fluorantheen (Fla) en benzo(a)pyreen (BaP);
- zes bestrijdingsmiddelen, te weten gamma-hexachloorcyclohexaan (lindaan, γ -HCH), atrazine, simazine, mevinfos, dichloorvos en diuron.

Bijlage A bevat een overzicht van alle toestandsvariabelen in het model.

Op grond van verschillen in hun transportgedrag onderscheiden we verschillende typen modelvariabelen (zie ook de paragrafen 5.3 en 5.4):

- opgeloste stoffen;
- aan zwevend stof geadsorbeerde of in vaste vorm gesuspendeerde stoffen;
- stoffen die zich bevinden in de bodem.

Daarnaast bestaat er een onderscheid tussen stoffen die geen deel uitmaken van het chemisch evenwicht en stoffen die daarvan wel deel uitmaken. Dit onderscheid zal in paragrafen 5.5, 5.7 en 5.9 worden verduidelijkt.

5.2.2 De advection-diffusievergelijking: het programma DELWAQ

Het waterkwaliteitsmodel is gebaseerd op de eendimensionale advection-diffusievergelijking. Deze beschrijft het transport van stoffen in een stromend medium. Aan deze vergelijking worden bron- en puttermen toegevoegd, die het gevolg zijn van lozingen en van chemische, fysische en biologische processen. De uitgebreide vergelijking wordt numeriek opgelost met behulp van het computerprogramma DELWAQ, het "DELft Water Quality model".

DELWAQ vervult verschillende taken in het modelinstrumentarium:

1. DELWAQ berekent het transport van de via lozingen ingebrachte stoffen, ten gevolge van de opgelegde water- en slibbalansen, rekening houdend met de concentraties van de gemodelleerde stoffen op de open modelranden.
2. DELWAQ berekent de bijdrage van een hele reeks fysische, chemische en biologische processen aan de bron- en putterm in de modelvergelijking (denk aan sedimentatie/erosie, reaëratie/vervluchtiging, adsorptie/desorptie, nitrificatie, afbraak van organisch materiaal en algengroei).
3. DELWAQ berekent de resulterende concentraties van de gemodelleerde stoffen als functie van de tijd en de plaats in het water en de bodem door de modelvergelijking numeriek op te lossen, plus een groot aantal andere grootheden die voor de interpretatie van de resultaten belangrijk zijn.
4. DELWAQ houdt balansen bij voor de gemodelleerde variabelen, met daarin per deelgebied de bijdragen van het transport en de individuele waterkwaliteitsprocessen aan de accumulatie van deze stoffen in het betreffende deelgebied.

Bijlage B geeft een overzicht van de functionaliteit van DELWAQ. Voor een gedetailleerde beschrijving van het programma wordt verwezen naar de betreffende documentatie (DELWAQ, 1995a en DELWAQ, 1995b). Merk op dat Bijlage B niet integraal van toepassing is in het onderhavige project. Op bepaalde punten zijn de standaard aanwezige processen en procesbeschrijvingen gewijzigd c.q. aangevuld. Dit zal in het vervolg van dit hoofdstuk verder worden verduidelijkt.

Bij de bouw van de huidige modellen is gebruik gemaakt van de volgende standaard door DELWAQ (versie 4.02) berekende processen:

- zuurstof- en stikstofhuishouding:
 - afbraak organisch materiaal;
 - ammonificatie van stikstof in organisch materiaal;
 - nitrificatie en denitrificatie;
 - reaeratie;
- algen:
 - primaire produktie en de bijbehorende opname van koolstof, stikstof, fosfor en silicium en de produktie van zuurstof;
 - sterfte en de bijbehorende afgifte van koolstof, stikstof, fosfor en silicium;
 - de mineralisatie van dode algen (detritus);
- zware metalen:
 - sedimentatie en resuspensie van de particulaire fractie;
- organische micro-verontreinigingen:
 - sorptie aan particulier organisch koolstof (POC) en opgelost organisch koolstof (DOC);
 - sedimentatie en resuspensie van de particulaire fractie;
 - vervluchtiging;
 - afbraak in de waterkolom en in de waterbodem;
- fosforhuishouding:
 - sedimentatie en resuspensie van particulier fosfaat.

Op een aantal punten zijn processen gemodificeerd of toegevoegd. Dit zal in het vervolg van dit hoofdstuk verder worden toegelicht.

5.2.3 Het chemisch evenwicht: het programma CHARON

Bij de modellering van de zuurstofhuishouding en het gedrag van zware metalen en anorganisch fosfor zijn processen in het geding die relatief snel verlopen en waarbij de thermodynamica een belangrijke rol speelt. Dergelijke processen zijn te beschrijven door een chemisch evenwichtsmodel. Voor dat doel is in het modelinstrumentarium het programma CHARON (CHARON, 1990) aan DELWAQ gekoppeld.

Twee begrippen zijn in CHARON van primair belang, te weten het begrip "component", een elementaire bouwsteen waarvoor vaak de chemische elementen worden gebruikt, en het begrip "verbinding", een stof die is opgebouwd uit componenten. De bepaling van het chemisch evenwicht door CHARON houdt in dat de hoeveelheid aanwezige componenten wordt verdeeld over de verbindingen, met behoud van de totale massa van de componenten.

In principe kan dat op oneindig veel manieren gebeuren, maar CHARON selecteert de energetisch gezien meest gunstige toestand van het systeem, gebruik makend van de thermodynamische wetten. Voor een mathematische beschrijving verwijzen we naar Bijlage H.

In de koppeling tussen DELWAQ en CHARON vormen bepaalde componenten en verbindingen van CHARON een onderdeel van de verzameling toestandsvariabelen van DELWAQ. Als DELWAQ-toestandsvariabele kunnen deze stoffen worden getransporteerd, kunnen zij worden geloosd en kunnen zij deelnemen aan langzaam verlopende processen. Als CHARON-verbinding of -component maken deze stoffen deel uit van het chemisch evenwichtssysteem en zijn zij onderhevig aan veranderingen daarin, berekend door CHARON. Een gedetailleerde toelichting op de wijze van koppeling tussen DELWAQ en CHARON is te vinden in Bijlage C.

Het programma CHARON is gebruikt om de volgende processen te modelleren:

- het CO₂-water-evenwicht: pH en alkaliteit;
- de sorptie en speciatie van zware metalen;
- de precipitatie van Cr;
- de sorptie van fosfaat.

Dit zal in het vervolg van dit hoofdstuk verder worden toegelicht.

5.3 Modellering van transportprocessen - algemeen

5.3.1 Fysische schematisatie

Voor de toepassing van het waterkwaliteitsmodel moet het studiegebied worden geschematiseerd. Daarbij moet allereerst worden besloten hoeveel ruimtelijke dimensies expliciet in het model worden meegenomen. Gezien de veelheid aan stoffen in het model en gezien de vaak complexe processen waaraan zij deelnemen, is het van belang het aantal rekenelementen te minimaliseren. Het aantal elementen bepaalt namelijk sterk de benodigde rekentijd. De geloofwaardigheid van het model mag daarbij uiteraard niet in het geding komen.

De verticale dimensie is verwaarloosd, omdat het estuarium en de nabije kustzone vrijwel altijd goed gemengd zijn in verticale richting. Ook de laterale dimensie is in het estuarium niet expliciet in het waterkwaliteitsmodel opgenomen, om een aantal redenen. Ten eerste worden routinematig geen gegevens ingewonnen om een 2Dh-model voor het estuarium te calibreren. Verder blijkt uit projectmatig onderzoek dat de concentratieverschillen in dwarsrichting in het estuarium niet groot zijn. De modellering van slib, waarvoor een 2Dh-benadering waarschijnlijk essentieel is, vindt niet in het waterkwaliteitsmodel plaats, maar wordt van buitenaf opgelegd.

Uiteindelijk is in het estuarium voor een één dimensionale aanpak gekozen, waarmee een goede weergave van de longitudinale gradiënt in de waterkwaliteit mogelijk is, de uit beleidsoogpunt belangrijkste eis. De vaststelling van de compartimentsgrenzen bovenstrooms van Vlissingen heeft destijds plaatsgevonden in het project SAWES (systeemanalyse WESTerschelde), op grond van de volgende criteria (overgenomen uit SAWES-Transport, 1987):

- het aantal compartimenten moet zo klein mogelijk zijn;
- de globale bijdrage van elke primaire vervuiliingsbron moet zichtbaar blijven;
- binnen een compartiment moeten de fysische en biologische processen en hun gevolgen homogeen te veronderstellen zijn;
- de veranderingen over de compartimenten moeten zoveel mogelijk gelijk zijn.

Het Belgische gedeelte van de Schelde is op deze gronden verdeeld in 5 compartimenten. De uiteindelijke indeling van het Nederlandse gedeelte van het estuarium bovenstrooms van Vlissingen kent 9 vakken. Voor het gehele Scheldebekken van Rupelmonde (België) tot Vlissingen worden dus 14 rekenelementen onderscheiden (zie Figuur 5.1).

De schematisatie van de kustzone is gekozen op grond van de volgende overwegingen:

- het aantal compartimenten moet zo klein mogelijk zijn;
- de belangrijkste transport-karakteristieken binnen de kustzone moeten tot uiting komen, zoals bijvoorbeeld het onderscheid tussen de transportrichtingen bij eb en bij vloed.

Dit heeft geleid tot een zevental elementen die in een 3x2-configuratie langs de kust gerangschikt zijn (zie Figuur 5.1), en waarbij het segment direct voor de monding van de Westerschelde is verdeeld in een ebgeul- en een vloedgeul-segment.

De compartimenten in het waterkwaliteitsmodel zijn volledig gemengd en hebben een constant volume. De variaties van het waterpeil in het Scheldebekken worden niet in rekening gebracht. Het peil is in het model gefixeerd op NAP, dat is het peil rond halftij.

De geometrische eigenschappen van de rekenelementen zijn in tabelvorm samengevat in Bijlage D.

5.3.2 Waterbeweging

In het Scheldebekken worden de ingebrachte stoffen getransporteerd onder invloed van de waterbeweging. Daarom wordt allereerst toegelicht hoe de waterbeweging in het model is opgenomen. Daarbij maken we onderscheid tussen de waterbeweging in het estuarium (bovenstrooms van Vlissingen) en de waterbeweging in de kustzone (benedenstrooms van Vlissingen).

De waterbeweging voor het estuarium wordt in het model samengesteld uit maandgemiddelde instromingen en onttrekkingen. Daarbij wordt gebruik gemaakt van de eerder beschreven eendimensionale schematisatie. Als gevolg daarvan wordt in de waterbeweging steeds de doorsnedegemiddelde situatie beschouwd. Er is gesteld dat het waterpeil in het bekken constant is. Als gevolg hiervan zijn op ieder moment de som van de instromingen en de som van de onttrekkingen aan elkaar gelijk.

Het aanmaken van de waterbeweging in het estuarium is gebaseerd op een 1-dimensionale zoetwaterbalans. Aan de hand van opgelegde instromingen en onttrekkingen construeert een hulpprogramma de debieten op de grensvlakken tussen de rekenelementen alsmede het naar de kustzone uitstromende debiet zodanig dat de waterbalans per rekenelement en dus voor het totale Scheldebekken sluitend is. Het hulpprogramma gebruikt direct de in hoofdstuk 4 genoemde basisgegevens.

De waterbeweging in de kustzone is in sterk geparametriseerde vorm in het model opgenomen. Aangenomen wordt dat er sprake is van de volgende netto watertransporten:

- Het rivierwater verlaat het gemodelleerde gebied via de elementen 16, 17, 20 en 21.
- Er is een instroming via de noordelijke modelrand ("Walcheren") naar element 15, die deels direct en deels via element 14 naar element 16 gaat. Het ingestroomde water stroomt voor het grootste deel uit via de elementen 17, 20 en 21, terwijl een klein deel vanuit element 16 terugstroomt naar element 15 en weer uitstroomt.
- Er is noordwaarts transport langs de kust: instroming via elementen 18 en 19 en uitstroming via 17, 20 en 21.

De hierboven genoemde vooronderstellingen komen neer op het definiëren van 5 onbekende debieten. De grootte van deze debieten wordt berekend uit zoutbalansen voor de elementen 14, 15, 16, 17 en 20, met behulp van op te geven gemiddelde zoutgehalten in de elementen 13, 14, 15, 16, 17, 20 en op de zeerland bij Walcheren. Voor een verdere uitwerking verwijzen we naar Bijlage E.

De getijbeweging is niet expliciet in het model aanwezig. Expliciete modellering van het getij zou een gekoppelde berekening met een waterbewegingsmodel (b.v. WAQUA) vergen waardoor de transportberekening omvangrijker en complexer zou worden. In plaats daarvan is de invloed van het getij op vereenvoudigde wijze in rekening gebracht (zie paragraaf 5.3.4). De nauwkeurigheid is met deze methode voldoende groot voor waterkwaliteitsberekeningen, omdat het daarbij gaat om waterkwaliteitsprocessen die zich afspelen over grotere tijdschalen dan de getijperiode. Het transport van slib, waarvoor het getij een bepalende factor is, wordt van buitenaf aan het model opgelegd (paragraaf 5.4).

5.3.3 Belastingen

De belastingen op het modelgebied zijn in de project-database opgenomen. Deze zijn afkomstig van polderwaterlozingen, van het stroomopwaartse gedeelte van de Schelde, van communale lozingen, van neerslag en van industriële lozingen. Voor elke individuele lozing is het debiet bekend alsmede de concentraties van de gemodelleerde stoffen daarin. Het produkt van het debiet en de concentratie bepaalt de belasting voor een bepaalde stof. De informatie is in de database opgeslagen in de vorm van tijdreeksen voor de afzonderlijke parameters. Een hulpprogramma construeert invoerbestanden voor het waterkwaliteitsmodel waarin de lozingsdebieten en lozingsconcentraties worden vastgelegd. Deze informatie kan naar keuze in de vorm van constante waarden door de gebruiker worden voorgeschreven of ontleend worden aan de tijdreeksen in de project-database (zie hoofdstuk 4).

Een overzicht van de locaties van de belastingen is gegeven in Bijlage D.

5.3.4 Transportmodellering

De verspreiding van opgeloste stoffen wordt dynamisch gemodelleerd via de eendimensionale advectie-diffusievergelijking (zie Bijlage B). Aan deze vergelijking worden termen toegevoegd die de voor de waterkwaliteit belangrijke processen beschrijven. Voor het transport van particulaire stoffen verwijzen we naar paragraaf 5.4.

De advectie-diffusie-vergelijking wordt opgelost met behulp van het model DELWAQ. Er is sprake van advectief en dispersief transport van stoffen (zie ook Bijlage B).

Advectief transport

Onder advectief transport verstaan we het transport van stoffen via de waterstroming in het model. In het onderhavige model is slechts de maandgemiddelde en doorsnedegemiddelde stroming expliciet opgenomen. Alle stroming op kleinere tijd- en ruimteschalen is niet expliciet in het model aanwezig. Daarom omvat het advectief transport niet alle relevante transportprocessen. Dit kan worden geïllustreerd aan de hand van een voorbeeld. Als het transport van chloride alleen advectief zou worden gemodelleerd zou er nooit zout vanuit zee kunnen binnendringen in het Schelde-estuarium. Immers de maandgemiddelde en doorsnedegemiddelde debieten zijn altijd naar zee gericht en zorgen dus alleen voor de afvoer van het zoete water. Het zoute water dringt het bekken binnen door de getijbeweging. De daarmee samenhangende stromingen zijn niet expliciet in het model opgenomen. De daarmee samenhangende transporten zijn dus niet in het advectioneel transport vertegenwoordigd. Behalve de getijbeweging geldt dit ook voor de snelheidsverschillen in horizontale en verticale richting (1D-benadering). Het cumulatieve effect op het transport van deze in het model ontbrekende stromingsaspecten, wordt in het model aangebracht via dispersief transport.

Dispersief transport

Het dispersieve transport in het model wordt gestuurd door concentratie-verschillen tussen rekenelementen onderling en (eventueel) tussen rekenelementen en modelranden.

De dispersieve flux speelt een belangrijke rol in de transportmodellering. De modelbouwer kan het dispersief transport beïnvloeden via de dispersiecoëfficiënt. In de handleiding van DELWAQ (DELWAQ, 1995a) wordt aangegeven welke orde van grootte de dispersie-coëfficiënt kan hebben in verschillende omstandigheden. Voor estuaria worden bij een getijgemiddelde waterbeweging waarden van 100 tot 1000 m²/s gegeven.

5.3.5 Inregeling van het transport

De precieze grootte van de dispersiecoëfficiënt is afhankelijk van het driedimensionale stromingsveld in samenhang met de geometrie van het gemodelleerde gebied. De dispersiecoëfficiënt is dan ook afhankelijk van plaats en tijd en kan slechts bepaald worden als geometrie en stromingsveld nauwkeurig bekend zijn. Aangezien dit in het algemeen niet het geval is, is de dispersiecoëfficiënt in de praktijk meestal een in te stellen modelparameter.

5.3.6 Numerieke aspecten

Het ontwikkelde model gebruikt een numerieke methode om de advection-diffusievergelijking op te lossen, te weten een methode met een volledig impliciete tijdsintegratie en een "up-wind"-discretisatie in de ruimte. De gebruikte methode is onvoorwaardelijk stabiel ten aanzien van de transportprocessen, maar kent wel een stabiliteitsgrens voor de tijdstap ten aanzien van de langzame waterkwaliteitsprocessen. Voor verdere informatie verwijzen we naar de documentatie van het programma DELWAQ (DELWAQ, 1995a en 1995b).

De gebruikte numerieke methode heeft twee belangrijke kenmerken:

- alle massa van de gemodelleerde stoffen die via lozingen of modelranden het gebied binnenkomt blijft behouden;
- als de genoemde stabiliteitsgrenzen niet overschreden worden, is de berekende concentratie onvoorwaardelijk positief.

5.4 Het transport van slib en aan slib gebonden stoffen

5.4.1 Netto horizontale slibtransporten

Wat betreft het transport van slib en de daaraan gebonden verontreinigingen is gekozen voor een gescheiden modellering van slibtransport en waterkwaliteit. De modellering van het transport van aan slib gebonden stoffen gaat daarom uit van extern opgelegde gegevens over transport van slib. Deze paragraaf beschrijft dit transport van slib in het Scheldebekken in vereenvoudigde vorm. Het slib waarover we in deze paragraaf spreken moet worden opgevat als actief materiaal met betrekking tot de adsorptie van vervuilende stoffen. Er wordt daarbij geen expliciet onderscheid gemaakt tussen kleimineralen en organisch materiaal.

Als basis voor de kwaliteitsmodellering dienen netto transportvelden voor marien en fluviatiel slib. Deze velden zijn gedefinieerd als kwartaalgemiddelden op de grenzen van de 14 compartimenten in het estuarium-gedeelte van de schematisatie. Informatie hierover is beschikbaar uit (van Maldegem, 1991) en uit (Vereeke, 1994). De slibbalans van Van Maldegem veronderstellen we geldig voor de periode tot 1990, die van Vereeke voor de periode vanaf 1990. Vanaf 1990 worden namelijk grote hoeveelheden slib gebaggerd uit de Antwerpse havens, en alleen Vereeke houdt hier rekening mee.

De transportvelden voor marien en fluviatiel slib vertonen bron- of puttermen per compartiment, dat wil zeggen dat de hoeveelheid inkomend slib groter of kleiner kan zijn dan de hoeveelheid uitgaand slib. Een bronterm is het gevolg van netto erosie van slib of van lozingen in het betreffende compartiment, een putterm is het gevolg van netto sedimentatie van slib of van baggerwerkzaamheden.

In combinatie met de boven beschreven bron- en puttermen vormen de transportvelden voor marien en fluviatiel slib per compartiment een gesloten massabalans. De hoeveelheid slib in de waterkolom wordt niet beïnvloed en de concentratie zwevend stof is daarom per rekenelement constant. De grootte van deze constante waarde kan nog vrij gekozen worden. De keuze van deze constante waarde heeft met name invloed op de 'verblijftijd' van slib in de compartimenten. Hoe hoger de waarde van de slibconcentratie in een compartiment is, des te langzamer reageert het particuliere gehalte in dat element op variaties in het particulier gehalte van aangevoerd slib.

Bijlage Q geeft een overzicht van de gebruikte slibbalansen.

5.4.2 Slibuitwisseling tussen water en bodem

De waterbodem van het Scheldebekken bestaat uit:

- een stelsel van geulen en platen met een grote dynamiek, dat wil zeggen een relatief sterke interactie met de waterkolom;
- slikken en schorren met een geringe dynamiek, dat wil zeggen een relatief zwakke interactie met de waterkolom.

In de gebieden met een sterke interactie tussen waterkolom en waterbodem onderscheiden we drie bodemlagen, zoals aangegeven in Tabel 5.1.

Tabel 5.1: eigenschappen van bodemlagen

laag	dikte (m)	slib (vol. %)	verblijftijd	omschrijving
1	≈ 0,001	100	≈ 0,25 dag	toplaag
2	≈ 0,5	≈ 10	≈ 0,5 jaar	zandribbels
3	≈ 9,5	≈ 2	≈ 500 jaar	diepe bodem

De term 'slib' slaat hier op dat gedeelte van het bodemmateriaal dat de samenstelling van het zwevende slib heeft. De beschikbare hoeveelheid slib definiëren we via de dikte van een laag en het slibpercentage van de laag. De uitwisseling tussen laag 1 en de waterkolom wordt geacht zodanig snel te verlopen dat het slib in deze laag een verblijftijd van een kwart dag heeft. Het dominerend transportmechanisme is de fluctuatie in stroomsnelheden en daardoor in bodemschuifspanningen op de tijdschaal van het getij. De uitwisseling tussen laag 1 en laag 2 resulteert in een verblijftijd in laag 2 van ongeveer een half jaar. Het dominerend transportmechanisme is het lopen van zandribbels. De uitwisseling tussen laag 2 en laag 3 tenslotte kent een karakteristieke verblijftijd voor slib in laag 3 van ongeveer 500 jaar. Hier is het dominerend transportmechanisme de verplaatsing van de geulen.

De gebieden met een zwakke interactie tussen waterkolom en waterbodem bestaan uit:

- gebieden waar een jaarcyclus optreedt van sedimentatie (zomer) en erosie (winter), met name de slikken;
- gebieden waar vrijwel voortdurend sedimentatie van slib plaatsvindt, met name de schorren.

5.4.3 Horizontaal transport van particulaire stoffen in het model

De toestandsvariabelen in DELWAQ worden gesplitst in twee groepen: een groep van opgeloste stoffen die met de eerder besproken waterbeweging worden verplaatst, en een groep van particulaire stoffen (fijn verdeelde vaste en aan slib gebonden stoffen) die met de eerder besproken slibvelden worden verplaatst.

Het verschil in transport tussen de opgeloste en de particulaire stoffen wordt gerealiseerd door in het programma DELWAQ met twee snelheids-arrays te werken: één voor opgeloste en één voor particulaire stoffen. Voor de opgeloste stoffen bestaat de snelheids-array uit de plaats- en tijdsafhankelijke zoetwaterdebieten gedeeld door de natte dwarsdoorsnede. Voor de particulaire stoffen bestaat de snelheids-array uit:

- een snelheid in stroomafwaartse richting, gelijk aan het fluviatiel slibtransport (g/s, plaats- en seizoensafhankelijk), gedeeld door een typisch slibgehalte (g/m^3 , plaatsafhankelijk) en gedeeld door de natte dwarsdoorsnede (m^2);
- een snelheid in stroomopwaartse richting, gelijk aan het marien slibtransport (g/s, plaats- en seizoensafhankelijk), gedeeld door een typisch slibgehalte (g/m^3 , plaatsafhankelijk) en gedeeld door de natte dwarsdoorsnede (m^2);
- een "laterale" snelheid, die de gesommeerde slibputten in het mariene en fluviatiele slibtransportveld vertegenwoordigt, gelijk aan de grootte van de slibput (g/s, plaats- en seizoensafhankelijk), gedeeld door een typisch slibgehalte (g/m^3 , plaatsafhankelijk) en gedeeld door het horizontaal oppervlak (m^2).

In het geval dat de netto slibtransportvelden in een bepaald element een bronterm inhouden, wordt geen snelheid gedefinieerd en vindt in het model dus geen transport van particulaire stoffen plaats; er wordt als het ware schoon slib geloosd. We motiveren dit als volgt. De voortdurende toevoer van slib kan enerzijds afkomstig zijn van de diepste, schone bodemlaag en brengt in dat geval geen transport van geadsorbeerde stoffen met zich mee. Anderzijds kan de bronterm voor slib het gevolg zijn van zijdelingse toestromingen. De daaraan geadsorbeerde stoffen worden afzonderlijk als lozingen aan het systeem toegevoegd.

5.4.4 Verticale mengprocessen in het model

Behalve de in de vorige paragraaf genoemde bron- en puttermen voor slib en de daaraan geadsorbeerde stoffen vindt er uitwisseling tussen waterkolom en waterbodem plaats, in die gebieden waar sprake is van een hoge dynamiek, de platen en de geulen.

Uitwisseling tussen de waterkolom en de dunne toplaag

Deze uitwisseling is zo snel (verblijftijd $\frac{1}{4}$ dag) dat dit transport niet met een tijdstap die in dezelfde orde van grootte ligt te modelleren is. Dat is echter ook niet nodig omdat vanwege de korte verblijftijd het slib in laag 1 dezelfde kwaliteit heeft als het slib in de waterkolom. Daarom is laag 1 niet expliciet in het model opgenomen. In plaats daarvan wordt de slibinhoud van laag 1 ten behoeve van de waterkwaliteitsmodellering opgeteld bij het slib in de waterfase. De aan het model op te leggen slibconcentratie in de waterkolom vormt aldus de optelsom van het slib in de waterkolom en het slib in laag 1.

Uitwisseling tussen de dunne toplaag en de zandribbels

Omdat laag 1 niet expliciet wordt gemodelleerd, maar wordt opgeteld bij de waterkolom, vindt in feite uitwisseling plaats tussen enerzijds de som van de waterkolom en laag 1 en anderzijds laag 2. De modellering van deze uitwisseling gaat uit van een vaste slibinhoud van laag 2, welke afhangt van de gemiddelde dikte van de laag, de dichtheid en het slibpercentage. Verder wordt een vaste verticale transportsnelheid (in slibmassa per tijdseenheid) bepaald, die het quotiënt is van de slibinhoud en de verblijftijd in laag 2.

Het verticale transport van geadsorbeerde stoffen tenslotte, is gelijk aan het produkt van dit verticale slibtransport en het verschil van het particulier gehalte in de waterkolom (plus laag 1) en in laag 2. Via dit transport gaan geadsorbeerde stoffen van de waterkolom naar de waterbodem als het particulier gehalte in de waterkolom hoger is dan in de bodem, en vice versa.

Uitwisseling tussen de zandribbels en de diepe bodem

Op grond van de veronderstellingen in Tabel 5.1 concluderen we dat de uitwisseling tussen laag 2 en laag 3 voor laag 2 verwaarloosd mag worden ten opzichte van de uitwisseling met laag 1 (en de waterkolom). Aangezien modellering van laag 3 vanwege de zeer hoge verblijftijd niet interessant is kunnen we de uitwisseling tussen laag 2 en 3 ook in dat opzicht verwaarlozen. Deze aanpak is alleen gerechtvaardigd wanneer de totale simulatieperiode klein is ten opzichte van de verblijftijd van laag 3 (ca. 500 jaar).

5.4.5 Integrale beschouwing van het transport van geadsorbeerde stoffen

De resultaten van de voorafgaande twee paragrafen geven het volgende beeld van het transport van slib (en particulaire stoffen) in het Scheldebekken:

- Van de waterbodem wordt een "actieve laag" gemodelleerd die met een verblijftijd van ca. een half jaar uitwisselt met de waterkolom. In deze actieve laag beschouwen we slechts dat gedeelte van het aanwezige bodemmateriaal dat dezelfde samenstelling heeft als het zwevende slib. In het model is de slibmassa van de actieve laag plaatsafhankelijk (zie Bijlage D).
- Bij wat we in het model de waterkolom noemen is het slib in een dunne toplaag van de bodem opgeteld. Dit is gerechtvaardigd omdat het slib in deze dunne toplaag door de snelle uitwisseling steeds in evenwicht is met het slib in de waterkolom.
- De longitudinale transporten in de waterkolom worden gestuurd door informatie over netto transportvelden van marien en fluviatiel slib. Deze velden bevatten per compartiment bron- of puttermen, overeenkomend met netto erosie respectievelijk netto sedimentatie en baggerwerk.
- De brontermen in de slibtransportvelden veroorzaken een netto aanvoer van schoon slib. Dit is aannemelijk als we bedenken dat gebieden die voortdurend eroderen schoon moeten zijn. Waar zijdelingse toestromingen (kanalen, polderlozingen) van slib de oorzaak zijn van de brontermen zijn de daaraan geadsorbeerde verontreinigingen als lozingen in het model opgenomen.
- De puttermen in de slibtransportvelden veroorzaken een netto afvoer van slib en daaraan geadsorbeerde stoffen naar de "buitenwereld". Dit verdwijnende slib heeft de gemiddelde kwaliteit van de actieve bodemlaag.

Het geheel is nog eens samengevat in Figuur 5.2.

De hier gepresenteerde benadering bevat een aantal modelconstanten dat de modelresultaten in sterke mate bepaalt, te weten de slibinhoud per vierkante meter van de actieve bodemlaag en de verblijftijd van deze bodemlaag. Daarnaast is er een modelconstante die hopelijk de modelresultaten slechts in geringe mate bepaalt, te weten de constant veronderstelde slibinhoud per kubieke meter in de waterkolom.

De hier gepresenteerde beschouwingswijze is opgezet voor het estuarium-gedeelte van het modelgebied, maar is ongewijzigd overgenomen voor de kustzone. Uiteraard is het mogelijk dat tijdens de modelcalibratie de modelconstanten voor de kustzone anders worden gekozen dan voor het estuarium.

5.4.6 Slikken en schorren

Slikken en schorren kenmerken zich door een zwakke interactie tussen waterkolom en waterbodem. Voor deze gebieden mag een bodem-water uitwisseling zoals hierboven is beschreven niet worden toegepast. Zij worden echter vooralsnog niet afzonderlijk gemodelleerd. Met name voor de slikken is sprake van een cyclus van sedimentatie en erosie binnen een jaar. Het slib dat in de zomer is afgezet wordt in de winter teruggeleverd aan de waterfase. Dit verschijnsel is impliciet verwerkt in de netto slibtransportvelden. In het model worden de slikken niet expliciet als een apart compartiment meegenomen.

De kwaliteit van de in de zomer afgezette toplaag kunnen we echter afleiden uit de kwaliteit van de actieve bodemlaag. Gezien de intensieve menging tussen de waterkolom en de actieve bodemlaag die elk half jaar plaatsvindt, mogen we aannemen dat de kwaliteit van de actieve bodemlaag ook de kwaliteit van de toplaag op de slikken benadert. Het gehanteerde modelconcept voor de slikken kan een aanleiding vormen voor onnauwkeurigheden. Het slib dat in de zomer op de slikken sedimenteert, komt in het model gedurende de winter terug als 'schoon' slib. Bijlage F laat echter zien dat deze fout van ondergeschikt belang is.

Met name op de schorren is sprake van netto sedimentatie. De kwaliteit van het sedimenterende slib is een directe afspiegeling van de slibkwaliteit in de waterfase. Het resulterend bodemprofiel wordt echter volgens Zwolsman (1991) in belangrijke mate bepaald door bodemprocessen die zich ter plaatse afspelen. Dit onderwerp blijft hier verder buiten beschouwing.

5.4.7 Modelparameters

De modellering van de slibtransporten kent een drietal parameters, te weten:

- de concentratie van zwevende stof in de waterkolom (50-200 mg/l);
- de slibmassa in de actieve bodemlaag (30-250 kg/m²);
- de verblijftijd van de actieve bodemlaag (ca. 0,5 jaar).

5.4.8 Consequenties voor randvoorwaarden

De in deze paragraaf beschreven wijze om het transport van (deels) particulaire stoffen te modelleren heeft bepaalde consequenties voor de op te leggen randvoorwaarden.

Correctie op de bovenstroomse modelrand

In sommige gevallen wordt een stofbelasting via een randvoorwaarde opgelegd, en niet direct via een lozing van droge stof. Dit is met name het geval voor de bovenstroomse rand bij Rupelmonde. Voor stoffen die deels opgelost en deels particulier zijn moeten twee randvoorwaarden worden afgeleid: één voor de opgeloste variant (b.v. ortho-fosfaat) en één voor de particulaire variant (b.v. particulier fosfaat). In de meeste gevallen worden deze randvoorwaarden afgeleid uit gemeten opgeloste gehalten en gemeten totaalgehalten. In de praktijk blijkt het nodig te zijn om de particulaire randconcentratie te normaliseren op het zwevende stofgehalte:

$$C_{\text{part.,model}} = (C_{\text{tot.,gemeten}} - C_{\text{opg.,gemeten}}) \text{SS}_{\text{model}} / \text{SS}_{\text{gemeten}}$$

met: C concentratie van een deels particulaire stof (g/m³)
SS concentratie zwevende stof (g/m³)

Deze correctie komt erop neer dat de particulaire randconcentratie wordt bepaald door de gemeten slibkwaliteit te vermenigvuldigen met het in het model gehanteerde constante zwevende stofgehalte. De procedure corrigeert voor niet-representatieve gemeten concentraties die het gevolg zijn van sterk afwijkende zwevende stofgehalten in het monster.

Correctie op benedenstroomse (diffusie-)randen

De concentratie op de zeeranden is van belang omdat er sprake kan zijn van grote dispersieve transporten wanneer er een longitudinale concentratiegradiënt is. Bij particulaire stoffen dient de randconcentratie te worden gecorrigeerd voor het kunstmatig constant gehouden zwevend stofgehalte in het model (zie paragraaf 5.4.1):

$$C_{\text{part,model}} = C_{\text{part,gemeten}} \cdot SS_{\text{model}} / SS_{\text{gemeten}}$$

met: C concentratie van een deels particulaire stof (g/m³)
 SS concentratie zwevende stof (g/m³)

5.5 Zuurstof en de stikstofcyclus

5.5.1 Processen

Behalve het transport van stoffen bepaalt een aantal processen de zuurstofhuishouding in oppervlaktewater. Deze processen zijn fysisch, biologisch en/of chemisch van aard.

Op de eerste plaats gaat de afbraak van organische koolstofverbindingen samen met de consumptie van zuurstof en de produktie van CO₂. Verder is zuurstof betrokken bij de stikstofcyclus: bij de omzetting van ammonium via nitriet naar nitraat (nitrificatie) wordt zuurstof verbruikt. Daarnaast kan er sprake zijn van een afvoer van zuurstof naar de waterbodem, vooral wanneer de bodem veel afbreekbaar organisch materiaal bevat. De aanwezigheid van fytoplankton heeft ook een significante invloed op de zuurstofhuishouding. Tenslotte is er het reaëratieproces, de uitwisseling van zuurstof en kooldioxide tussen de atmosfeer en het oppervlaktewater.

Ook in de stikstofcyclus spelen organische verbindingen een rol. Bij hun afbraak komt ammonium vrij (ammonificatie). Ammonium reageert vervolgens via een tussenstap waarbij nitriet wordt gevormd tot nitraat (nitrificatie). De nitrificatie-reactie verbruikt zuurstof. Nitraat verdwijnt uit het systeem in de vorm van stikstofgas via de denitrificatie-reactie, met name onder anaërobe condities. Normaal gesproken vindt deze reactie voornamelijk in de waterbodem plaats en manifesteert zich als een nitraatvraag van de bodem. In de Schelde is echter sprake van zeer lage zuurstofconcentraties zodat de denitrificatie-reactie waarschijnlijk ook in de waterfase optreedt.

In veel gevallen speelt ook de bodem een rol in de stikstofcyclus: organisch materiaal sedimenteert en breekt vervolgens af in de bodem waarna het gevormde ammonium weer naar de waterkolom gaat. Tenslotte beïnvloedt ook fytoplankton de stikstofcyclus. Bij de groei wordt anorganisch stikstof opgenomen, dat na afbraak van het dode organische materiaal weer vrijkomt (zie ook paragraaf 5.6). De relevante processen voor de modellering van de zuurstofhuishouding en de stikstofcyclus zijn ook beschreven in (WL, 1988b) en (WL, 1993).

5.5.2 Procesformuleringen

Alle in de vorige paragraaf genoemde processen zijn in het model opgenomen, met dien verstande dat de rol van de bodem niet expliciet is meegenomen. Processen als de zuurstofvraag en de ammoniumproductie van de bodem achten we van ondergeschikt belang omdat de bodem van de Westerschelde overwegend zandig is. Het denitrificatieproces wordt wel gezien als een proces dat zich voor een belangrijk deel in de bodem afspeelt.

Omdat het model het effect van pH- en alkaliteitsgradiënten op het gedrag van fosfaat en zware metalen moet beschrijven, is het model CHARON gebruikt om het water-CO₂-evenwicht te beschrijven. De definitie van dit systeem is gegeven in Bijlage L.

De formuleringen van de afbraak van BOD en BODN en van het nitrificatieproces wijken af van wat gebruikelijk is in vergelijkbare modelstudies. Het verloop van deze reacties is afhankelijk gemaakt van de lokale zuurstofconcentratie. Het is daarbij opmerkelijk dat de reacties die zuurstof gebruiken ook onder zuurstofloze condities nog plaatsvinden, zij het met een verminderde snelheid.

Een belangrijke plaats is er voor het denitrificatieproces. De denitrificatiereactie vindt normaal gesproken plaats onder anoxysche omstandigheden, meestal in de waterbodem. In de bovenloop van het Schelde-estuarium is, vooral in de zomer, sprake van zuurstofloosheid zodat de denitrificatiereactie daar ook in de waterkolom kan plaatsvinden. In het huidige model onderscheiden we daarom twee denitrificatieprocessen: water- en bodemdenitrificatie. De denitrificatie in de waterkolom is daarbij afhankelijk van de lokale zuurstofconcentratie.

Voor een gedetailleerde beschrijving van de modelformuleringen verwijzen we naar Bijlage G. Onderstaande tabel vat de processen die in het model zijn opgenomen samen en geeft aan welke modelvariabelen zij beïnvloeden. Een minteken staat voor een verbruikte stof, een plusteken voor een geproduceerde stof. Deze tabel dient kwalitatief te worden geïnterpreteerd, de verhoudingen waarin de stoffen bij een proces betrokken zijn staan NIET in de tabel. Waar dat relevant is, is het effect van de processen op het water-CO₂-evenwicht opgenomen in de tabel.

Tabel 5.2: Overzicht waterkwaliteitsprocessen zuurstof- en stikstofcyclus

Proces	Betrokken variabelen
Reaëratie O ₂	+(O ₂) of -(O ₂)
Reaëratie CO ₂	+(CO ₂) of -(CO ₂)
Afbraak BOD	-(BOD) -(O ₂) +(CO ₂)
Mineralisatie org. stikst.	-(orgN) +(NH ₄ ⁺) -(H ⁺)
Nitrificatie	-(NH ₄ ⁺) -(O ₂) +(NO ₃ ⁻) +(H ⁺) +(H ₂ O)
Denitrificatie	-(H ⁺) -(NO ₃ ⁻) +(O ₂) +(H ₂ O)

De aan algen gerelateerde processen worden in een afzonderlijke paragraaf besproken.

5.5.3 Procesparameters

Tabel 5.3 geeft een opsomming van de modelparameters.

Tabel 5.3: Overzicht modelparameters zuurstof- en stikstofhuishouding

Parameter	Eenheid	Basiswaarde
Reaeratie: transportcoëfficiënt	m/dag	
Afbraak BOD: afbraaksnelheid bij 20°C constante a in T-functie constante F in O ₂ -functie constante G in O ₂ -functie	1/dag - - -	
Afbraak organisch N: afbraaksnelheid bij 20°C constante a in T-functie constante F in O ₂ -functie constante G in O ₂ -functie	1/dag - - -	
Nitrificatie: reactiesnelheid bij 20°C constante a in T-functie constante F in O ₂ -functie constante G in O ₂ -functie	1/dag - - -	
Denitrificatie bodem: reactiesnelheid bij 20°C constante a in T-functie	m/dag -	
Denitrificatie water: reactiesnelheid bij 20°C constante a in T-functie constante crox _{de} in O ₂ -functie constante k _f in O ₂ -functie	1/dag - - -	

5.5.4 Randvoorwaarden, lozingen en onafhankelijke variabelen

Op de bovenstroomse modelrand bij Rupelmonde, op de zeerand bij Duinkerken en op de zeerand bij Walcheren worden de concentraties van de gemodelleerde stoffen voorgeschreven. Daarnaast zijn ook de stofconcentraties in het zijdelings toestromende water nodig om het model te draaien. Een overzicht van deze invoer volgt in Tabel 5.4. In deze tabel zijn tevens alle stoffen opgenomen die in de systeemdefinitie van het chemisch evenwichtsmodel CHARON aanwezig zijn (behalve de zware metalen en fosfor).

Tabel 5.4: Randvoorwaarden en lozingen voor model zuurstof- en stikstofhuishouding

Stof	Gehalte	Opmerkingen
Continuïteit	1.0	
BODC		
DOC	projectdatabase	noot 4
Org. stikstof	projectdatabase	noot 6
Chloride (Cl ⁻)	projectdatabase	noot 1
Zuurstof (O ₂)	projectdatabase	
Ammonium (NH ₄ ⁺)	projectdatabase	
Nitraat (NO ₃ ⁻)	projectdatabase	
Calcium (Ca ⁺⁺)	projectdatabase	
Magnesium (Mg ⁺⁺)	projectdatabase	
Kalium (K ⁺)		
Natrium (Na ⁺)	80.16 mg/l	noot 5
Sulfaat (SO ₄ ⁻⁻)	12.15 mg/l	noot 5
Bicarbonaat (HCO ₃ ⁻)	7.82 mg/l	noot 5
Water (H ₂ O)	69 mg/l	noot 5
Kooldioxide (CO ₂)	96 mg/l	noot 5
RES	2.5 mmol/l	noot 2
	999180 mg/l	
	2.2 mg/l	noot 2
	64 mg/l (2 mmol/l)	noot 3

Noten:

- Indien metingen voor organisch stikstof niet beschikbaar zijn worden ze berekend als het verschil tussen de metingen van Kjeldahl-N en ammonium. Particulair stikstof wordt hierbij verwaarloosd.
- Al het zijdelings toestromende water dient te worden voorzien van een hoeveelheid OH⁻ en CO₂ teneinde de juiste pH en alkaliteit tot stand te brengen. Voor de rivierrand bij Schelle gebruiken we daartoe een gemeten of geschatte tijdreeks voor de concentratie HCO₃⁻, en een gemeten of geschatte tijdreeks voor de pH:

$$[\text{HCO}_3^-(t)] = \text{HCO}_3^-(t)$$

$$[\text{CO}_2(t)] = 725.8625 - 96.25 \text{ pH}(t)$$
 De rechte haken in deze formules staan om de geconstrueerde randvoorwaarden voor het model.
- RES is een denkbeeldige stof die om modeltechnische redenen wordt toegevoegd om de zuurstofloosheid te modelleren (in dit geval maximaal 64 mg/l).
RES stelt de som voor van alle gereduceerde chemische verbindingen. Het wordt gevormd wanneer de zuurstofvraag als gevolg van de afbraak van BOD en nitrificatie groter is dan de beschikbare hoeveelheid zuurstof. RES reageert instantaan met zuurstof wanneer dat in het model weer beschikbaar is. Dit simuleert de afbraak van de gereduceerde verbindingen.

- 4) De database bevat de parameter BOD_5 , gemeten in O_2 -equivalenten, terwijl het model BOD -oneindig gebruikt, gemeten in C-equivalenten. De waarden in de database zijn omgerekend naar de gewenste waarden voor het model via een schaalfactor 0.67281. Deze waarde is het resultaat van een omrekening van zuurstof- naar koolstofequivalenten via een massa-verhouding $O_2/C=32/12$, in combinatie met een omrekening van BOD_5 naar BOD -oneindig via een afbraakconstante gelijk aan 0.163.
- 5) De hier gegeven concentraties voor Mg^{++} , Ca^{++} , SO_4^{--} , Na^+ en K^+ zijn typische waarden voor zoet water. Op de zeeranden voldoen deze waarden niet. Daar worden de randconcentraties geacht lineair samen te hangen met de chlorideconcentratie:
- $$Mg^{2+} = 0.066674 Cl^-$$
- $$Ca^{2+} = 0.021276 Cl^-$$
- $$SO_4^{2-} = 0.139863 Cl^-$$
- $$Na^+ = 0.555909 Cl^-$$
- $$K^+ = 0.020595 Cl^-$$
- 6) De concentratie DOC in industriële lozingen is verwaarloosd omdat onvoldoende gegevens beschikbaar waren.

De temperatuur is een onafhankelijke variabele die tijds- en plaatsafhankelijk aan het model wordt opgelegd op basis van informatie uit de projectdatabase. In Bijlage D is vermeld welke meetstations gebruikt zijn.

5.6 Algenmodellering

5.6.1 Processen

Fytoplankton is in het huidige model opgenomen omdat het een significante invloed kan hebben op de zuurstofhuishouding, en een secundair effect op de stikstof- en de zuurstofhuishouding. Verder kan een bloei van fytoplankton een aanzienlijke verhoging van de pH tot gevolg hebben. Tenslotte is het ook interessant de interactie tussen de beschikbaarheid van nutriënten en de groei van algen in het Schelde-estuarium te beschouwen in toekomstige situaties waarin de hoeveelheden nutriënten afnemen als gevolg van saneringen.

Het Schelde-estuarium is een sterk verontreinigd overgangsgebied tussen zoet en zout water met hoge zwevende stofconcentraties en lage zuurstofconcentraties in het oostelijke deel. Tengevolge van deze extreme omstandigheden, in combinatie met de relatief lange verblijftijd, de sterke zout-zoetgradiënt, het slechte lichtklimaat en de hoge verontreinigingsgraad, wijkt dit gebied fysisch, chemisch en biologisch gezien nogal af van elk ander Nederlands ecosysteem.

In het Schelde-estuarium komen zowel zoet-, brak- als zoutwateralgen voor. Hoewel de potentiële produktie van het fytoplankton hoog is (groot nutriëntenaanbod) is deze door het ongunstige lichtklimaat beperkt tot een zeer klein deel van de waterkolom (mond. med. Patrick de Visscher).

5.6.2 Procesformuleringen

Voor de modellering van algen is gebruik gemaakt van de standaard procesformuleringen uit het programma DELWAQ (versie 4). Deze berusten op het dynamische model DYNAMO, dat de ruimtelijke en tijdsafhankelijke verdeling van nutriënten en fytoplankton beschrijft. DYNAMO is ontwikkeld voor gebruik in de Noordzee (WL, 1989). Een samenvatting van de formuleringen is opgenomen in Bijlage M.

Het algenmodel in DELWAQ (versie 4)

Omwille van de eenvoud onderscheidt het gebruikte algenmodel slechts twee fytoplankton-groepen: diatomeeën en niet-diatomeeën. De fytoplanktondynamiek wordt beschreven als een functie van het licht, de temperatuur en de beschikbaarheid van nutriënten.

Naast de twee groepen fytoplankton zijn drie typen dood organisch materiaal (stikstof-, fosfor- en silicaatdetritus) en vier opgeloste nutriënten (ammonium, nitraat, ortho-fosfaat en silicaat) in de algenmodule van belang. Met betrekking tot de lichtefficiëntie is de volgende aanname gedaan. Verondersteld wordt dat de produktiesnelheid van het fytoplankton toeneemt met de lichtintensiteit, totdat een optimale intensiteit is bereikt. Bij hogere intensiteit dan de optimale, blijft de produktiesnelheid constant. Er wordt dus geen foto-inhibitie verondersteld, onder de aanname dat de waterkolom homogeen gemengd is en het fytoplankton niet lang genoeg in de bovenste waterlaag aanwezig is om geïnhibeerd te raken.

Het effect van nutriëntenlimitatie op de fytoplanktonproduktie wordt beschreven met een Monod-vergelijking (voor een overzicht zie: Morrison et al., 1987). Hierbij is voor de opgeloste stikstofcomponenten gesteld dat, indien de ammoniumconcentratie hoger is dan een bepaalde grenswaarde er door het fytoplankton eerst ammonium wordt opgenomen. Wanneer de ammoniumconcentratie beneden deze grenswaarde komt, wordt er zonder voorkeur ammonium of nitraat opgenomen, al naar gelang er aanwezig is (McCarthy, 1981).

De groei van diatomeeën kan gelimiteerd worden door de beperkte beschikbaarheid van silicaat, ortho-fosfaat of stikstof. Bij de niet-diatomeeën spelen alleen stikstof en fosfor een rol.

De maximale specifieke produktiesnelheid van het fytoplankton wordt beschreven met een temperatuursfunctie.

De respiratie van algen valt uiteen in twee delen, te weten onderhoudsrespiratie en groei-respiratie. Onderhoudsrespiratie is afhankelijk van de temperatuur en van de biomassa, terwijl de groei-respiratie afhankelijk is van de netto specifieke produktiesnelheid.

Er wordt geen excretie van fytoplankton gedefinieerd, aangezien hiervoor geen eenduidige gegevens beschikbaar zijn. De excretie wordt geschat op gemiddeld hooguit 10% van de primaire produktie (Wetsteyn, 1984) en kan alleen onder extreme omstandigheden oplopen (WL, 1988a en Wetsteyn, 1984). De mortaliteit van algen wordt beschreven door middel van een temperatuursfunctie. Van de afgestorven cel komt een gedeelte in voor het fytoplankton direct opneembare vorm vrij. De rest gaat over in de detrituspool.

Gebruik van DELWAQ (versie 4) voor het Schelde-estuarium

Aangezien de beschrijving van de primaire produktie in het huidige project geen doel op zich is, wordt geen onderscheid gemaakt tussen zoet-, brak- en zoutwatalgen. In het model wordt aangenomen dat, afgezien van het onderscheid tussen de diatomeeën en de niet-diatomeeën, de verschillende soorten fytoplankton dezelfde eigenschappen bezitten (lichtbenutting, stoichiometrie, produktiesnelheid, mortaliteit, respiratie, excretie, enz.). Bekend is evenwel dat fytoplankton sterft wanneer het in een milieu met een andere saliniteit terecht komt. In het model is dit ingebracht door een verhoogde mortaliteit in het brakwatergebied op te leggen (twee tot drie maal de mortaliteit in het zoete of in het zoute gebied). De produktiesnelheid in dit gebied is dus normaal, terwijl de sterfte toeneemt.

Een aantal mogelijkheden dat DELWAQ (versie 4) biedt wordt in het waterkwaliteitsmodel voor het Schelde-estuarium bewust niet gebruikt. Zo is bijvoorbeeld besloten de bodem en de hieraan gerelateerde processen weg te laten.

In onderstaande tabel is aangegeven welke processen in het algenmodel een rol spelen en welke variabelen zij beïnvloeden. Een minteken staat voor een verbruikte stof, een plus teken voor een geproduceerde stof. Deze tabel dient kwalitatief te worden geïnterpreteerd, de verhoudingen waarin de stoffen bij een proces betrokken zijn, staan NIET in de tabel.

Tabel 5.5: Overzicht waterkwaliteitsprocessen algenmodel

Proces	Betrokken variabelen
Netto primaire produktie	+ (oAlg) + (Diat) - (NH ₃) - (H ₂ PO ₄ -) - (CO ₂) + (O ₂) - (Si)
Mortaliteit (incl. autolyse)	- (oAlg) - (Diat) + (Cdet) + (Ndet) + (PDet) + (Sidet) + (NH ₃) + (H ₂ PO ₄ -) + (Si)
Mineralisatie detritus C	- (Cdet) + (CO ₂) - (O ₂)
Mineralisatie detritus N	- (Ndet) + (NH ₃)
Mineralisatie detritus P	- (PDet) + (H ₂ PO ₄ -)
Mineralisatie detritus Si	- (Sidet) + (Si)

5.6.3 Procesparameters

Tabel 5.6 geeft een opsomming van de voor de huidige applicatie relevante modelparameters.

Tabel 5.6: Overzicht parameters algenmodel

Parameter	Eenheid	Basiswaarde
Constante temp. functie dissimilatieve processen	-	
Constante temp. functie assimilatieve processen	-	
Lichtintensiteit voor max. productie diatomeeën	W/m ²	
Lichtintensiteit voor max. productie overige algen	W/m ²	
Ks-waarde Monod groeikromme N	gN/m ³	
Ks-waarde Monod groeikromme P	gP/m ³	
Ks-waarde Monod groeikromme Si	gSi/m ³	
Max.prim.produktie overige algen 20°C	1/dag	
Max.prim.produktie diatomeeën 20°C	1/dag	
Groei-resp./netto pr.pr. overige algen	-	
Groei-resp./netto pr.pr. diatomeeën	-	
N:C ratio algen	gN/gC	
P:C ratio algen	gP/gC	
Si:C ratio diatomeeën	gSi/gC	
Mineralisatiesnelheid C detritus bij 20°C	1/dag	
Mineralisatiesnelheid N detritus bij 20°C	1/dag	
Mineralisatiesnelheid P detritus bij 20°C	1/dag	
Mineralisatiesnelheid S detritus bij 20°C	1/dag	
Optimale daglengte overige algen	dag	
Optimale daglengte diatomeeën	dag	
Achtergrond-extinctie	1/m	
Specifieke extinctie zwev.stof	m ³ /g.m	
Specifieke extinctie algen	m ³ /g.m	
Specifieke extinctie detritus	m ³ /g.m	
Onderhoudsrespiratie overige algen	1/dag	
Onderhoudsrespiratie diatomeeën	1/dag	
Mort.- en begrazingssnelheid overige algen	1/dag	
Mort.- en begrazingssnelheid diatomeeën	1/dag	
Perc. nutr. dat bij mort. in opgeloste vorm vrijkomt	-	

5.6.4 Randvoorwaarden, lozingen en onafhankelijke variabelen

Ten behoeve van de fytoplanktonkinetiek zijn zes stoffen aan het model toegevoegd, te weten twee soorten fytoplankton, vier soorten detritus (koolstof, stikstof, fosfor en silicaat) en opgelost reactief silicaat. Tabel 5.7 geeft een overzicht van de herkomst van de randconcentraties.

Tabel 5.7: Randvoorwaarden en lozingen voor het algenmodel

Stof	Gehalte	Opmerkingen
Diatomeeën	project-database	noot 1,2,3
Overige algen	project-database	noot 1,2,3
opgelost Si	project-database	
N-detritus	0	noot 5
P-detritus	0	noot 4
Si-detritus	0	noot 4
C-detritus	0	noot 5

Noten:

- 1 De algeninhoud van industrieel afvalwater wordt verwaarloosd.
- 2 De concentratie algen in atmosferische depositie is nul gesteld.
- 3 De concentraties van diatomeeën en overige algen (in mgC/l) is afgeleid uit metingen van chlorofyl- α , onder de aanname dat de verdeling over beide groepen gelijk is en de koolstof-chlorofyl-ratio gelijk is aan 25 voor diatomeeën en 30 voor de overige algen. Deze waarde is lager dan wat gebruikelijk is in mariene wateren en zoete meren, aangezien bekend is dat in troebele watersystemen het fytoplankton ten behoeve van de eigen stofwisseling meer chlorofyl aanmaakt (Harris, 1978).
- 4 Er wordt verondersteld dat de instroming van Si- en P-detritus zeer klein is ten opzichte van de instroming van respectievelijk anorganisch silicium en fosfor.
- 5 N- en C-detritus zijn reeds verdisconteerd in andere modelparameters, te weten organisch stikstof en BOD. Door de afbraak van deze beide stoffen, die reeds in het zuurstofmodel is opgenomen, komen beide in anorganische vorm beschikbaar voor primaire productie.

De daglengte, de instraling en het zwevende stofgehalte zijn onafhankelijke variabelen. De eerste twee zijn tijdsafhankelijk, de laatste plaats- en tijdsafhankelijk. Informatie over de instraling wordt betrokken uit de projectdatabase. De daglengte wordt als een sinusvormige functie opgelegd, die standaard in DELWAQ beschikbaar is.

Het hier genoemde zwevende stofgehalte dient alleen om de extinctie van het beschikbare licht voor algen te berekenen. In navolging van de succesvolle werkwijze ten behoeve van Noordzee-eutrofiëringsmodellen (MANS, 1995) hebben we hier de volgende aanpak gekozen. Het zwevend stofgehalte wordt geacht een sinusvormige jaarcyclus te doorlopen met het maximum op 1 januari en het minimum op 1 juli. De gemiddelde waarde van deze functie is plaatsafhankelijk, en gelijk aan het langjarige gemiddelde per rekensegment, berekend uit de beschikbare (verzeilde) metingen over de jaren 1980-1992. De amplitude van de sinus is een fractie van dat plaatsafhankelijke gemiddelde en verschilt van jaar tot jaar. De amplitude wordt per jaar zodanig gekozen dat de zwevende stofgehalten in de produktieve periode (half april tot en met half juli) van dat jaar in de produktieve zone (segmenten 8-14) overeenkomen met het gemiddelde van de metingen. Numerieke gegevens zijn opgenomen in Bijlage M.

N.B. Ten behoeve van de berekening van slibtransporten en van daaraan gebonden stoffen wordt de zwevend stofconcentratie in de waterkolom als constant in de tijd beschouwd (zie paragraaf 5.4).

5.7 Modelleren van zware metalen

5.7.1 Processen

In deze studie worden vier zware metalen beschouwd: cadmium, koper, zink en chroom. Voor de beschrijving van het gedrag van deze metalen moet onderscheid worden gemaakt tussen de metalen die sulfides kunnen vormen (cadmium, koper en zink) en chroom, dat geen sulfides vormt.

De sulfidevormende metalen komen in verschillende vormen voor in het Schelde-estuarium:

- als mineraal (bijvoorbeeld cadmiumsulfide, CdS);
- geadsorbeerd aan zwevende stof;
- opgelost als enkelvoudig of gecomplexeerd ion (bijvoorbeeld Cd^{2+} of CdCl^+).

Onderzoek van Zwolsman (1990) met microprobes toont aan dat in het zuurstofloze gedeelte van de Schelde metaalsulfiden voorkomen van Cd, Cu en Zn. In de aanwezigheid van zuurstof oxyderen de sulfiden. In principe is kopersulfide het meest stabiel, cadmiumsulfide is minder stabiel en zinksulfide is het minst stabiel. Met behulp van metingen van Zwolsman kan afgeleid worden waardoor de oxydatie van metaalsulfiden bepaald wordt. In Figuur 5.3 is het verband gegeven tussen zuurstof en de schijnbare partiticoëfficiënt¹ van cadmium met de saliniteit volgens metingen van Zwolsman (1990).

De hoge schijnbare partiticoëfficiënten in het zoete deel van het estuarium zijn toe te schrijven aan de aanwezigheid van cadmiumsulfide. In de figuur is te zien dat de afbraak van sulfides (verlaging van de schijnbare partiticoëfficiënt) bij een hoge temperatuur direct plaatsvindt als zuurstof in het systeem komt. Bij lage temperaturen komt de sulfideoxydatie op gang bij hogere zuurstofconcentraties. Dit verschijnsel kan verklaard worden door de rol die bacteriën spelen bij sulfide-oxydatie (Pugh, 1984). Bij hoge temperaturen is de bacteriën-activiteit groot; zuurstof is dan de bepalende factor. Bij lage temperaturen wordt de oxydatie-snelheid juist bepaald door de bacteriën-activiteit.

De metalen die vrijkomen bij sulfide-oxydatie verdelen zich over de vaste fase en de waterfase volgens de wetten van de thermodynamica (adsorptie-desorptie-evenwicht). De verhouding tussen particulier gebonden en opgelost metaal wordt een partiticoëfficiënt (K_d) genoemd (zie noot op de vorige bladzijde). Over het algemeen treedt door een verandering in de macrochemie desorptie op in stroomafwaartse richting (bij een toenemende saliniteit).

¹ Uit de metingen kan de verhouding tussen de hoeveelheid particulier metaal (in mg/kg) en de hoeveelheid opgelost metaal (in mg/m³) worden berekend. In een systeem waarin deze verhouding wordt bepaald door adsorptie aan de vaste fase spreekt men van een *partiticoëfficiënt*. Er is dan een vaste relatie tussen de partiticoëfficiënt en de macrochemische samenstelling (weergegeven door bijv. pH, alkaliteit en ionconcentraties). De macrochemie bepaalt namelijk het belang van de metaalcomplexen (bijv. CdCl^+) in de waterfase (speciatie). In een systeem waarin de metalen niet alleen door adsorptie particulier voorkomen, maar waar bovendien metaalhoudende mineralen voorkomen, is er geen relatie tussen de hoeveelheid particulier gebonden en opgelost metaal. In een mineraalhoudend systeem is evengoed de verhouding tussen de hoeveelheden particulier gebonden en opgelost metaal te bepalen. In dit rapport spreken we in die gevallen waarin we het niet expliciet hebben over adsorptie-evenwichten, als het gaat over de verhouding particulier/opgelost van een '*schijnbare partiticoëfficiënt*'.

Zwolsman (1991) vindt bij vergelijkbare macrochemische omstandigheden hogere partiticoëfficiënten in het Schelde-estuarium, dan in andere Nederlandse oppervlaktewateren gevonden worden. Dit kan wellicht verklaard worden door het voorkomen van vers geoxideerd ijzerhydroxyde. In het zuurstofloze deel van het estuarium komt ijzer voornamelijk voor als Fe^{2+} . Bij een stijgende redoxpotentiaal oxydeert Fe^{2+} tot Fe^{3+} , waarbij het onoplosbare ijzerhydroxyde gevormd wordt. Dit ijzerhydroxyde vormt een 'coating' van het zwevend stof waaraan een sterke adsorptie kan plaatsvinden. Voor cadmium geldt bovendien dat de detectiegrens van het opgeloste metaal een factor 10 lager ligt dan in andere datasets (bijvoorbeeld WAKWAL).

Het metaal chroom vormt geen sulfidemineraal. Toch blijkt uit de metingen van Zwolsman dat meer dan 90 % van de totaal aanwezige hoeveelheid chroom particulier is. Zwolsman (persoonlijke communicatie) vermoedt op grond van literatuur dat het grootste deel van het chroom in het estuarium een valentie van 3+ heeft. Als dat het geval is, dan is het belangrijkste chroommineraal $\text{Cr}(\text{OH})_3$. De redoxgradiënt in het estuarium is niet direct van invloed op de stabiliteit van dit mineraal. Concentraties van opgelost chroom worden behalve door de pH door een ionsterkte-effect bepaald.

5.7.2 Modelformulering

In deze paragraaf beschouwen we de modellering van vier zware metalen, te weten cadmium (Cd), koper (Cu), zink (Zn) en chroom (Cr). In de modellering van het gedrag van de zware metalen speelt het chemisch-evenwichtsmodel CHARON een rol. Met behulp van CHARON wordt het evenwicht tussen het geadsorbeerde metaal en de verschillende opgeloste complexen gemodelleerd. CHARON berekent daarnaast de speciatie van het metaal. In paragraaf 5.2 en Bijlage H is het evenwichtsmodel beschreven.

Zoals in de vorige paragraaf is beschreven spelen sulfiden van Cd, Cu en Zn een belangrijke rol. Deze mineralen kunnen niet in het CHARON-evenwichtssysteem beschreven worden. Immers uit de metingen blijkt het gelijktijdig voorkomen van sulfiden en zuurstof. Het gezamenlijk voorkomen van sulfiden en zuurstof is in een thermodynamisch evenwichtssysteem niet mogelijk; sulfide-oxydatie zou instantaan plaatsvinden. Om deze reden zijn de metaalsulfiden onttrokken aan het evenwichtssysteem. De kinetiek van de sulfide-oxydatie als een langzame reactie in DELWAQ gemodelleerd.

5.7.2.1 Langzame reacties van metaalsulfiden

Uit meetgegevens (Zwolsman, 1990) is geconcludeerd dat de oxydatie van metaalsulfiden in het estuarium langzaam verloopt en afhangt van de zuurstofconcentratie en de temperatuur. Hoge zuurstofconcentraties en hoge temperaturen versnellen het proces. Op grond van de meetgegevens is een formulering voor het proces gekozen en zijn de daarin voorkomende coëfficiënten gecalibreerd (zie ook hoofdstuk 6.2).

De formulering van de afbraak² van metaalsulfiden in het model luidt:

$$\frac{\partial XS}{\partial t} = - F K_s XS$$

$$F = 0 \quad \text{als } O_2 < O_{2,crit}$$

$$F = 1 \quad \text{als } O_2 > O_{2,crit} + \Delta O_2$$

$$F = \frac{O_2 - O_{2,crit}}{\Delta O_2} \quad \text{als } O_{2,crit} \leq O_2 \leq O_{2,crit} + \Delta O_2$$

$$O_{2,crit} = O_{2,a} \quad \text{als } T \leq 3^\circ C$$

$$O_{2,crit} = O_{2,b} \quad \text{als } T \geq 20^\circ C$$

$$O_{2,crit} = O_{2,a} - \frac{T - 3}{17} (O_{2,a} - O_{2,b}) \quad \text{als } 3^\circ C < T < 20^\circ C$$

met:	K_s :	afbraakcoëfficiënt (1/dag)
	XS :	concentratie metaalsulfide (mg/l)
	F :	functie van O_2 en temperatuur, $0 < F < 1$
	T :	temperatuur ($^\circ C$)

Het verloop van F wordt geïllustreerd door Figuur 5.4.

In Tabel 5.8 is aangegeven welke langzame processen in relatie tot de zware metalen in het model DELWAQ-CHARON een rol spelen en welke variabelen zij beïnvloeden. Een minteken staat voor een verbruikte stof, een plusteken voor een geproduceerde stof. Deze tabel dient kwalitatief te worden geïnterpreteerd, de verhoudingen waarin de stoffen bij een proces betrokken zijn staan NIET in de tabel.

² In het model is geen formulering opgenomen voor het ontstaan van sulfides omdat het in het modelgebied niet voorkomt dat zuurstofloosheid ontstaat op een plaats waar bovenstrooms geen zuurstofloosheid heerst. De invloed die een uitbreiding van de zuurstofloosheid heeft is alleen dat sulfides die geloosd worden verderop afbreken.

Tabel 5.8: Overzicht waterkwaliteitsprocessen voor metalen

Proces	Betrokken variabelen
afbraak metaalsulfiden	-metaalsulfide +vrij metaalion

5.7.3 Procesparameters

De procesparameters van het chemisch-evenwichtssysteem zijn in principe afkomstig uit de Charon-database (WL, 1988c). Voor de stabiliteit van $\text{Cr}(\text{OH})_3$ is de basiswaarde genomen uit WL (1990). Een aantal parameters is in de calibratie bijgesteld; alleen van deze parameters is in Tabel 5.9 de basiswaarde gegeven. De waarde van de parameters die niet zijn aangepast in de calibratie zijn gegeven in Bijlage L. Per metaal zijn er vier modelparameters voor de afbraak van het metaalsulfide, te weten een afbraakconstante K_s en drie parameters ($\text{O}_{2,a}$, $\text{O}_{2,b}$ en ΔO_2) die bepalen bij welke zuurstofconcentratie en temperatuur afbraak plaatsvindt. In hoofdstuk 6.3 is beschreven hoe deze formulering voor sulfide-afbraak is afgeleid uit metingen. Omdat de formulering geheel is toegesneden op het Schelde-estuarium is het niet mogelijk om basiswaarden voor de betrokken parameters te noemen.

Tabel 5.9: Overzicht modelparameters zware metalen

Parameter	Eenheid	Basiswaarde
Gibbsparameters:	-	
CdCEC		-30.4 tot -32.38
CuCEC		-32.8 tot -36.58
ZnCEC		-27.78 tot -29.99
CuHum		-16.35
$\text{Cr}(\text{OH})_3$		-90.4
Overige parameters in CHARON		zie Bijlage L
Sulfideafbraak:		
afbraaksnelheid K_s	1/dag	
parameter $\text{O}_{2,a}$	mg/l	
parameter $\text{O}_{2,b}$	mg/l	
parameter ΔO_2	mg/l	

5.7.4 Randvoorwaarden en lozingen

Tabel 5.10 vat de randvoorwaarden en lozingen voor zware metalen samen. Aanvullende commentaren op de tabel zijn ondergebracht in drie noten.

Tabel 5.10: Randvoorwaarden en lozingen zware metalen

Stof	Gehalte	Opmerkingen
CdS, CuS, ZnS	project-database, behalve: zeeranden: 0 atmosferische depositie: 0	noot 1
Cd ⁺⁺ , Cu ⁺⁺ , Zn ⁺⁺	0, behalve: zeerand: projectdatabase atmosferische depositie: projectdatabase	noot 1
Cr ⁺⁺⁺	projectdatabase	noot 2

Noten:

- 1) De zware metalen komen via de Schelde en via zijdelingse belastingen het modelsysteem binnen. In de project-database zijn totaalgehalten opgenomen. We gaan er in het model van uit dat alle geloosde Cd, Cu en Zn als sulfide-mineraal het model binnenkomt. Voor de zeerand en voor atmosferische depositie is een uitzondering gemaakt: daar lozen we vrije metaalionen in plaats van metaalsulfiden omdat daar als regel geen sulfides voorkomen.
De formulering van de afbraak van deze sulfiden zoals die in het model is opgenomen zorgt ervoor dat waar de sulfiden niet stabiel zijn, ze snel een omzetting ondergaan die ze beschikbaar maakt voor het chemisch adsorptie-desorptie evenwicht.
2. Omdat het metaal Cr in het model geen sulfide kent leggen we hier alle lozingen en randvoorwaarden op als vrij metaalion Cr³⁺. Het model CHARON verdeelt vervolgens de beschikbare hoeveelheid Cr over de Cr-verbindingen.

De initiële waarden voor de metaalconcentraties in de waterbodem zijn van groot belang voor de resultaten van de simulaties omdat de hoeveelheid gemodelleerd slib in de waterbodem groot is en omdat er een intensieve bodem-water-uitwisseling is. De gebruikte initiële waarden zijn samengevat in Bijlage K. In de praktijk blijkt dat het beste resultaat wordt verkregen met een initialisatie van de kwaliteit van slib in de bodem die min of meer in evenwicht is met de kwaliteit van het slib in de waterkolom. Dit wordt gerealiseerd door de berekening te starten met de gehalten uit Bijlage K, maar vervolgens tien jaar door te rekenen met een op jaarbasis cyclische invoer en dan pas in het tiende jaar resultaten weg te schrijven.

5.8 De modellering van organische microverontreinigingen

5.8.1 Processen

In deze studie worden 12 verschillende organische microverontreinigingen (OMIVE) beschouwd:

- twee PCB's, te weten 2,5,2',5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52), 2,4,5,2',4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153);
- twee polyaromatische koolwaterstoffen (PAK's) namelijk fluorantheen (Fla) en benzo(a)pyreen (BaP);
- zes bestrijdingsmiddelen, te weten gamma-hexachloorcyclohexaan (lindaan, γ -HCH), atrazine, simazine, mevinfos, dichloorvos en diuron.

De OMIVE's komen in drie verschijningsvormen voor: gebonden aan particulier, organisch materiaal, gebonden aan opgelost organisch materiaal en vrij in oplossing. De verdeling over deze drie fracties wordt vaak verondersteld bepaald te worden door constante verhoudingen tussen de gehalten in de drie fracties (eenheden respectievelijk $\mu\text{g/kgPOC}$, $\mu\text{g/kgDOC}$ en $\mu\text{g/l}$).

Ieder van de drie genoemde fracties is onderhevig aan andere processen. De aan slib gebonden particuliere fractie wordt getransporteerd volgens dezelfde mechanismen als die voor het slib gelden (zie paragraaf 5.4). Als gevolg hiervan kan er sprake zijn van accumulatie in de waterbodem door de voortdurende sedimentatie-resuspensie-cyclus en verwijdering uit het systeem via de puttermen voor slib (netto sedimentatie, baggeren). Over het algemeen zijn de opgeloste concentraties in de waterbodem hoger dan die in de waterkolom door een hogere concentratie van DOC in het poriënwater. Daarom kan er sprake zijn van teruglevering uit de waterbodem via diffusie van de opgeloste fracties.

Op de fractie vrij opgeloste OMIVE werkt tenslotte nog een aantal verwijderingsprocessen, te weten vervluchtiging, fotolyse, aerobe degradatie en anaerobe degradatie. Het mate waarin een stof onderhevig is aan de genoemde processen verschilt voor iedere individuele OMIVE.

5.8.2 Procesformuleringen

5.8.2.1 Algemeen

De volgende processen zijn opgenomen in het model voor OMIVE's:

- adsorptie en desorptie aan particulier organisch koolstof (POC) en opgelost organisch koolstof (DOC);
- sedimentatie en resuspensie van de aan POC geadsorbeerde fractie;
- de diffusieve uitwisseling tussen oppervlaktewater en poriewater;
- vervluchtiging;
- afbraak (eerste-orde) in de waterkolom (waarin fotolyse en degradatie gelumpd zijn) en in de waterbodem.

De processen zijn gemodelleerd in DELWAQ (versie 4). Bijlage I bevat een mathematische beschrijving. Het model is niet geïntegreerd met de overige delen van het modelinstrumentarium. Het model wordt gebruikt in een 'stand-alone' versie, waarin de waterbeweging, de slibbalans, het transport van opgeloste stoffen en het transport van slib identiek te zijn aan het model voor zuurstof, nutriënten, algen en zware metalen. Speciale aandacht is besteed aan problemen die samenhangen met de balans voor organisch koolstof en aan de sorptie.

5.8.2.2 Organische stof balans

Probleemanalyse

In de hier gehanteerde beschouwingswijze van het Schelde-estuarium is er een uitwisseling tussen bodem en water door een grote sedimentatieflux van slib en een even grote resuspensieflux. In een situatie waarin dit het enige transportmechanisme is, en verder geen andere processen optreden, geldt bij gelijke particulier gehalten in water en bodem voor een willekeurige organische microverontreiniging dat het transport door sedimentatie gelijk is aan het transport door resuspensie.

In formulevorm uitgedrukt:

$$SF \cdot FOC_{\text{water}} \cdot C_{\text{POC,water}} = RF \cdot FOC_{\text{bodem}} \cdot C_{\text{POC,bodem}}$$

SF	sedimentatieflux zwevende stof (g/s)
RF	resuspensieflux (g/s)
FOC	fractie organisch koolstof (gOC/g droge stof)
C	concentratie
index POC:	concentratie aan POC (g/gOC)

Omdat de sedimentatie en de resuspensie van zwevende stof aan elkaar gelijk zijn ($SF = RF$) moet gelden:

$$C_{\text{POC,water}} / C_{\text{POC,bodem}} = FOC_{\text{bodem}} / FOC_{\text{water}}$$

De consequentie hiervan is dat wanneer het organisch stofgehalte in het water 2 maal zo hoog is als in de bodem, het gehalte van de toxische stof aan het organisch stof in de bodem 2 maal zo hoog is als in de waterfase.

Dit is in tegenspraak met waarnemingen in het gebied, die aangeven dat de gehalten van organische microverontreinigingen in de bodem gelijk of iets lager zijn dan in de waterkolom.

N.B. In deze analyse is ter vereenvoudiging de rol van DOC niet in beschouwing genomen.

Alternatieve formulering

De geschetste problemen zijn terug te voeren op een snelle uitwisseling van bodemsediment en zwevende stof met elk een verschillend gehalte organische stof. Dit probleem wordt opgelost door het zwevende stof in de waterfase te verdelen in twee fracties:

- een fractie die voortdurend in de waterkolom is en die 100% organisch koolstof bevat;
- een fractie met hetzelfde organische stofgehalte als het bodemmateriaal die in intensief contact met de bodem is (zandiger materiaal).

In formulevorm:

$$\begin{aligned} SS_{\text{water}} &= SS_a + SS_b \\ POC_{\text{water}} &= FOC_a SS_a + FOC_b SS_b \\ FOC_a &= 1.0 \\ FOC_b &= FOC_{\text{bodem}} \end{aligned}$$

SS zwevende stof concentratie (g/m³)
 FOC fractie organisch koolstof (-)
 index a: fijne fractie
 index b: grove fractie

We nemen vervolgens aan dat alleen de tweede fractie deelneemt aan de uitwisseling tussen bodem en water. De gelijkstelling van de sedimentatie- en de resuspensieflux leidt dan tot:

$$SF FOC_{\text{bodem}} C_{\text{POC},b} = RF FOC_{\text{bodem}} C_{\text{POC},\text{bodem}}$$

Omdat de sedimentatie en de resuspensie van zwevende stof aan elkaar gelijk zijn (SF = RF) geldt nu:

$$C_{\text{POC},b} = C_{\text{POC},\text{bodem}}$$

Als we aan al het aanwezige POC in de waterkolom dezelfde specifieke adsorptiecapaciteit toekennen dan geldt:

$$C_{\text{POC},a} = C_{\text{POC},b} (= C_{\text{POC},\text{bodem}})$$

Met andere woorden, om de massabalansen voor slib, POC en de daaraan geadsorbeerde microverontreiniging consistent te maken hoeven we slechts aan te nemen dat een gedeelte van het POC in de waterkolom niet aan de bodem-wateruitwisseling deelneemt.

5.8.2.3 Sorptie van organische microverontreinigingen

Eén van de conclusies uit een eerdere modelstudie voor organische microverontreinigingen in de Westerschelde was dat mogelijk niet-instantane desorptie belangrijk is om het gedrag van bepaalde stoffen in het estuarium te beschrijven (WL, 1994b). Om die reden is de sorptie-formulering in het huidige model uitgebreid met de mogelijkheid om kinetische (niet-instantane) adsorptie en desorptie te modelleren.

De gangbare formulering gaat uit van een permanent evenwicht tussen de opgeloste en geadsorbeerde fase, uitgedrukt als een constante verhouding tussen de kwaliteit van het adsorbens (in g/gOC) en het vrij opgeloste gehalte (in g/m³): de partiticoëfficiënt. Eventuele adsorptie of desorptie wordt geacht instantaan plaats te vinden.

De hier gebruikte formulering gaat uit van dezelfde evenwichtsbeschouwing, uitgedrukt door middel van de partiticoëfficiënt. In dit geval vindt de benodigde adsorptie of desorptie niet instantaan plaats, maar met een eindige snelheid die evenredig is met het verschil tussen de actuele situatie en de evenwichtssituatie. De halfwaardetijd voor dit proces kan voor adsorptie en desorptie apart worden gespecificeerd.

Het gebruik van een dergelijke formulering vereist het inbouwen van een "geheugen" in de verdeling tussen de opgeloste en de geadsorbeerde fracties. Waar voor het evenwichtsmodel met één toestandsvariabele kan worden volstaan (het totaalgehalte), hanteren we nu twee toestandsvariabelen, te weten de opgeloste en de particuliere concentratie. Om de definitie consistent te houden met het transportgedrag definiëren we:

$$\begin{aligned} C_{\text{opgelost}} &= C_{\text{vrij opgelost}} + C_{\text{DOC}} \\ C_{\text{particulair}} &= C_{\text{POC}} \end{aligned}$$

Voor verdere details verwijzen we naar Appendix I.

5.8.2.4 Overzicht van processen voor organische microverontreinigingen

Tabel 5.11 geeft aan welke langzame processen in relatie tot organische microverontreinigingen in het model een rol spelen en welke variabelen zij beïnvloeden. Een minteken staat voor een verbruikte stof, een plusteken voor een geproduceerde stof. Deze tabel dient kwalitatief te worden geïnterpreteerd, de verhoudingen waarin de stoffen bij een proces betrokken zijn staan NIET in de tabel.

Tabel 5.11: Overzicht waterkwaliteitsprocessen organische microverontreinigingen (OMIVE's)

Proces	Betrokken variabelen
kinetische adsorptie	-(OMIVE-dis) + (OMIVE-par)
kinetische desorptie	+ (OMIVE-dis) -(OMIVE-par)
sedimentatie	-(OMIVE-par) + (OMIVE-bodem)
resuspensie	+ (OMIVE-par) -(OMIVE-bodem)
diffusieve uitwisseling tussen oppervlaktewater en poriewater	+ (OMIVE-dis) -(OMIVE-bodem)
vervluchting	-(OMIVE-dis)
afbraak in de waterkolom	-(OMIVE-dis) -(OMIVE-par)
afbraak in de waterbodem	-(OMIVE-bodem)

5.8.3 Procesparameters

In Bijlage J is een overzicht gegeven van de relevante procesparameters met uit de literatuur afgeleide inschattingen van de range. In Tabel 5.12a zijn de voorkeurswaarden ondergebracht die als uitgangspunt zijn gekozen voor de calibratie. De Henry-coëfficiënt voor vervluchtiging en de partitie-coëfficiënt op basis van organisch koolstof (K_{poc}) zijn voor de PCB's, de PAK's en lindaan ontleend aan Pieters et al. (1994). De overige waarden zijn gebaseerd op de in Bijlage J genoemde literatuur.

Tabel 5.12a: Voorkeurswaarden voor procesparameters modellering OMIVE die bij de calibratie beschouwd zijn

	IK_{oc}	X_{poc}	Mol	He-TRef	TFHe	Rc_w	Rc_b
PCB52	5.28	0.17		33		-	$1.3 \cdot 10^{-5}$
PCB153	6.29	0.17		11		-	0.00019
BaP	5.92	0.2		0.045		0.002	-
Flu	5.25	0.2		0.586		0.001	-
HCH	3.48	0.6	290.85	0.18	20	0.0023	0.02
Atrazine	2.2	0.18	215.68	$2.9 \cdot 10^{-4}$	20	0.02	0.004
Mevinfos	2.8	0.18	224.10	$6.4 \cdot 10^{-5}$	20	0.04	0.04
Diuron	2.5	0.18	233.10	$1.2 \cdot 10^{-3}$	20	0.02	0.005
Simazine	2.04	0.18	201.7	$3.4 \cdot 10^{-4}$	20	0.01	0.01
Dichloorvos	1.8	0.18	221	.19	20	.35	.1

Tabel 5.12b geeft een overzicht van de overige modelparameters.

Tabel 5.12b: Overzicht overige modelparameters OMIVE's

Parameter	Eenheid	Basiswaarde
diffusie-coëfficiënt grensvlak water-bodem	m^2/d	10^{-4}
dikte laminaire laag	m	0.002
halfwaardetijd desorptie (alle stoffen)	d	0
halfwaardetijd adsorptie (alle stoffen)	d	0

5.8.4 Randvoorwaarden, lozingen, onafhankelijke variabelen en initiële concentraties bodem

De belasting door de Schelde bij Rupelmonde blijkt de belangrijkste bron van OMIVE voor het estuarium. De gegevens voor de vracht zijn herleid uit de metingen van totaalconcentraties bij Schaar van Ouden Doel. De jaargemiddelde totaalconcentraties zijn omgerekend naar een particulier gehalte. Deze is met een factor vermenigvuldigd, die is vastgesteld op grond van in het kader van SAWES uitgevoerde metingen bij Rupelmonde en Schaar van Ouden Doel; deze factor is 1.5 voor de PCB's en 1.2 voor de overige stoffen. Het particulier gehalte dat zo per jaar berekend is, wordt door vermenigvuldiging met de afvoer bij Rupelmonde en de zwevend-stof-concentratie bij Oosterweel (segment 3) omgerekend naar een variabele maandvracht. Voor γ -HCH bestaat een seizoensafhankelijkheid van de belasting (van Steenwijk, 1992). Deze afhankelijkheid is voor de belasting door de Schelde bij Rupelmonde gebracht door de jaarvracht proportioneel aan het debiet over het jaar te verdelen.

In het algemeen is de vorm waarin de belasting van het systeem met organische microverontreinigingen plaatsvindt alleen relevant als met kinetische sorptie wordt gerekend. In geval van instantaan evenwicht bepaalt het model de verdeling over de fasen ongeacht de lozingsvorm. De PCB's en de PAK's worden in particuliere vorm geloosd, omdat dat de overheersende vorm is waarin ze voorkomen. De pesticiden worden om dezelfde reden als opgeloste stof geloosd.

Een uitzondering hierop is de belasting door instroming van de Schelde bij Rupelmonde. Het transport van water wijkt hier af van het transport van slib dat alleen voor deze rand expliciet wordt opgegeven in het slibveld. Een gevolg hiervan is dat de stofbelasting bij Rupelmonde afhankelijk is van de verdeling over de fasen. De gehanteerde verdeling is berekend uit de voorkeurswaarden voor de sorptiecoëfficiënten en de concentraties aan POC en DOC te Rupelmonde. In verband met het mogelijk rekenen met kinetische sorptie is deze verdeling overigens toegepast op alle oppervlaktewaterranden.

Op de modelrand bij Duinkerken is de randconcentratie van de organische microverontreinigingen gelijk aan nul. Er was geen informatie beschikbaar om een geldige randvoorwaarde af te leiden. De modelrand bij Walcheren is afgeleid uit gegevens voor de Westerschelde bij Vlissingen, voor zover aanwezig: Voor de PCB's, de PAK's en γ -HCH is de gemiddelde concentratie over de jaren 1984-1988 gebruikt. In Tabel 5.13 zijn de randconcentraties weergegeven. Voor de pesticiden is voor de Walcherenrand een concentratie 0 aangehouden.

Tabel 5.13: Randvoorwaarden en lozingen voor model OMIVE's

Stof	Gehalte	Opmerkingen
BaP	projectdatabase	noot 1
Flu	projectdatabase	noot 1
PCB52	projectdatabase	noot 1
PCB153	projectdatabase	noot 1
γ -HCH	projectdatabase	noot 1
atrazine	projectdatabase	noot 1
simazine	projectdatabase	noot 1
mevinfos	projectdatabase	noot 1
dichloorvos	projectdatabase	noot 1
diuron	projectdatabase	noot 1
	projectdatabase	noot 1

Noten:

1 Concentraties van OMIVE voor de modelrand bij Walcheren in ng/l:

BaP	5
Fla	19
PCB52	0.5
PCB153	0.35
γ -HCH	6.8

De temperatuur, de instraling en de wind zijn onafhankelijke variabelen. De eerste twee zijn opgelegd door een goniometrische functie, voor de wind zijn meetgegevens bij Vlissingen gebruikt. Andere onafhankelijke modelvariabelen zijn de DOC-concentratie (mgOC/l) en het POC-percentag in de waterbodem en in de waterkolom, en de concentratie zwevend stof in de waterkolom. In Bijlage I zijn de gekozen waarden ondergebracht.

De initiële waarden voor de concentraties OMIVE in de waterbodem zijn van groot belang voor de resultaten van de simulaties omdat de hoeveelheid gemodelleerd slib in de waterbodem groot is en omdat er een intensieve bodem-water-uitwisseling is. De gebruikte initiële waarden zijn samengevat in Bijlage K.

5.9 De fosforhuishouding

5.9.1 Processen

De basis voor het beschrijven van het gedrag van fosfor in het Schelde-estuarium vormt het artikel van Zwolsman (1994b) en het RIKZ-Werkdocument van Van Eck (1994). Zij postuleren dat het gedrag van fosfor in het Schelde-estuarium, behalve door transport, door de volgende processen kan worden beschreven:

- De desorptie van orthofosfaat gaande van Rupelmonde naar Vlissingen onder invloed van het geleidelijk toenemende zoutgehalte en pH in dit gebied.
- De neerslag van ijzerhydroxyde, het fosfaatadsorbens, in de zomer in het deel tussen Rupelmonde en Antwerpen bij de overgang waarbij zuurstof en nitraat in het water komen en de daarop volgende adsorptie van orthofosfaat.
- De opname van orthofosfaat door algen.

Het belang van de bodem-water-uitwisseling van fosfor voor het verklaren van het gedrag van fosfor in de waterkolom is onzeker.

Adsorptie van orthofosfaat

Voor de bepaling van de verdeling van fosfaat tussen slib en water is eerst een analyse gemaakt van de metingen uit de SAWES-vaartochten. In Figuur 5.5 is de relatie weergegeven tussen de gemeten pH en de uit de metingen berekende K_d (= particulier fosfaatgehalte gedeeld door orthofosfaatconcentratie in m^3/kg). Uit de figuur blijkt dat de K_d tussen pH 7 en pH 7.8 afneemt, vermoedelijk door desorptie van orthofosfaat bij stijgende pH. Bij de hoogste pH's neemt de K_d echter weer toe. Dit wijst op de vorming van particulier fosfaat bij hoge pH. Vanuit de ervaring in zoetwatersystemen veronderstellen we dat het gaat om de neerslag van calciumfosfaat.

IJzerprecipitatie in de redoxovergang

Zwolsman (1994b) concludeert uit figuren waarin orthofosfaat staat uitgezet tegen de saliniteit in voorjaar en zomer aanrijking van orthofosfaat ten opzichte van de verdunningslijn in het Belgische deel van het estuarium. Hij schrijft deze aanrijking toe aan de verminderde aanwezigheid van ijzeradsorbens bij de heersende redoxpotentiaal. Hierdoor is de orthofosfaatconcentratie hoger. Het proces kan ook beschreven worden als de precipitatie van ijzerhydroxyde, het fosfaatadsorbens, in de zomer in het deel tussen Rupelmonde en Antwerpen bij de optredende verandering in chemisch milieu en de daarop volgende adsorptie van orthofosfaat. Het bovenstaande wordt geïllustreerd met Figuur 5.6 en Figuur 5.7. In Figuur 5.6 staan de gemeten orthofosfaatconcentraties tegen de saliniteit voor vier voor de seizoenen karakteristieke vaartochten. In de meitocht (b) en de augustustocht (c) is de verhoging van orthofosfaat ten opzichte van de verdunningslijn bij de laagste zoutgehaltes goed te zien. Het profiel van de jultocht (niet weergegeven) laat deze verrijking overigens niet zien. Figuur 5.7 toont de zuurstof-, nitraat-, silicaat- en orthofosfaatconcentraties bij Rupelmonde gedurende 1987. De figuur toont de opeenvolgende redoxomstandigheden in het deel van het estuarium tussen Rupelmonde en Antwerpen. In de winter komt nog zuurstof voor. Als zuurstof niet meer voorkomt, komt nog nitraat voor en als dat niet meer voorkomt wordt de redoxconditie bepaald door de overgang van mangaan 4+ naar mangaan 2+ en de overgang van ijzer 3+ naar ijzer 2+. Daarbij komt minder ijzerhydroxyde voor, waardoor de orthofosfaatconcentratie hoger is.

Fosfaatopname in algen en algengerelateerd detritus

Dit verschijnsel wordt beschreven in de paragraaf over de modellering van algen.

5.9.2 Procesformuleringen

5.9.2.1 Transport

Bij de modellering van het gedrag van particulier fosfaat moest de keuze gemaakt worden via welk medium (water of slib) het particulier fosfaat getransporteerd wordt. Uit consistentie-overwegingen is ervoor gekozen om het transport van particulier fosfaat af te handelen via het slibveld. Dit betekent dat er ook uitwisseling van fosfor tussen bodem en water is, via de uitwisseling van slib tussen bodem en water. Er is voor gekozen om alleen het particulier ijzerfosfaat en niet het particulaire calciumfosfaat met het slibveld te transporteren. De gedachte hierachter is dat het particulaire calciumfosfaat, dat bij hoge pH ontstaat, na sedimentatie in de bodem met een lagere pH weer oplost en dus een gedrag heeft dat nogal verschillend is van dat van slib. Door bovenstaande keuze wordt het berekende bodemgehalte vermoedelijk wat onderschat.

De uitwisseling van opgelost fosfaat tussen poriën- en oppervlaktewater is verwaarloosd, omdat het belang ervan onzeker is (zie paragraaf 5.9.1). De geldigheid van deze aanname zal verderop worden geëvalueerd.

5.9.2.2 Effect van de pH op de verdeling van fosfaat tussen slib en water

Voor de modellering van het effect van de pH op de sorptie van fosfaat is gebruik gemaakt van het macro-chemische model dat is opgezet met behulp van het programma CHARON (zie paragraaf 5.2.3 en Bijlage H).

De desorptie in het lagere pH-bereik is als volgt gemodelleerd. Er is een particulaire ijzerfosfaatfase gedefinieerd met daarin naast $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ook $\text{FePO}_4 \cdot (\text{OH})_x$. Deze fase is in evenwicht met de orthofosfaat species PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} en H_2PO_4^- , in water. De stoichiometrische term x in de ijzerfosfaatverbinding ligt tussen de 0 en de 3 en geeft de mate van desorptie aan onder invloed van de pH (0: sterke pH-invloed, 3: geen pH-invloed). Het verschil in Gibbsenergie tussen de twee particulaire Fe-species bepaalt daarbij, los van de pH, de absolute waarde van de verdelingscoëfficiënt. De hoge K_d waarden bij de hoogste pH waarden zijn vanuit de ervaring in zoetwatersystemen te verklaren met de neerslag van calciumfosfaat. Daarom is de verbinding CaP ($1 \text{ Ca}^{2+} + 1 \text{ PO}_4^{3-}$) aan de systeemdefinitie van CHARON toegevoegd. In Bijlage L is de CHARON-systeemdefinitie van het uitgebreide waterkwaliteitsmodel weergegeven, waarin de aan het fosformodel gerelateerde grootheden zijn opgenomen.

5.9.2.3 IJzerprecipitatie op de redoxovergang

Naar aanleiding van de calibratie van het in paragraaf 5.9.2.2 besproken evenwichtssysteem, is een procesformulering afgeleid waarbij wordt aangenomen dat de hoeveelheid fosfaatadsorbens vermindert als de berekende zuurstof en nitraat concentraties onder een bepaalde drempel komen. De zuurstofdrempel is daarbij naast de nitraatdrempel ingebouwd om te voorkomen dat de hoeveelheid fosfaatadsorbens vermindert en daardoor orthofosfaat desorbeert als nitraat door alleen verdunning onder de in te stellen drempel komt.

Alleen als nitraat in een zuurstofarm milieu door verdunning onder de drempel komt, wordt nu onterecht een vermindering van de hoeveelheid adsorbens gemodelleerd. In het Schelde-estuarium doet deze situatie zich echter niet voor, omdat de zuurstofloosheid ontstaat door nitrificatie waarbij nitraat gevormd wordt.

Het bovenstaande is vertaald in een procesformulering waarbij de hoeveelheid (fosfaat) adsorbens met een factor vermindert als de berekende zuurstof en nitraat concentraties onder een bepaalde drempel komen:

als: $\text{NO}_3^- < c_{\text{NO}_3, \text{cr}}$ en $\text{O}_2 < c_{\text{O}_2, \text{cr}}$, dan $b_{\text{Feads}} = b_{\text{Feads}} * \text{Fefac}$

met: NO_3^- , O_2 [g/m ³]:	nitraat- en zuurstofconcentratie
$c_{\text{NO}_3, \text{cr}}$ [g/m ³]:	nitraatdrempel
$c_{\text{O}_2, \text{cr}}$ [g/m ³]:	zuurstofdrempel
b_{Feads} [eq/m ³]:	de hoeveelheid beschikbaar adsorbens in Fe(III)-milieu
Fefac [-]:	de factor waarmee de hoeveelheid adsorbens in het Fe(II)-milieu vermindert ten opzichte van de hoeveelheid in het Fe(III)-milieu.

De parameter Fefac is vermoedelijk afhankelijk van de nitraatconcentratie, maar de gegevens ontbreken om deze afhankelijkheid op verantwoorde wijze te formuleren. Daarom is voor een constante waarde gekozen.

5.9.2.4 Overzicht van processen voor fosfor

Tabel 5.14 geeft aan welke langzame processen in relatie tot de fosforhuishouding in het model een rol spelen en welke variabelen zij beïnvloeden. Een minteken staat voor een verbruikte stof, een plusteken voor een geproduceerde stof. Deze tabel dient kwalitatief te worden geïnterpreteerd, de verhoudingen waarin de stoffen bij een proces betrokken zijn staan NIET in de tabel.

Tabel 5.14: Overzicht waterkwaliteitsprocessen fosforhuishouding

Proces	Betrokken variabelen
sedimentatie	-(AAP) +(AAP-bodem)
resuspensie	+(AAP) -(AAP-bodem)

5.9.3 Procesparameters

De procesparameters in het fosformodel zijn samengevat in Tabel 5.15.

Tabel 5.15: Parameters in het model voor fosfor

Parameter	Basiswaarde
stoichiometrische constante van OH- in ijzerfosfaat	
Gibbs-parameters	zie Bijlage L
adsorptiecapaciteit slib voor fosfaat, in Fe ³⁺ -milieu	
drempelwaarden voor zuurstof en nitraat voor waaronder we een Fe ²⁺ -milieu veronderstellen	
reductiefactor voor adsorptiecapaciteit slib voor fosfaat in een Fe ²⁺ -milieu, t.o.v. Fe ³⁺ -milieu	

Deze parameters zijn bepaald door een analyse van de beschikbare gegevens.

5.9.4 Randvoorwaarden, lozingen en onafhankelijke variabelen

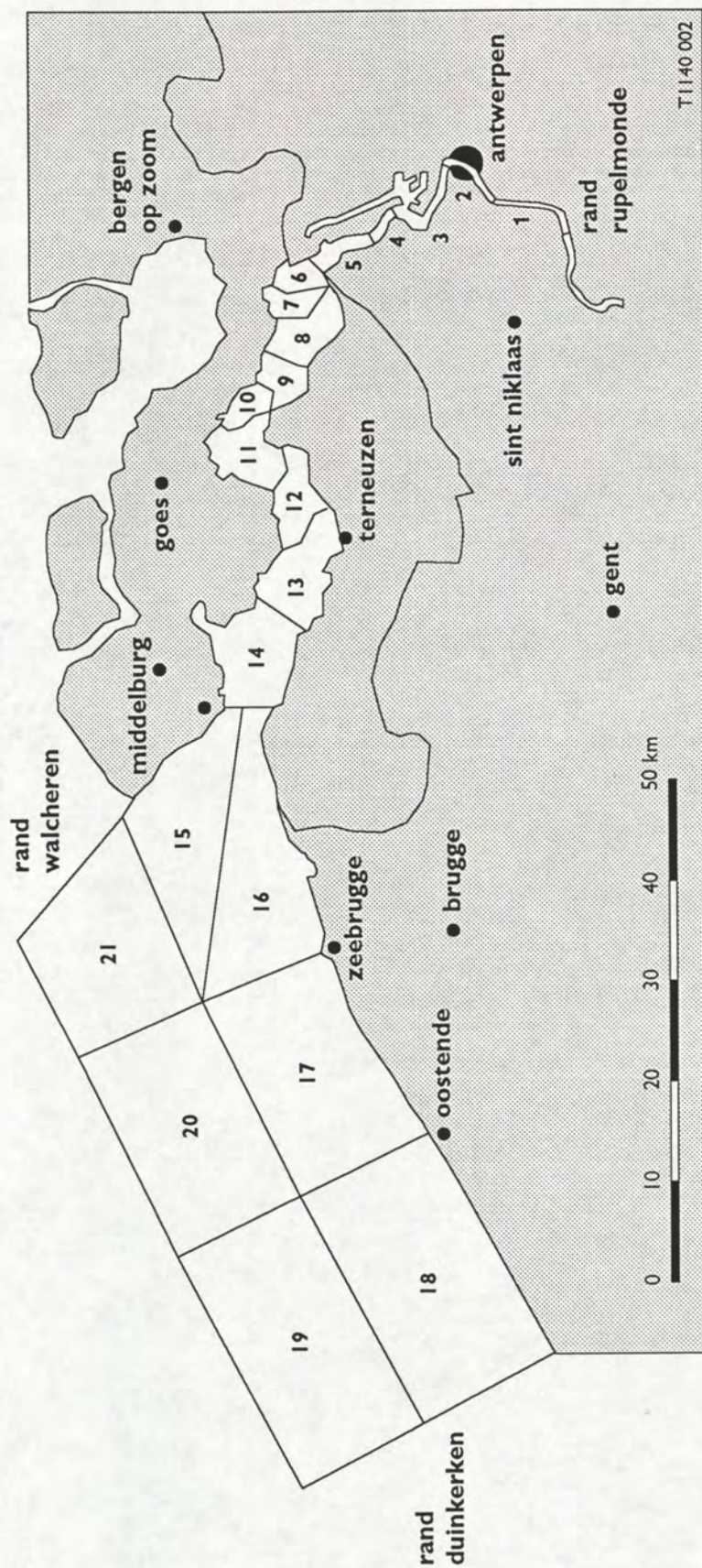
Tabel 5.16 geeft een overzicht van de wijze waarop de zijdelingse lozingen en de randvoorwaarden bij Rupelmonde (bovenstrooms) en bij Walcheren en Duinkerken (zeeranden) zijn afgeleid.

Tabel 5.16: Randvoorwaarden en lozingen voor fosfor-model

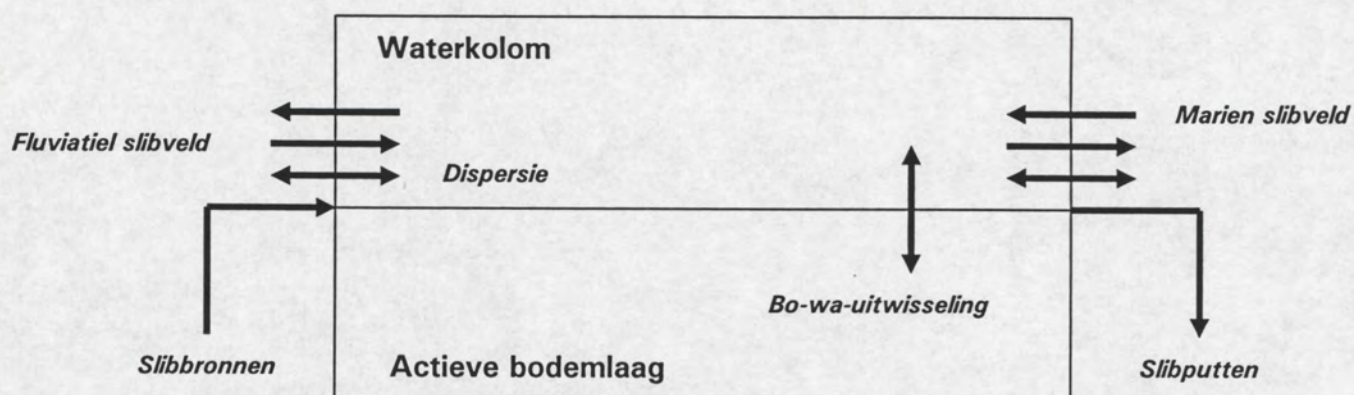
Stof	Gehalte	Opmerkingen
Opgelost fosfaat (PO ₄ ³⁻)	projectdatabase	
Particulair fosfaat (AAP)	projectdatabase	noot 1

Noten:

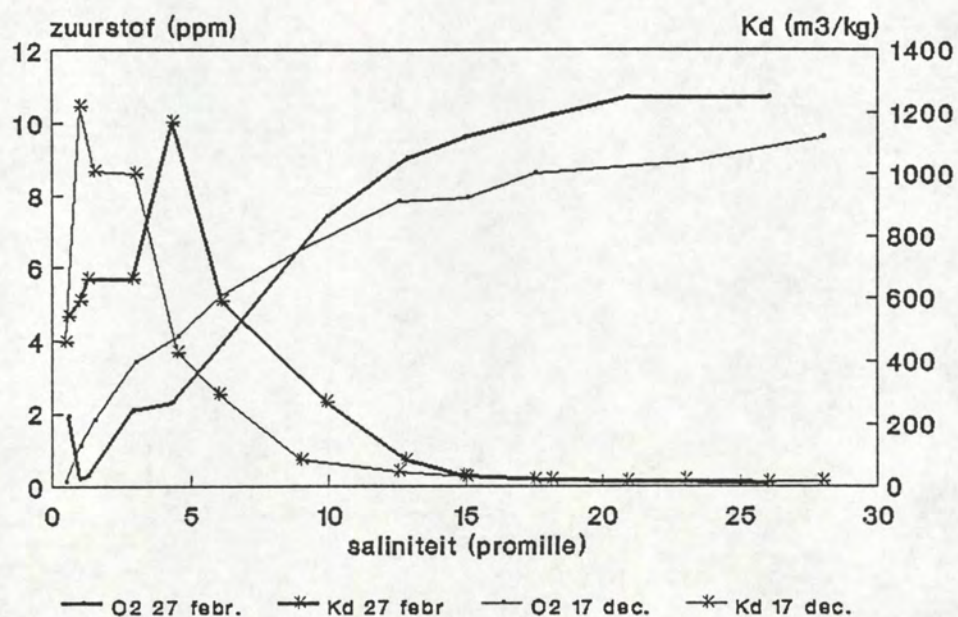
- 1) Waar geen directe metingen zijn uitgevoerd wordt particulier fosfaat berekend als het verschil tussen de metingen van totaal fosfaat en opgelost ortho-fosfaat.



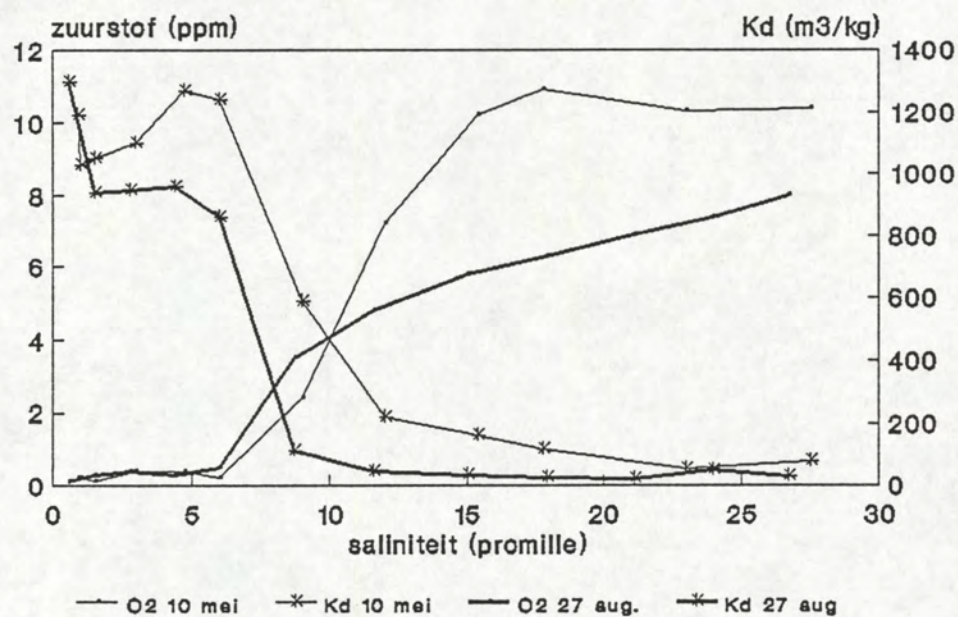
Figuur 5.1 Overzichtskaart van de modelschematisatie.



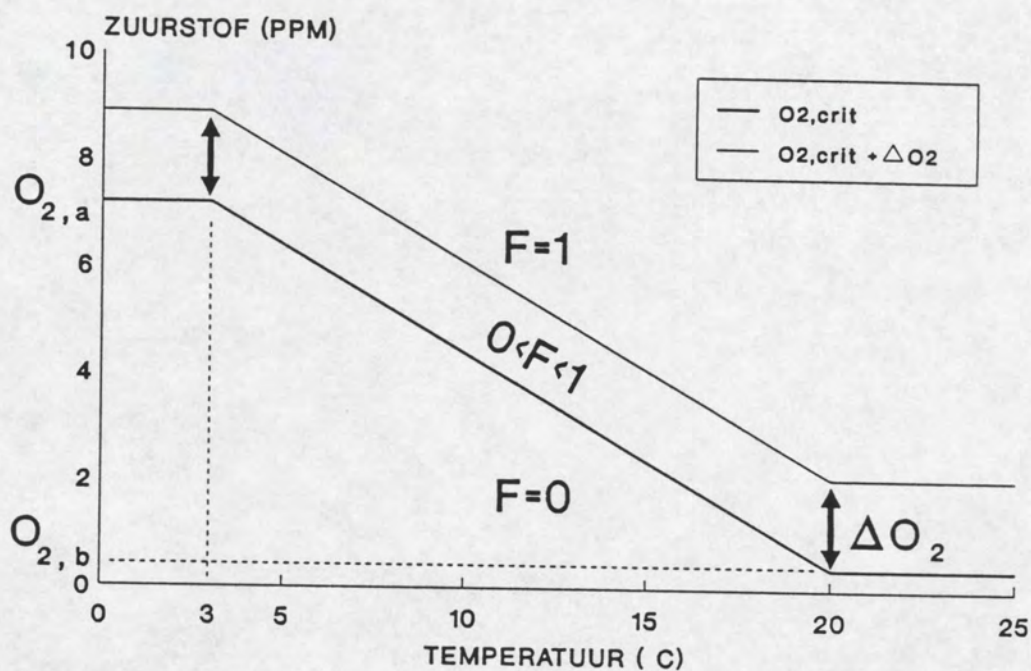
Figuur 5.2 Overzicht van het transport van aan slib geadsorbeerde stoffen.



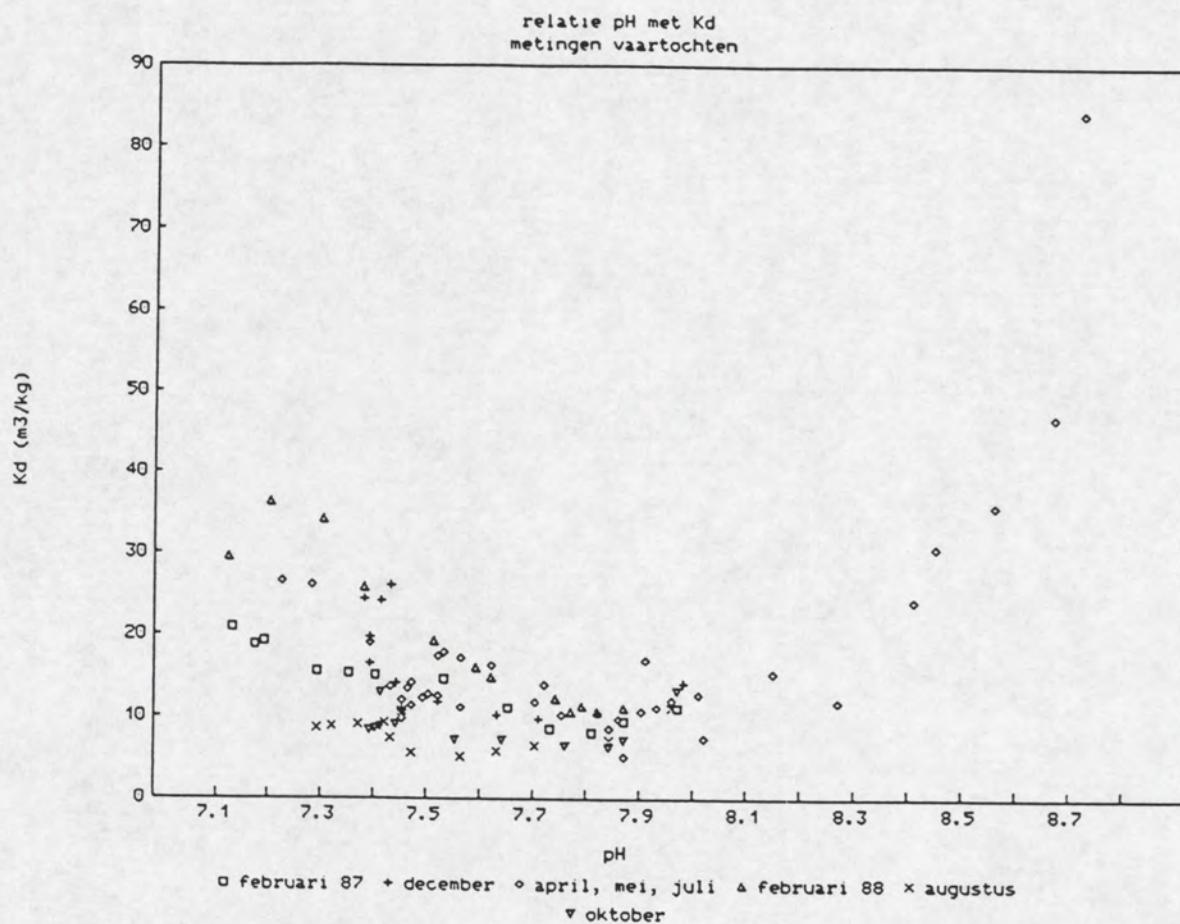
dataset Zwolsman



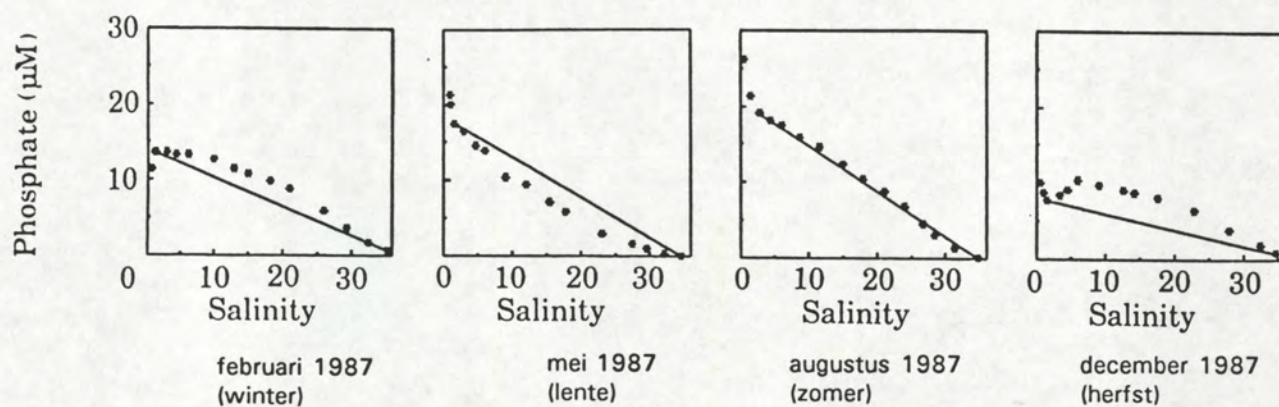
Figuur 5.3 Het verband tussen zuurstof en de schijnbare partiticoëfficiënt van cadmium met de saliniteit volgens metingen van Zwolsman (1990).



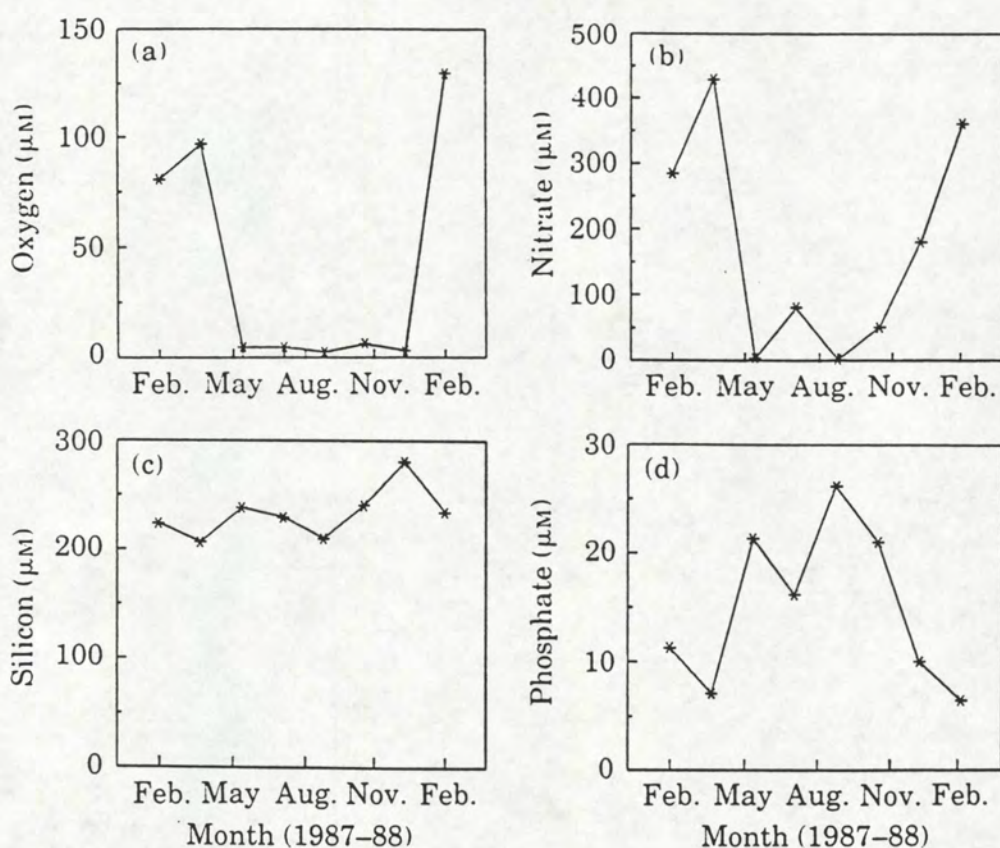
Figuur 5.4 Verloop van de afbraakcoëfficiënt van metaalsulfiden met de zuurstofconcentratie en de temperatuur.



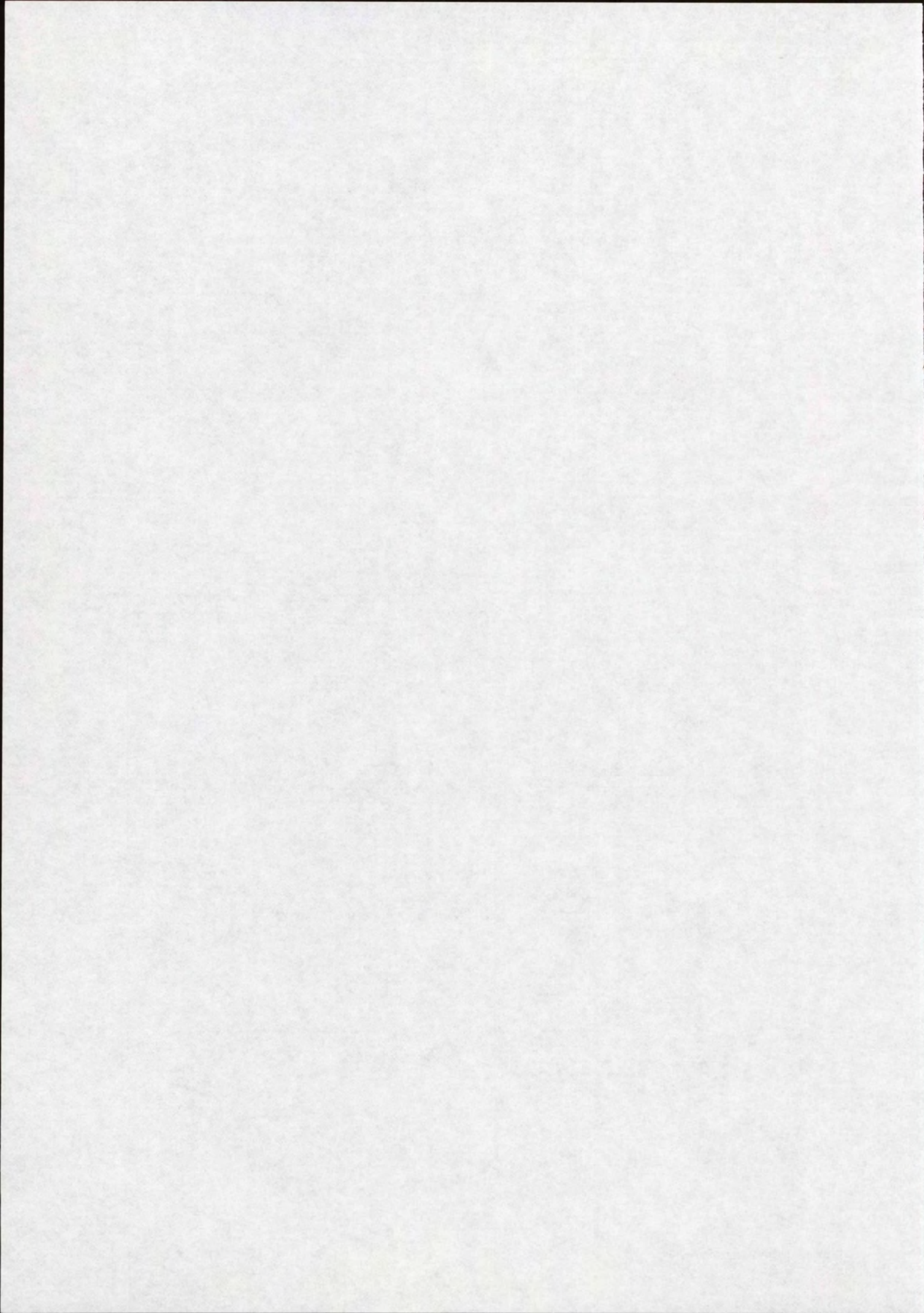
Figuur 5.5 Relatie tussen de gemeten pH en de uit de metingen berekende Kd voor fosfaat.



Figuur 5.6 Gemeten orthofosfaatconcentraties tegen de saliniteit voor vier voor de seizoenen karakteristieke vaartochten.



Figuur 5.7 Zuurstof-, nitraat-, silicaat- en orthofosfaatconcentraties bij Rupelmonde gedurende 1987.



6 Calibratie en verificatie

6.1 Inleiding

De beschrijving van de calibratie van het model is in verschillende stappen verdeeld. Eerst wordt de calibratie beschreven van het transport van opgeloste stoffen, waarvoor chloride als tracer dient (paragraaf 6.2). Vervolgens komt dat deel van het model aan de orde dat over de macrochemie gaat (paragraaf 6.3). In het bijzonder gaat het hier om de stikstof- en zuurstofhuishouding, inclusief het fytoplanktonmodel. De calibratie van de zware metalen heeft geen invloed op de macrochemie, en wordt apart beschreven in paragraaf 6.4. De calibratie met betrekking tot de organische microverontreinigingen komt aan bod in paragraaf 6.5. Tenslotte bespreken we de calibratie van het model voor de fosforhuishouding in paragraaf 6.6.

De calibratie per onderdeel is in eerste instantie uitgevoerd voor het jaar 1987, omdat voor dat jaar de beste gegevens beschikbaar zijn: de gegevens verzameld tijdens de vaartochten van het project SAWES. Vervolgens heeft een controle plaatsgevonden door middel van een simulatie voor het jaar 1991.

In veel gevallen worden de resultaten van het model gepresenteerd als langsprofielen van het concentratieverloop. De x-as geeft de afstand aan tot de bovenstroomse rand van het model: Rupelmonde. In verband met de geografische oriëntatie van het modelgebied ligt het nulpunt aan de rechterzijde. Langs de y-as is de te presenteren grootte uitgedrukt.

6.2 Calibratie: opgeloste stoffen (chloride)

Ten aanzien van het transport van opgeloste stoffen volgen we een verschillende aanpak in het estuarium en in de kustzone (zie paragraaf 5.3). In het estuarium zijn de advectieve transporten gebaseerd op de netto zoetwaterafvoer. De indringing van zout water is inbegrepen in het dispersief transport. De dispersiecoëfficiënt wordt door calibratie bepaald. In de kustzone zijn de advectieve transporten berekend uit de gewenste zoutconcentratie. Hier is de dispersiecoëfficiënt nul en een calibratie is dus niet nodig.

In het estuarium is gewerkt met een dispersiecoëfficiënt die alleen plaatsafhankelijk is. De coëfficiënt is bepaald, gebruikmakend van gemeten chloridegehalten in het Scheldebekken, volgens een methode uit O'Connor e.a. (1987). Na onderzoek is inderdaad gebleken (WL, 1988b) dat de chloridegehalten goed te modelleren zijn met behulp van een getijgemiddelde waterbeweging aangevuld met dispersiecoëfficiënten. Zowel de ruimtelijke als de temporele variatie in de gemeten chloridegehalten worden goed gereproduceerd. De uitwerking van de bepaling van de dispersiecoëfficiënten op basis van gemeten chloridegehalten is beschreven in Bijlage N.

Figuren 6.1a en 6.1b laten een langsprofiel zien van de berekende en de gemeten chloridegehalten voor de vaartochten in begin mei en eind augustus 1987. De overeenkomst tussen beide is redelijk. In het gebied waar het zoutgehalte begint op te lopen onderschat het model de gradiënt enigszins.

6.3 Calibratie: Zuurstof- en nutriëntenhuishouding Westerschelde

6.3.1 Inleiding en werkwijze

6.3.1.1 Handmatige calibratie van het gehele model

Met de in hoofdstuk 5 beschreven procesformuleringen voor de zuurstof- en nutriëntenhuishouding is een calibratie uitgevoerd voor het jaar 1987. In dit jaar is naast de routinematige WAKWAL-monitoring een aantal additionele vaartochten gemaakt, waardoor een redelijk compleet beeld van het seizoensafhankelijke verloop in de waterkwaliteitsvariabelen beschikbaar is.

Doordat het model een tamelijk groot aantal procescoëfficiënten kent, is bij de inregeling in eerste instantie gekozen voor een procedure waarmee gelijktijdig meerdere coëfficiënten worden veranderd. Na elke berekening werd op verschillende manieren een vergelijking met de metingen gemaakt; door concentratie-versus-tijd-grafieken voor een bepaalde lokatie, het concentratieverloop in de tijd voor alle segmenten, en door ruimtelijke en tijdsafhankelijke balansen ontstond inzicht in de afzonderlijke bijdrage van de processen. Hierop volgde een kwalitatieve beoordeling, waarna tot een eventuele bijstelling van één of meerdere coëfficiënten werd besloten.

Er is bij de inschatting van de coëfficiënten gebruik gemaakt van ervaringen die zijn opgedaan bij andere modelexercities. Echter ten gevolge van de aangebrachte wijzigingen kunnen sommige coëfficiënten een ietwat ruimere betekenis krijgen, waardoor uit andere modelexercities overgenomen coëfficiënten wel met de nodige voorzichtigheid dienen te worden gebruikt.

Tot slot is bij het opstarten van een nieuwe berekening telkens gebruik gemaakt van de eindresultaten van een voorafgaande berekening.

Bij de calibratie is ruwweg de volgende volgorde van handelen aangehouden:

1. inregelen van totaal-stikstof, silicaat (winterperiode) en BOD,
2. inregelen van de snelle processen (productie, mortaliteit, e.d.),
3. inregelen van de iets langzamere processen (mineralisatie),
4. controleren en inregelen van de zuurstofconcentratie en pH.

Met name de afhandeling van onderdeel 4 kon betekenen dat vanaf onderdeel 2 opnieuw moest worden ingeregeld.

Door de sterke uitdoving van het licht in de waterkolom vindt de primaire produktie plaats in de bovenste waterlaag. Door het optreden van een snelle menging in de verticaal, hetgeen verdisconteerd is in het modelconcept, kan een redelijke vergelijking worden gemaakt met metingen op een diepte van circa 2,5 m (zoals gebeurd tijdens de SAWES-vaartochten).

Bij de hier beschreven calibratieprocedure is in eerste instantie geen gebruik gemaakt van denitrificatie in de waterkolom en is de kromming van de zuurstof-functie in de nitrificatie-formulering niet meebeschouwd.

6.3.1.2 Analyse van de gevoeligheid van het model

Na de instelling van de modelparameters in de eerste handmatige calibratie is vervolgens het model onderworpen aan een gevoeligheidsanalyse. Daarbij is met name de gevoeligheid van de gemodelleerde concentraties van ammonium, nitraat en zuurstof, en van het pH-alkaliteit-systeem bekeken. Deze parameters bepalen voor een belangrijk deel ook het gedrag van zware metalen in het estuarium. Uit de analyse volgde dat de volgende parameters, en daarmee de processen die ze beschrijven, van groot belang zijn voor het resultaat:

- de nitrificatiesnelheid heeft een grote invloed op de zuurstofconcentratie en op de pH, en uiteraard ook op de concentraties van ammonium en nitraat;
- de denitrificatiesnelheid heeft niet zo'n grote invloed op de berekende concentraties, maar wel op de berekende totale stikstofverwijdering in het estuarium (een vanuit beleidsoogpunt belangrijke parameter);
- de afbraaksnelheid van BOD heeft een behoorlijke invloed op de zuurstofconcentratie en op de pH;
- de reaeratie van zuurstof en kooldioxide hebben grote invloed op de zuurstofconcentratie respectievelijk de pH.

6.3.1.3 Verfijning van de calibratie met behulp van automatische technieken

In tweede instantie is de handmatige calibratie zoals die in paragraaf 6.2.1.1 is beschreven verfijnd met behulp van een automatische calibratietechniek (WL, 1993). Daarbij viel de nadruk op de parameters en de processen waarvoor in paragraaf 6.2.1.2 de grootste gevoeligheid werd geconstateerd. De automatische calibratie werd uitgevoerd met behulp van het programma SENECA (WL, 1992). Daarbij is het proces denitrificatie in de waterkolom toegevoegd en is de kromming van de zuurstof-functie in de nitrificatie-formulering meebeschouwd.

6.3.2 Resultaten

In Tabel 6.1 staan de resultaten van de calibratie vermeld. Bij de initiële instelling van de coëfficiënten is in eerste instantie uitgegaan van de waarden voor de Noordzee (WL, 1989). Als gevolg van het specifieke karakter van de huidige modelapplicatie, bijvoorbeeld de invloed van het zuurstofgehalte op sommige processen, het niet bijhouden van nutriënten-bodempools en de opgelegde gebiedsafhankelijke mortaliteit van algen moesten evenwel enkele aanpassingen worden aangebracht.

De waarden voor de achtergrondextinctie en de specifieke extincties konden worden geschat op basis van WWW (1989). Hierin zijn grafieken opgenomen die de totale extinctie en de bijdragen daarin van water, kleurstof, detritus, algenbiomassa en anorganisch zwevend materiaal bevatten. Deze informatie is op maandbasis bekend voor het jaar 1984 op een tweetal lokaties, Doel en Vlissingen. Uit de gemeten gehalten van algenbiomassa, detritus en anorganisch zwevend materiaal kan vervolgens op basis van de opbouw van de totale extinctie een globale schatting worden gemaakt voor de extinctiecoëfficiënten:

$$\begin{aligned} \text{Totale extinctie} &= \text{achtergrondextinctie} \\ &+ \text{spec.ext. zwevende stof} * \text{conc. zwevende stof} \\ &+ \text{spec.ext. algen} * \text{conc. algen} \\ &+ \text{spec.ext. detritus} * \text{conc. detritus} \end{aligned}$$

Figuur 6.2 laat zien hoe de achtergrondextinctie in element 5 is opgebouwd in het gecalibreerde model (zie ook Bijlage M, paragraaf M.4). De plaatsafhankelijkheid van de mortaliteit is weergegeven in Figuur 6.3. Het model schaaft deze kromme met de waarde in Tabel 6.1.

Tabel 6.1a: Overzicht modelparameters zuurstof- en stikstofhuishouding

Parameter	Eenheid	Waarde
Reaeratie: transportcoëfficiënt	m/dag	1.074 ¹
Afbraak BOD: afbraaksnelheid bij 20°C constante a in T-functie constante F in O ₂ -functie constante G in O ₂ -functie	1/dag - - -	0.163 ¹ 1.07 0.893 ¹ 0.0
Afbraak organisch N: afbraaksnelheid bij 20°C constante a in T-functie constante F in O ₂ -functie constante G in O ₂ -functie	1/dag - - -	0.031 ¹ 1.07 0.231 0.0
Nitrificatie: reactiesnelheid bij 20°C constante a in T-functie constante F in O ₂ -functie constante G in O ₂ -functie	1/dag - - -	0.171 ¹ 1.10 0.21 ¹ -0.865 ¹
Denitrificatie bodem: reactiesnelheid bij 20°C constante a in T-functie	m/dag -	0.055 ¹ 1.0
Denitrificatie water: reactiesnelheid bij 20°C constante a in T-functie constante croxde in O ₂ -functie constante kf in O ₂ -functie	1/dag - - -	0.027 ¹ 1.07 3.0 2.180 ¹

¹ Bepaald via automatische calibratie

Tabel 6.1b: Overzicht parameters algenmodel

Parameter	Eenheid	Waarde
Constante temp. functie dissimilatieve processen	-	1.11
Constante temp. functie assimilatieve processen	-	1.06
Lichtintensiteit voor max. produktie diatomeeën	W/m ²	25
Lichtintensiteit voor max. produktie overige algen	W/m ²	35
Ks-waarde Monod groeikromme N	gN/m ³	0.005
Ks-waarde Monod groeikromme P	gP/m ³	0.001
Ks-waarde Monod groeikromme Si	gSi/m ³	0.027
Max.prim.produktie overige algen 20°C	1/dag	2.4
Max.prim.produktie diatomeeën 20°C	1/dag	2.1
Groei-resp./netto pr.pr. overige algen	-	0.14
Groei-resp./netto pr.pr. diatomeeën	-	0.10
N:C ratio algen	gN/gC	0.18
P:C ratio algen	gP/gC	0.02
Si:C ratio diatomeeën	gSi/gC	0.44
Mineralisatiesnelheid C detritus bij 20°C	1/dag	0.04
Mineralisatiesnelheid N detritus bij 20°C	1/dag	0.04
Mineralisatiesnelheid P detritus bij 20°C	1/dag	0.04
Mineralisatiesnelheid S detritus bij 20°C	1/dag	0.03
Optimale daglengte overige algen	dag	0.58
Optimale daglengte diatomeeën	dag	0.5
Achtergrond-extinctie	1/m	0.1
Specifieke extinctie zwev.stof	m ³ /g.m	0.02
Specifieke extinctie algen	m ³ /g.m	0.34
Specifieke extinctie detritus	m ³ /g.m	0.17
Onderhoudsrespiratie overige algen	1/dag	0.045
Onderhoudsrespiratie diatomeeën	1/dag	0.036
Mort.- en begrazingssnelheid overige algen	1/dag	0.39
Mort.- en begrazingssnelheid diatomeeën	1/dag	0.34
Perc. nutr. dat bij mort. in opgeloste vorm vrijkomt	-	0.3

In Figuur 6.4, 6.5 en 6.6 zijn de berekende en gemeten concentraties van de opgeloste nutriënten NH₄-N, NO₃-N (de som van nitriet en nitraat!) en silicaat weergegeven. Het berekende verloop komt zowel in mei als in augustus goed overeen met de metingen, zij het dat de ruimtelijke gradiënten in de metingen soms iets scherper zijn.

De berekende chlorofyl-a-concentraties komen in mei en augustus eveneens goed overeen met de metingen, zie Figuur 6.7. Het model reproduceert het lokale minimum van de fytoplankton-concentratie, daar waar vermoedelijk zoetwateralgen afsterven en de zoutwateralgen nog niet voldoende tijd hebben gehad om een hoge biomassa te halen.

In het oostelijk deel van de Westerschelde worden chlorofyl-concentraties tijdens de bloei berekend van ca. 15-20 µg/l (segment 5), terwijl in het westelijk deel deze concentratie ongeveer driemaal zo hoog wordt (50 µg/l voor element 13). Voor de Westerschelde wordt met de huidige instelling van de coëfficiënten een overmaat aan diatomeeën berekend. Aangezien er buiten de gemeten opgeloste concentraties aan silicaat nauwelijks mogelijkheden bestaan om de verhouding tussen diatomeeën en niet-diatomeeën op grond van veldmetingen te kwantificeren is hier verder weinig aandacht meer aan besteed. In het licht van de berekening van het effect van algen op O₂ en CO₂ is dit verder irrelevant.

De produktie van fytoplankton in mei is terug te zien in de hoge zuurstofconcentratie, zie Figuur 6.8. In augustus zijn zowel de gemeten als de berekende zuurstofconcentraties lager. De belangrijkste calibratiegrootheden voor de zuurstofmodellering waren de BOD-afbraak, de nitrificatie en de reaeratie. Over de BOD-afbraak valt aan de hand van de metingen van BOD niet zoveel te zeggen. Het is bekend dat de waarde van een BOD5-meting in brak en zout water geen betekenis heeft, omdat bij de meting geënt wordt met uit zoet zuiveringsslib afkomstige bacteriën. In de 5 dagen van de BOD-meting zijn deze "zoete" bacteriën in hun activiteit beperkt door zout, zodat een meetwaarde principieel te laag is.

Tenslotte toont Figuur 6.9 de berekende pH. De overeenkomst tussen de modelresultaten en de metingen is goed en mei en bevredigend in augustus. De produktieve periode (mei) laat een verhoogde pH zien als gevolg van de netto opname van CO_2 door algen.

Uit de modelresultaten kan ook de jaargemiddelde netto primaire produktie (produktie min respiratie) worden bepaald. Voor de elementen 5, 9 en 13 bedraagt deze respectievelijk 82, 156 en 220 $\text{gC/m}^2/\text{j}$. Deze waarden komen redelijk overeen met de voor 1983 geschatte 100 $\text{gC/m}^2/\text{j}$ in het oostelijk deel en 220 $\text{gC/m}^2/\text{j}$ in het westelijk deel (WWW, 1989). Ten gevolge van met name het ongunstige lichtklimaat ligt de produktie in de Westerschelde beduidend lager dan die in de Oosterschelde. Voor de periode 1980 - 1984 werd de produktie in het oostelijk deel van de Oosterschelde geschat op 220 - 340 $\text{gC/m}^2/\text{j}$ en in het westelijk deel op 240 - 450 $\text{gC/m}^2/\text{j}$ (WWW, 1989). Dergelijke hoge produkties worden ook gehaald (periode 1976 - 1980) in het meest zeewaartse deel van de Eems-Dollard (400 - 500 $\text{gC/m}^2/\text{j}$). In het troebele deel van de Eems-Dollard worden daarentegen slechts produkties van 40 - 80 $\text{gC/m}^2/\text{j}$ bepaald.

De berekende jaargemiddelde biomassa's voor de Westerschelde liggen globaal tussen de 2.0 (oostelijk) en 3.0 (westelijk) gC/m^2 . Dit betekent dat de produktie per biomassa P/B, waarmee de turnover van het fytoplankton wordt uitgedrukt, globaal tussen de 40 en 70/j ligt. Deze P/B-ratio ligt qua niveau gelijk met die van de Eems-Dollard (30 - 62/j) en de Noordzee (ca. 40/j) en beduidend lager dan die van het Grevelingenmeer, met een geringe waterdiepte en een sterke begrazing van het fytoplankton (WL, 1989, Boede, 1983, WL, 1988a).

Over het geheel genomen kan worden geconcludeerd dat voor een divers gebied als het Schelde-estuarium met een vrij eenvoudig modelconcept en een alleszins acceptabele coëfficiënteninstelling een redelijke beschrijving van de zuurstof- en nutriëntenhuishouding kan worden gegeven.

6.4 Calibratie: gedrag van zware metalen in het Schelde-estuarium

6.4.1 Inleiding en werkwijze

Zoals in hoofdstuk 5.7 beschreven is, bestaat de modellering van zware metalen uit twee delen. Met een chemische systeemdefinitie wordt de speciatie van de metalen berekend uitgaande van de wet van behoud van massa en de hoofdwetten van de thermodynamica; voor de sulfidevormende zware metalen is dat niet het geval; de sulfides maken geen deel uit van het evenwichtssysteem. Ze breken af onder invloed van zuurstof en temperatuur. Daarbij worden de metalen weer beschikbaar voor het evenwichtssysteem. De twee processen zijn in samenhang met elkaar gecalibreerd. Eerst is de chemische systeemdefinitie zo bijgesteld dat metingen in het deel van het estuarium waar geen sulfides meer aanwezig zijn, zo goed mogelijk te reproduceren zijn; metingen die daarbij beschouwd zijn, zijn geselecteerd op grond van de uit de metingen afgeleide schijnbare partiticoëfficiënt. Vervolgens is aangenomen dat de gecalibreerde systeemdefinitie ook in het zoete deel geldt; hij is gebruikt om uit gemeten opgeloste concentraties te berekenen hoeveel metaal volgens evenwichtsreacties particulier is. Deze hoeveelheid is afgetrokken van de totaal gemeten hoeveelheid. Dat wat overblijft is dan particulier metaal buiten het evenwichtssysteem, oftewel metaal gebonden in sulfides. De sulfide-afbraak is op deze berekende hoeveelheden gecalibreerd.

De calibratie van het evenwichtssysteem is beschreven in paragraaf 6.3.2. Paragraaf 6.3.3 beschrijft de instelling van de parameters die de sulfide-oxydatie bepalen. In paragraaf 6.3.4 wordt tenslotte beschreven hoe de twee systemen (evenwichtssysteem en sulfide-systeem) samen de modelresultaten bepalen.

6.4.2 Calibratie van het evenwichtssysteem

Achtergrond

De thermodynamische constanten van opgeloste complexe verbindingen in het evenwichtssysteem zijn vrij goed in een laboratorium te bepalen. In de literatuur zijn dan ook meerdere waarden terug te vinden die, nadat ze in dezelfde dimensie zijn omgerekend, in een nauw bereik blijken te liggen.

Een uitzondering vormen de complexen met organische verbindingen. De verscheidenheid van de organische verbindingen waarmee metalen complexen vormen, is er de oorzaak van dat de thermodynamische constanten in een veel groter bereik worden gevonden. Hetzelfde geldt voor vastlegging van metalen aan de vaste fase. De vaste fase is een verzameling van uiteenlopende typen particulier materiaal. Aan het oppervlak van organische stof worden metalen op een andere manier vastgelegd dan aan dat van een kleimineraal. Bovendien zijn, bijvoorbeeld, de eigenschappen van het oppervlak van organische stof afhankelijk van de zuurgraad in de waterfase.

Doordat de vastlegging afhankelijk is van het soort particulier materiaal en van (macro-) chemische eigenschappen van de waterfase zijn de waarden van de constanten, die vastlegging beschrijven, net zo divers als de verschillende oppervlaktewatersystemen zelf.

Toepassing autocalibratie en resultaten

De autocalibratie is uitgevoerd op de meetgegevens die door Zwolsman (1990) zijn verzameld tijdens 8 vaartochten tussen Vlissingen en Rupelmonde. Een beschrijving van deze exercitie is ook gegeven door Ouboter et al. (1990). Een uitgebreider verslag is ondergebracht in Bijlage O. In Tabel 6.2 zijn de aangepaste parameterwaarden gegeven.

Tabel 6.2 Gecalibreerde parameters uit de systeemdefinitie; namen beginnend met 'c-' hebben betrekking op Gibbsparameters, namen met 'h-' op enthalpie. Beide typen parameter zijn dimensieloos.

parameter	waarde
c-CdCEC	-34.85
c-CuCEC	-34.22
c-ZnCEC	-33.06
c-CuHum	zeer instabiel
c-Cr(OH) ₃	-92.24
h-CdCEC	-7.21
h-CuCEC	-18.92
h-ZnCEC	-6.85

Conclusies die getrokken kunnen worden uit de autocalibratie zijn:

- CHARON is, met behulp van de door middel van autocalibratie aangepaste systeemdefinitie, goed in staat om metingen van particulier en opgelost metaal in het niet-sulfidische deel van het estuarium te beschrijven. Dat geldt ook voor de metingen tijdens algenbloei; lage opgeloste concentraties zijn dan goed verklaard door sterkere adsorptie bij hogere pH.
- In Figuur 6.10 is in nomogrammen weergegeven hoe met de gecalibreerde systeemdefinitie metalen zich volgens de thermodynamica verdelen over de particulaire en de waterfase³. Uit de nomogrammen is bijvoorbeeld af te lezen wat de partiticoëfficiënt is in het model op de plaats waar sulfides uit het systeem verdwenen zijn. Daarnaast is af te leiden in welke mate desorptie te verwachten is bij veranderingen in de macrochemie (pH, Cl⁻ en alkaliteit) in een langsprofiel van het Schelde-estuarium. Zo blijkt bijvoorbeeld dat de partiticoëfficiënt van koper minder door de pH beïnvloed wordt dan die van cadmium, en dat bij een stijging van de pH bij een hoge alkaliteit in principe desorptie van zink kan optreden.

³ Op het moment dat sulfides een rol spelen worden metalen onttrokken aan het evenwichtssysteem; de partiticoëfficiënten uit de nomogrammen hebben dan betrekking op dat deel van de metalen dat overblijft in het evenwichtssysteem. De nomogrammen hebben geen betrekking op de verdeling tussen particulier metaal (volgens evenwicht + sulfides) en opgelost metaal uitgedrukt in de schijnbare partiticoëfficiënt en dus ook niet op de schijnbare partiticoëfficiënten die in het sulfidische deel uit het model komen.

- Uit de data-set van Zwolsman is door middel van autocalibratie geen evenwichtsconstante af te leiden voor organische koper-complexen. De variatie in de concentratie van opgelost organisch materiaal blijkt volledig parallel te lopen met de variatie in pH. Dit verband is te verklaren doordat bij de afbraak van BOD zowel CO_2 vrijkomt (hetgeen de pH verlaagt) als DOC. Hierdoor is niet uit te maken of een lagere adsorptie veroorzaakt wordt door een lagere DOC-concentratie of door een hogere pH. Er is voor gekozen om de verbindingen die de organische metaalcomplexen voorstellen uit de systeemdefinitie te schrappen; het aandeel van deze verbindingen is daardoor volledig ondergebracht in een gecorrigeerde evenwichtsconstante van geadsorbeerd koper.
- Ondanks dat een deel van de totale concentratie chroom niet mobiliseerbaar is (par. 5.7.1) zijn de concentraties van opgelost chroom in het gehele estuarium op bevredigende wijze te reproduceren met een systeemdefinitie die het mineraal $\text{Cr}(\text{OH})_3$ bevat. De gecalibreerde evenwichtsconstante van dit mineraal blijkt in dezelfde orde van grootte te liggen als de basiswaarde genoemd in paragraaf 5.7.3.

6.4.3 Calibratie van de sulfide-oxydatie

In hoofdstuk 5 is kwalitatief het verband aangetoond tussen sulfide-oxydatie en temperatuur en zuurstof. Bovendien is daar de formulering gegeven die in feite tijdens de calibratie van het model is opgesteld. In deze paragraaf wordt beschreven hoe deze formulering tot stand is gekomen en hoe de parameterwaarden zijn geschat. De berekende concentraties metaalsulfiden (paragraaf 6.3.1) zijn voor iedere vaartocht als percentage van de totaal aanwezige hoeveelheid particulier metaal uitgezet tegen de saliniteit samen met temperatuur en zuurstof. De acht figuren die op deze wijze zijn ontstaan zijn opgenomen in Bijlage P. Uit de figuren is afgeleid dat de sulfides óf vrijwel niet afbreken, óf zeer snel afbreken. Per vaartocht is nu in de figuren af te lezen bij welke temperatuur en zuurstofconcentratie de oxydatie begint. De temperatuur en de zuurstofconcentratie bij het begin van de afbraak van de sulfiden zijn vervolgens voor ieder metaal, voor iedere vaartocht tegen elkaar uitgezet (Figuur 6.11).

De punten in de figuur liggen op een lijn die de kritische waarden van zuurstof en temperatuur weergeeft, waarbij de afbraak van sulfides begint. In principe treedt geen afbraak op onder deze kritische lijn, terwijl boven de lijn de oxydatie snel verloopt.

Om de formulering van sulfide-oxydatie verder te schematiseren is de temperatuur/zuurstofrelatie waarbij oxydatie optreedt lineair verondersteld in het tijdens de vaartochten gemeten temperatuurbereik (3-20 °C); daarbuiten is de kritische zuurstofconcentratie constant verondersteld. Bovendien is om modeltechnische redenen bij de kritische verhouding een overgangsgebied aangenomen waarbij de afbraak lineair toeneemt van nul naar een gekozen waarde (zie Figuur 5.4, par. 5.7.2.1); het grillige verloop in oxydatie bij schommelingen in de temperatuur/zuurstof-verhouding rond de kritische grens heeft anders een niet-realistisch beeld tot gevolg.

In paragraaf 5.7.2.1 is de wiskundige formulering gegeven volgens welke de hierboven beschreven principes in het model zijn vastgelegd. De formulering kent drie variabelen. In Tabel 6.3 zijn de parameterwaarden voor de drie sulfidevormende metalen gegeven.

Tabel 6.3: gecalibreerde parameters sulfide-oxydatie.

Parameter	Eenheid	Waarde
afbraaksnelheid K_s , Cd, Cu, Zn	1/dag	0.3
parameter $O_{2,a}$ Cd	mg/l	7.2
parameter $O_{2,a}$ Cu	mg/l	7.2
parameter $O_{2,a}$ Zn	mg/l	0.4
parameter $O_{2,b}$ Cd, Cu, Zn	mg/l	0.4
parameter ΔO_2 , Cd, Cu, Zn	mg/l	1.7

Alhoewel theoretisch kopersulfide stabiel is dan cadmiumsulfide zijn op grond van de calibratie voor beide sulfides de afbraakparameters gelijk gekozen. Zinksulfide is theoretisch minder stabiel. Dit is bij de calibratie teruggevonden; in slechts 1 vaartocht worden volgens de beschreven methode hoge percentages zinksulfides aangetoond.

6.4.4 Resultaten

Het geheel van de hierboven gecalibreerde formuleringen is getest door middel van een modelberekening voor 1987. Daarbij is de som tien maal herhaald met steeds een doorstart met de eindresultaten van de vorige run. Dit is gedaan om de invloed van een eventuele bodeminitialisatie die niet in evenwicht is met de belastingen weg te werken.

Bepalend voor het gedrag van sulfidevormende metalen in het model is de plaats waar sulfides afbreken. Bovenstrooms van deze plaats bevinden de metalen zich voornamelijk in sulfides, terwijl benedenstrooms van deze plaats de metalen in het evenwichtssysteem zijn, waar ze zich verdelen over de vaste en de waterfase. Om deze reden is in de langsprofielen een duidelijker beeld te zien van het metaalgedrag dan in tijdsprofielen per segment. De Figuren 6.12/6.13 voor Cd, 6.14/6.15 voor Cu en 6.16/6.17 voor Zn tonen langsprofielen van de particuliere en opgeloste concentraties. Elke figuur toont de berekende en gemeten concentraties tijdens twee vaartochten: eind maart/begin april (lage temperatuur, relatief hoog zuurstof) en eind augustus (hoge temperatuur en relatief lage zuurstof). Figuren 6.18/6.19 tonen de concentraties particulier en opgelost chroom tijdens dezelfde vaartochten.

Uit de figuren is een aantal conclusies te trekken:

- Omdat verreweg het grootste deel van de metalen in het zoete deel van het estuarium particulier gebonden is gedragen de particuliere metaalconcentraties zich conservatief. Ze worden daardoor alleen bepaald door lozingen en (slib-)transport. Nu zijn de particulier-metaalconcentraties voor met name cadmium te hoog in de eerste segmenten. Dit is te wijten aan te hoge lozingen van metalen of te lage lozingen van slib in het model. Nalevering vanuit de bodem komt niet als reden in aanmerking, vanwege de gekozen wijze van initialisatie.
- De dynamiek van de sulfide-oxydatie is in de modelresultaten goed terug te vinden in de berekende gehalten van de opgeloste metalen: bovenstrooms zijn de opgeloste gehalten vrijwel nul omdat de metalen daar in de nauwelijks oplosbare sulfidevorm aanwezig zijn. Waar de sulfiden worden afgebroken begint de opgeloste concentratie op te lopen. Verder stroomafwaarts nemen de gehalten door verdunning met relatief schoon zeewater weer af. Als de sulfide-afbraak te vroeg of te laat optreedt, zien we dat terug in de opgeloste gehalten. Zo wordt in augustus zinksulfide aan de late kant geoxydeerd: de piek van opgelost zink treedt iets te ver stroomafwaarts op en is iets te laag, terwijl kopersulfides in augustus juist iets te snel oxyderen. Juist voor koper heeft dit relatief grote gevolgen voor de opgeloste concentratie. De partitievoëfficiënt voor koper is namelijk relatief laag (zie Figuur 6.10), waardoor bij kopersulfide-oxydatie relatief veel koper in oplossing gaat. Voor cadmium worden veel hogere partitievoëfficiënten gehanteerd, zodat bij cadmiumsulfide-oxydatie juist veel cadmium geadsorbeerd wordt.
- De belangrijkste bron van afwijkingen tussen gemeten en berekende opgeloste metaalconcentraties in de eerste segmenten is het feit dat de aanvoer bij Rupelmonde niet altijd uit metaalsulfides bestaat, terwijl het model dat wel veronderstelt. Op dezelfde manier als in het estuarium zelf is te berekenen wanneer en hoeveel metaal in sulfide-vorm wordt aangevoerd. Door dit in het model aan te brengen zal de overeenkomst tussen gemeten en berekende opgeloste metaalconcentraties veel beter worden.

6.5 Calibratie: organische microverontreinigingen

6.5.1 Inleiding

Met de in de paragrafen 5.4 en 5.8 beschreven procesformuleringen is een calibratie uitgevoerd voor de periode 1984-1988 voor de twee PCB's, de twee PAK's en lindaan. Voor de overige pesticiden is geen calibratie uitgevoerd. Het model is voor deze pesticiden opgezet met een grove schatting van belastingen en een zo goed mogelijke set procesformuleringen. Calibratie is achterwege gebleven vanwege een zeer gebrekkige beschikbaarheid van meetgegevens in het gemodelleerde oppervlaktewater. De resultaten van deze berekeningen zijn beschreven in sectie 6.7.

Om het model te kunnen calibreren voor de twee PCB's, de twee PAK's en linaan, is eerst een analyse gemaakt van de beschikbare meetgegevens, op grond waarvan is gedefinieerd welke systeemkarakteristieken met de calibratie gereproduceerd dienden te worden (6.5.2). Vervolgens is een methodiek voor calibratie gedefinieerd en is de calibratie uitgevoerd. In sectie 6.5.3 wordt de calibratie beschreven. Conclusies zijn ondergebracht in sectie 6.5.4.

De gepresenteerde figuren bevatten de resultaten voor de periode 1984-1991. De periode 1989-1991 is gebruikt om het model te controleren. Op de resultaten voor deze periode wordt teruggekomen in sectie 6.7.

6.5.2 Beschrijving beschikbare calibratiegegevens

Er zijn drie soorten meetgegevens beschikbaar:

- De Directie Zeeland van Rijkswaterstaat beheert een bestand met bodemgegevens van het Schelde-estuarium. Uit dit bestand zijn bruikbare gegevens geselecteerd over de kwaliteit van bodemslib. Door Pieters et al (1994) is vastgesteld dat de spreiding in de gehalten groot is. In Bijlage K zijn de het gemiddelde en de standaard-afwijking (log-normaal) weergegeven. Over de trend in de tijd zijn geen uitspraken te doen zijn. Wel is er een trend in de ruimte, waarbij de gehalten bovenstrooms hoger zijn dan benedenstrooms.
- Door Pieters et al (1994) zijn gegevens verzameld over particulier gehalten in de waterkolom. De meeste van de verzamelde gegevens zijn afkomstig van de SAWES-vaartochten die zijn gehouden in 1987 en 1988. Vanaf 1988 worden in WORSRO ook particuliere gehalten gemeten. De gegevens laten een grote dynamiek zien in tijd en ruimte. Langs de as van het estuarium is dezelfde trend te zien als in de bodem. Van Zoest et al. (1990) verklaren de afnemende concentraties bij toenemend zoutgehalte door menging van marien en fluviatiel slib.
- In de reguliere monsterprogramma's van Rijkswaterstaat (WAKWAL, WORSRO) en van het Vlaamse IHE worden totaalconcentraties in de waterkolom gemeten. Vooral gegevens gemeten bij Schaar van Ouden Doel zijn beschikbaar. De door het model berekende totaalconcentraties van PAK's en PCB's mogen niet direct vergeleken worden met gemeten totaalconcentraties, omdat de zwevendstofconcentratie van grote invloed is op de totaalconcentratie; in het model is de zwevendstofconcentratie constant in de tijd per segment, terwijl de gemeten totaalconcentraties onder invloed staan van sterk wisselende zwevendstofconcentraties. Omdat de zwevendstofconcentratie in het model een gemiddelde is van de veldconcentratie kan de orde van grootte van veld- en modelconcentraties wel vergeleken worden.
Voor de PAK's en de PCB's is de dynamiek in de tijd in sterke mate gecorreleerd aan de zwevendstofconcentratie. Deze laat op zijn beurt een seizoensverloop zien (van Eck et al., 1991). Met name in het eerste kwartaal zijn de concentraties hoger dan in de rest van het jaar. De totaalconcentratie van Fla laat een sterker seizoensverloop zien dan BaP en de PCB's. Terwijl voor de laatstgenoemde stoffen deling van de totaalconcentratie door de zwevendstofconcentratie vrij constante waarden oplevert is dit voor Fla niet het geval. Een verklaring is dat de op Fla werkende verwijderingsprocessen een seizoensafhankelijkheid hebben.

Totaalconcentraties van γ -HCH moeten anders beoordeeld worden. Deze stof komt voor bijna 100 % voor in de waterfase. Gemeten totaalconcentraties zijn dan ook gelijk aan opgeloste concentraties. De metingen laten een seizoenspatroon zien dat verklaard kan worden uit het seizoensafhankelijk gebruik in de landbouw. In sectie 5.8.4 werd al beschreven dat deze seizoensafhankelijkheid in de modelrand is ingebracht.

Uit de veldgegevens zijn karakteristieken afgeleid die door het model gereproduceerd dienen te worden. In de figuren met calibratieresultaten (6.22 t/m 6.26) zijn de te reproduceren meetgegevens grafisch weergegeven voor vier compartimenten (segment 1 t/m 4, 5 t/m 8, 9 t/m 12 en 13 en 14).

- De berekende bodemconcentratie moet vallen binnen de range van de veldgegevens. Bij de presentatie van de modelresultaten wordt een vergelijking gemaakt met de gemiddelde gemeten concentratie plus of min 1 en 2 keer de standaardafwijking. Aangezien uit de metingen geen conclusies waren te trekken over de trend in de tijd is het daarbij toegestaan om al dan niet een berekende trend in de tijd te zien. Als er in geslaagd wordt met het model de ranges in alle compartimenten te reproduceren wordt ook de concentratie-afname in de bodem langs het estuarium goed beschreven.
- De orde van grootte, maar vooral de seizoensdynamiek van de particulier gehalten in de waterkolom moet gereproduceerd worden.
- De orde van grootte van de totaalconcentratie in de waterkolom moet gereproduceerd worden, waarbij het irrelevant is hoe de dynamiek wordt gereproduceerd.

6.5.3 Beschrijving calibratie

Om een indruk te krijgen van de afzonderlijke bijdragen aan het modelresultaat van de fluxen door transport in de waterkolom, slib-uitwisseling tussen bodem en water en processen zijn modelruns gedraaid met:

- alleen transport en partitie in de waterkolom,
- transport plus bodem-water-uitwisseling, en
- transport, bodem-water-uitwisseling en processen.

6.5.3.1 Uitkomsten transport-run

Het model kent drie fracties. De particulaire fractie wordt getransporteerd via het slibveld, de DOC-gebonden en de vrij-opgeloste fractie worden getransporteerd met het water. De verdeling over de fracties wordt bepaald door de lokale POC- en de DOC-concentratie en door de procesparameters Koc en de Xdoc. Bij de in de tabellen opgegeven waarden treedt fractionering op zoals weergegeven in Figuur 6.27. Met name BaP en de PCB's hebben een grote fractie geadsorbeerd aan POC. Vooral deze stoffen, maar ook, zij het in mindere mate, Fla worden getransporteerd via het slibveld. γ -HCH komt voor meer dan 99 % vrij opgelost voor.

De transportberekening geeft een redelijke beschrijving van het gedrag van PCB153 en γ -HCH in de waterkolom. Aangezien met de bodem geen uitwisseling plaatsvindt kunnen over de berekende bodemconcentraties geen conclusies worden getrokken. De PAK's hebben te hoge particulier gehalten en totaalconcentraties in met name compartiment 2, waarvoor de meeste metingen aanwezig zijn. Voor PCB52 worden veel te hoge waarden berekend.

6.5.3.2 Invloed bodem-water-uitwisseling

Er zijn twee belangrijke verschillen tussen de resultaten van de berekening met alleen transport in de waterkolom en de berekening met bovendien bodem-wateruitwisseling:

- De slib-uitwisseling tussen bodem en water heeft een nivellerende invloed op de seizoensdynamiek, en
- door de bodem-water-uitwisseling veranderen de bodemgehalten; ze gaan lijken op de particuliere gehalten in de waterkolom.

De bodem-water-uitwisseling heeft geen enkele invloed op het gedrag van γ -HCH in de waterkolom. De bodemgehalten van γ -HCH worden binnen de ranges berekend die in de bodem gemeten zijn.

De seizoensdynamiek van de overige stoffen wordt getemperd. Met name in compartiment drie en vier is dit niet in overeenstemming met de metingen. Voor compartiment 2 (waarvoor de meeste metingen beschikbaar zijn), is de seizoensdynamiek beter in overeenstemming met de metingen dan in de berekening met alleen transport. Voor de PCB's en BaP worden veel te hoge particulier gehalten in de bodem berekend in de meeste compartimenten, ook bij een minder intensieve uitwisseling van slib tussen bodem en waterkolom (verblijftijd in de bodem van 1 jaar). De particulier gehalten en totaalconcentraties in de waterkolom zijn net als in de transportberekening veel te hoog voor PCB52 en de PAK's. Geconcludeerd wordt dat de verwijderingsprocessen (vervluchtiging, afbraak) een rol moeten spelen.

6.5.3.3 Calibratie verwijderingsprocessen

De berekeningen met uitsluitend transport en bodem-water-uitwisseling tonen aan dat verwijderingsprocessen een belangrijke rol moeten spelen in de stofbalans. Dit geldt met name voor de PCB's en BaP en in mindere mate voor Fla. Er is een berekening uitgevoerd met transport, bodem-water-uitwisseling en processen, waarbij de procescoëfficiënten de voorkeurswaarde (Tabel 5.13) hebben.

Figuur 6.22 toont de berekende en gemeten concentraties van γ -HCH in waterkolom en waterbodem weer in vier compartimenten. De modellering van γ -HCH biedt een goede beschrijving van de veldkarakteristieken, zij het dat de gehalten aan slib in de waterkolom te hoog worden berekend in de compartimenten 3 en 4; er zijn echter maar enkele meetgegevens beschikbaar. Juist omdat niet veel meetgegevens beschikbaar zijn kunnen de veldkarakteristieken met verschillende afbraaksnelheden voldoende beschreven worden. Een lagere afbraak wordt gecompenseerd door een grotere uitstroming naar de Noordzee. Opmerkelijk is dat de metingen zich goed laten verklaren bij een zeer hoge bodemafbraak. Een verklaring hiervoor ligt in het belang van de diffuse belasting vanuit de atmosfeer.

Bij de gehanteerde afbraak stroomt meer dan 60 % van het geloosde γ -HCH uit in de Noordzee.

De berekende en gemeten Fla-concentraties zijn voor de vier compartimenten weergegeven in Figuur 6.23. De modellering van Fla levert een redelijke reproductie op van de veldkarakteristieken, zij het dat de totaalconcentratie bij Schaar van Ouden Doel wordt overschat. In de berekening wordt Fla, dat door lozingen in het estuarium komt, voor een klein deel met de onttrekking van slib (Saeftinge) verwijderd, een significant deel vervluchtigd en de helft stroomt uit in de Noordzee.

De totaalconcentratie van BaP zijn door de processen volgens de voorkeurswaarden niet ver genoeg verlaagd; het particulier gehalte in de waterkolom en ook in de waterbodem zijn nog te hoog. Nu is bij de keuze van de voorkeurswaarden de fotolyse van PAK's als onbelangrijk beschouwd. In de literatuur zijn voldoende aanwijzingen voor een sterke fotolyse van BaP (Zwolsman, 1994c). De constante genoemd door Zwolsman (1994c) is overgenomen en gecorrigeerd voor de fractie opgelost. Fotolyse werkt immers op de opgeloste fractie en bij de vertaling naar een overall-afbraak moet rekening worden gehouden met de fractie opgelost. De verhoging van de Koc verlaagt de fractie opgelost en leidt tot een betere overeenstemming met de waarde van Zwolsman. Bovendien heeft de verhoging van de Koc tot gevolg dat de particulier gehalten niet zo sterk door afbraak beïnvloed worden als de totaal-concentratie. In Figuur 6.24 is te zien dat de metingen van BaP goed worden gereproduceerd.

PCB52 blijkt bij hantering van de voorkeurswaarden voor het grootste deel te vervluchtigen. De karakteristieken van de veldgegevens worden goed gereproduceerd. Alleen de dynamiek van gemeten slibgehalten in de waterkolom in compartiment 4 is veel groter dan berekend. De constant gekozen randvoorwaarde is hier debet aan. Ondanks de goede reproductie van de veldkarakteristieken, zijn toch berekeningen uitgevoerd met andere coëfficiëntwaarden (Tabel 6.5). De vervluchtiging is namelijk zo sterk dat PCB52 wordt geïmporteerd vanuit de Noordzee. Getest is of deze import bij een andere parametersetting te voorkomen is. Daartoe is de Koc verhoogd, zodat de fractie POC- en DOC-gebonden PCB52 verhoogd en de fractie zuiver opgelost verlaagd wordt. Bovendien is de Henry-coëfficiënt voor vervluchtiging verlaagd. Ook bij deze coëfficiënt-waarden treedt import op uit de Noordzee. In Figuur 6.25 zijn de modelresultaten voor PCB52 in vergelijking met de metingen weergegeven.

Met de voorkeurswaarden uit Tabel 5.13 blijft het particulier bodemgehalte van PCB153 met name in de compartimenten 2 en 3 veel te hoog. Door de Koc verder te verlagen (zie Tabel 6.5) is de bodemconcentratie teruggebracht. Figuur 6.26 geeft de resultaten voor PCB153 in waterkolom en waterbodem weer in vier compartimenten. De verlaging is niet voldoende om de bodemgehalten in compartiment 3 binnen het meetbereik te krijgen. Een verdere verlaging van de Koc is niet acceptabel omdat aangenomen moet worden dat de Koc van de zwaardere PCB's hoger is dan die van de lichtere. Ook de afbraak in de bodem biedt geen uitkomst. In de literatuur wordt een halfwaardetijd van 10 jaar genoemd voor anaërobe afbraak in de bodem. Deze snelheid is niet voldoende om de oplading van de bodem te compenseren. Het fenomeen van geringe oplading van de bodem met PCB153 is niet goed te begrijpen, temeer omdat PCB153 de enige stof is waarvoor grote verschillen tussen de kwaliteit van slib in bodem en water wordt gemeten.

Tabel 6.5: Calibratiewaarden voor procesparameters modellering OMIVE; de coëfficiënten die dikgedrukt zijn, zijn veranderd ten opzichte van de voorkeurswaarde; in het klein en eventueel tussen haakjes zijn de voorkeurswaarden weergegeven.

Procesparameter	BaP	Fla	PCB52	PCB153	γ -HCH
He vervluchtiging [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	0.045	0.586	23.2 (33)	11	0.18
k-afbraak waterkolom [dag^{-1}]	.0175 (.002)	0.001	-	-	.0046 (.0023)
k-afbraak waterbodem [dag^{-1}]	-	-	$1.3 \cdot 10^{-5}$	.00019	0.02
Kpoc[log(l/kg)] (Pieters, 1994)	6.5 (5.92)	5.25	5.6 (5.28)	5.8 (6.29)	3.48
xDOC [-] (Kdoc/Kpoc)	0.2	0.2	0.17	0.17	0.6

6.5.4 Conclusies

Het model laat zien dat het gedrag van γ -HCH en PCB153 in de waterkolom goed is te beschrijven met alleen transport. Voor γ -HCH is dit transport met het water en voor PCB153 met het slibveld. Op het moment dat de bodem-water-uitwisseling gemodelleerd wordt consistent met het gegeven dat verontreinigingen in de bodem worden aangetroffen, blijkt voor PCB153 verwijdering door vervluchtiging aangenomen te moeten worden. Om tot een goede model-beschrijving te komen moet ook de Koc worden verlaagd, zodat de particulier gehalten lager worden en de verwijdering door vervluchtiging groter. Het lage gemeten particulier gehalte in de bodem van compartiment 3 kan niet verklaard worden.

Voor γ -HCH zijn met name in de compartimenten 3 en 4 te weinig gegevens beschikbaar om uitspraken te doen over de verwijdering (biodegradatie) in de waterkolom.

Met alleen transport is het gedrag van PCB52 en de PAK's niet goed te beschrijven. Vervluchtiging van Fla levert betere modelresultaten op; de totaalconcentratie in de waterkolom bij Schaar van Ouden Doel wordt nog steeds overschat.

Voor PCB52 en BaP zijn de aanwijzingen voor verwijderingsprocessen het sterkst. Uitgaande van alleen transport aangevuld met bodemwater-uitwisseling worden veel te hoge waarden in zowel bodem als waterkolom berekend in de compartimenten 2 en 3. Vervluchtiging van PCB52 en fotolyse van BaP met coëfficiënten uit de literatuur dragen bij aan een goede beschrijving van de gemeten veldkarakteristieken.

PCB52 is wat betreft orde van grootte goed gemodelleerd aan de zoute kant van het estuarium. Alleen de dynamiek in de metingen is groter. De constante modelrand bij Vlissingen zou moeten worden vervangen door een tijdserie, zij het dat de gegevens om deze tijdserie op te baseren te gering zijn.

In Tabel 6.6 zijn de balanst termen weergegeven per stof voor het hele modelgebied voor de hele gemodelleerde periode van 5 jaar. Opgemerkt dient te worden dat de balansen een grote mate van onzekerheid hebben. De afbraak van γ -HCH was op grond van de schaarse gegevens niet goed te modelleren. Het gedrag van PCB153 kon ook goed beschreven worden met alleen transport, zij het dat het verwaarlozen van bodemwater-uitwisseling niet consistent is met het feit dat PCB153 in de bodem wordt aangetroffen.

Geconcludeerd kan worden dat de retentie van de PCB52 in het estuarium vrijwel 100 % is, de retentie van PCB153 ligt tussen de 40 % (met alleen permanente verwijdering van slib en geen goede verklaring voor de aanwezigheid van PCB153 in de waterbodem) en 100 % (met naast slibretentie ook verwijdering in de waterkolom), voor BaP 75 %, en voor Fla rond de 50 % en voor γ -HCH minder dan 40 %.

Tabel 6.6: Balanstermen OMIVE

balansterm	BaP kg/5yr	Fla kg/5yr	γ -HCH kg/5yr	PCB52 kg/5yr	PCB153 kg/5yr
berging	-19	-87	17	0	1
afbraak	-897	-282	-232	0	0
diffusie	130	212	-169	2	4
bodemwater	-362	-1307	-59	-3	0
vervluchtiging	-7	-2570	-251	-78	-81
belasting	2724	11341	1935	90	133
slibonttrekking	-950	-2216	-10	-16	-34
uitstroming	-620	-5092	-1231	7	-22
retentie	77	55	36	108	83

6.6 Calibratie: fosforhuishouding

6.6.1 Inleiding en werkwijze

De calibratie van het model dat de fosforhuishouding beschrijft is stapsgewijs uitgevoerd. Daarbij is gebruik gemaakt van de meetgegevens die verzameld zijn tijdens de 8 vaartochten die in het kader van het project SAWES hebben plaatsgehad in 1987-1988.

De calibratie-procedure is als volgt verlopen:

- de calibratie van het evenwichtssysteem dat de adsorptie van fosfaat en de neerslag van calcium-fosfaat beschrijft;
- de calibratie van de verminderde beschikbaarheid van ijzeradsorbens in een Fe^{3+} -milieu;
- de controle op de juistheid van het model door opeenvolgende modelruns met een stapsgewijze uitbreiding van de modelformuleringen:
 - 1 een run met alleen transport
 - 2 toevoeging van het evenwichtssysteem
 - 3 toevoeging van de verminderde beschikbaarheid van ijzeradsorbens in een Fe^{3+} -milieu
 - 4 toevoeging van algenmodel
 - 5 toevoeging van bodem-water-uitwisseling voor de geadsorbeerde fractie

6.6.2 Calibratie van het evenwichtssysteem

Voor de stoichiometrische coëfficiënt van OH^- in het ijzerfosfaat is de waarde 1.5 gekozen, identiek aan de gebruikte waarde in JSBACH. De enthalpie van het particuliere ijzerfosfaat is zo ingesteld dat de adsorptie onafhankelijk van de temperatuur is. Voor de adsorptiecapaciteit van slib is in eerste instantie, net als bij de modellering van metalen een constante waarde gekozen; deze bedraagt 0.1 eq/m^3 .

Resteren de Gibbsenergieën (evenwichtsconstanten) van calcium- en ijzerfosfaat. Deze zijn vastgesteld door autocalibratie met CHARON via de methode beschreven in Ouboter en de Rooij (1990). Daarbij zijn alle SAWES metingen gebruikt, behalve die bij lage zuurstof- en nitraatconcentraties.

De vervolgens met de systeemdefinitie van Bijlage L berekende modelresultaten zijn weergegeven in de Figuren 6.28 en 6.29. Figuur 6.28 laat ter illustratie voor de 91 monsters uit de acht SAWES-vaartochten de berekende speciatie van orthofosfaat en particulier fosfaat zien. De resultaten voor de acht vaartochten staan achter elkaar; telkens is een opeenvolging te zien van Rupelmonde met hoge tot Vlissingen met lage concentraties. De getrokken lijn is de gemeten orthofosfaatconcentratie. Deze kan vergeleken worden met de berekende orthofosfaatconcentratie. In de vier tochten (1, 2, 7 en 8) in het winterhalfjaar zijn kleine afwijkingen te zien tussen berekende en gemeten orthofosfaatconcentraties. De berekende orthofosfaatconcentraties zijn daarbij hoger dan de gemeten concentraties. In de vier tochten (3, 4, 5 en 6) in het zomerhalfjaar zijn de afwijkingen groter; de concentratie orthofosfaat wordt daarbij te laag berekend.

Figuur 6.29 toont de relatie tussen de (gemeten) pH, de berekende speciatie (mol/m^3) en de berekende K_d (m^3/kg). Duidelijk is te zien dat desorptie optreedt bij stijgende pH in het lage pH-bereik (FeP neemt af, HPO_4^{2-} en H_2PO_4^- nemen toe) en dat bij verdere pH-verhoging de K_d stijgt als gevolg van precipitatie van calciumfosfaat (CaP neemt toe).

Het gemeten bereik van de K_d bij lage pH's wordt niet gereproduceerd. Terwijl K_d 's van $40 \text{ m}^3/\text{kg}$ gemeten zijn, worden waarden van $20 \text{ m}^3/\text{kg}$ berekend. De hoge K_d 's bij lage pH worden typisch gemeten in wintertochten. Een verklaring voor dit fenomeen is dat het zwevend materiaal in de wintertochten meer fosfaatadsorbens (ijzerhydroxyde) bevat. Dit aspect kon echter in de autocalibratie niet worden meegenomen omdat de hoeveelheid adsorbens niet is gemeten.

6.6.3 IJzerprecipitatie op de redoxovergang

Naar aanleiding van de calibratie van het evenwichtssysteem, is een procesformulering afgeleid waarbij wordt aangenomen dat de hoeveelheid fosfaatadsorbens vermindert als de berekende zuurstof en nitraat concentraties onder een bepaalde drempel komen (paragraaf 5.9.2.3).

De zuurstof- en nitraatdrempel zijn theoretisch gezien gelijk aan 0, maar omdat de berekende concentratie het gemiddelde is voor de hele waterkolom, moet de drempel een kleine waarde hebben. In de uitgevoerde berekeningen is voor de nitraatdrempel 1.6 gN/m³ en voor de zuurstof drempel 3 g/m³ gekozen. De reductie van de hoeveelheid adsorbens onder de genoemde drempels (parameter Fefac) is vastgesteld op 0.66 door middel van autocalibratie in CHARON.

Om het effect van de inbouw van de afhankelijkheid van de hoeveelheid fosfaatadsorbens aan de redoxomstandigheden te illustreren, zijn in Figuur 6.30 de orthofosfaatconcentratie in de 8 vaartochten met en zonder de zuurstof- en nitraatafhankelijke hoeveelheid adsorbens gegeven. De figuur is ontleend aan de resultaten van de autocalibratie. Figuur 6.30 laat zien dat de modellering van orthofosfaat in de zomer verbetert met een redoxafhankelijkheid van de hoeveelheid fosfaatadsorbens.

6.6.4 Resultaten van de calibratie

De uiteindelijke instelling van de modelparameters is gegeven in Tabel 6.7.

Tabel 6.7: Parameters in het model voor fosfor

Parameter	Waarde
stoichiometrische constante van OH- in ijzerfosfaat	1.5
Gibbs-parameters	zie Bijlage L
adsorptiecapaciteit slib voor fosfaat, in Fe ³⁺ -milieu	0.1 eq/m ³
drempelwaarden voor zuurstof en nitraat voor waaronder we een Fe ²⁺ -milieu veronderstellen	1.6 gN/m ³ 3.0 gO ₂ /m ³
reductie factor voor adsorptiecapaciteit slib voor fosfaat in Fe ²⁺ -milieu, t.o.v. Fe ³⁺ -milieu	0.66

Met deze instellingen van de parameters zijn testruns uitgevoerd om de juistheid van het model na te gaan. Daaruit volgen als conclusies:

- Het ontwikkelde fosformodel zoals gebruikt in de laatste (vijfde) run beschrijft het gedrag van fosfor in het Schelde-estuarium in voldoende mate.
- Het basismodel zoals gebruikt in de tweede run met opgeloste orthofosfaatspecies, particulier ijzer- en calciumfosfaat en het transport van ijzerfosfaat zoals slib, berekent de pH-afhankelijke verdeling tussen particulier fosfaat en de opgeloste orthofosfaatspecies en de totaalfosfaatconcentratie globaal al goed. De afwijkingen in de zomer bij de zuurstofloze omstandigheden in het gebied tussen Rupelmonde en Antwerpen kunnen goed verklaard worden door daaraan de afhankelijkheid van de hoeveelheid fosfaatadsorbens van de zuurstof- en nitraatconcentratie toe te voegen (run 3). Een verbetering van het model kan nog gerealiseerd worden door de aanvoer van fosfaatadsorbens (ijzerhydroxyde) variabel te maken en de vermindering van de hoeveelheid adsorbens als functie van de nitraatconcentratie niet abrupt maar geleidelijk te laten verlopen. Meetgegevens om dit nu al te doen zijn er echter niet.
- De opname van P door algen en aan algen gerelateerd detritus (run 4) heeft geen invloed op het modelresultaat. De invloed van algen ligt in de verhoging van de pH en daarmee in de berekening van de hoge particulaire fosfaatgehalten die bij hoge pH ontstaan door de neerslag van calciumfosfaat.
- De toevoeging van de bodemwateruitwisseling aan het model via de uitwisseling van slib tussen bodem en water, is met name een goede modelaanvulling vanwege de bodemnalevering van fosfaat in een belastingscenario. De huidige formulering verklaart echter niet de hoge gemeten bodemgehalten in het zoetste deel van het estuarium. Een hogere netto opslag van fosfor in de bodem zou ook een betere beschrijving van totaalfosfaat in de waterkolom in dit deel van het estuarium kunnen opleveren. Een reden voor de berekende lage bodemgehalten ligt in de intensieve bodemwateruitwisseling. Mogelijk zijn de zandgolven die de oorzaak zijn van deze intensieve uitwisseling in dit deel van het estuarium niet aanwezig.

Voor run 5, waarin alle relevant geachte processen zijn opgenomen met de eerder afgeleide instelling van de modelparameters zijn de berekeningsresultaten voor 1987 gegeven in Figuur 6.31. Deze figuur toont de berekende totaalfosfaatconcentraties met (stippellijn) en zonder (getrokken lijn) bodemwateruitwisseling. De resultaten zijn zonder meer bevredigend te noemen.

Figuur 6.32 toont het berekende en gemeten fosforgehalte van de bodem over de lengte-as van het estuarium. De gemeten gehalten zijn ontleend aan Van Eck (1994). In de figuur is naast het berekende gehalte waarbij alleen het particulaire ijzerfosfaat uitwisselt ook het berekende fosforgehalte weergegeven waarbij tevens het particulaire calciumfosfaat uitwisselt. Figuur 6.32 laat zien dat het gemeten gehalte van segment 9 en stroomafwaarts daarvan goed wordt gereproduceerd. Het gemeten hoge gehalte in segment 12 wordt veroorzaakt door de vroegere gipsstortingen in dit gebied en worden door het model niet gereproduceerd omdat deze gipsstortingen niet in het model zijn opgenomen. Het berekende gehalte waarbij alleen ijzerfosfaat uitwisselt komt wat beter overeen met het gemeten gehalte dan het berekende gehalte waarbij ook het calciumfosfaat uitwisselt. In het zoete deel van het estuarium (tot en met segment 8) worden echter aanzienlijk hogere bodemgehalten gemeten dan berekend.

6.7 Controleberekeningen voor 1991

6.7.1 Inleiding

Met het model waarvan de calibratie in de voorafgaande paragrafen is beschreven zijn aanvullende controleberekeningen uitgevoerd. Voor het zuurstof/metalen-model is een berekening uitgevoerd voor 1991 (hydrologie, belastingen, overige randvoorwaarden). De initialisatie van deze berekening is tot stand gebracht door een berekening tien keer opnieuw te starten, telkens met de eindresultaten van de vorige run als beginvoorwaarde. Dit is gedaan om de invloed van een eventuele bodeminitialisatie die niet in evenwicht is met de belastingen weg te werken. Voor de organische microverontreinigingen is in aansluiting op de calibratieperiode een periode van 4 jaar doorgerekend (1989 - 1992). Voor de berekening van het laatste jaar waren geen gegevens beschikbaar voor belastingen op de Zeeschelde. De laatste gegevens van 1991 zijn voor heel 1992 overgenomen. De resultaten zijn gepresenteerd in de figuren die zijn geïntroduceerd bij de beschrijving van de calibratie om het totaal aantal figuren te beperken.

Voor de 5 aan het model toegevoegde pesticiden is geen calibratie uitgevoerd. Er zijn alleen belastingsgegevens beschikbaar voor 1991 en 1992. De belasting in 1991 is overgenomen voor de jaren 1984 tot en met 1990 om het model van beginvoorwaarden te voorzien.

6.7.2 Resultaten

De resultaten van de controleberekening zijn opnieuw gepresenteerd door middel van langsprofielen van het concentratieverloop op verschillende tijdstippen in het jaar. We bespreken kort de resultaten per parameter.

chloride (Figuur 6.33)

Meetgegevens en modelresultaten zijn in overeenstemming met elkaar in het estuarium-gedeelte, maar vertonen kleine verschillen in de kustzone. Het model voorspelt daar een lager zoutgehalte, hetgeen te interpreteren is als een sterkere beïnvloeding door de Westerschelde. Dit is te verklaren doordat de debieten in de kustzone zijn berekend op grond van langjarig gemiddelde zoutgehalten (Bijlage E) terwijl de zoutgehalten in dit specifieke jaar klaarblijkelijk anders zijn.

ammonium (Figuur 6.34)

Meetgegevens en modelresultaten vertonen een goede overeenstemming, zij het dat de ruimtelijke gradiënt door het model onderschat wordt.

nitraat (Figuur 6.35)

Meetgegevens en modelresultaten zijn in overeenstemming met elkaar. Merk op dat de in het model wat te sterke beïnvloeding van de kustzone door het estuarium (zie "chloride") ook hier waarneembaar is.

opgelost fosfaat (Figuur 6.36)

Meetgegevens en modelresultaten zijn in overeenstemming met elkaar. Merk op dat meetgegevens uit het bovenstroomse deel van het estuarium ontbreken.

totaal fosfaat (Figuur 6.37)

Meetgegevens en modelresultaten zijn in overeenstemming met elkaar. Merk op dat meetgegevens uit het bovenstroomse deel van het estuarium en uit de kustzone ontbreken.

opgelost silicaat (Figuur 6.38)

De berekende gehalten zijn vooral in augustus wat te hoog. Aangezien dit hoogstens een effect heeft op de berekende verdeling van fytoplankton over diatomeeën en niet-diatomeeën, waarin we niet primair geïnteresseerd zijn, is dit geen ernstig probleem.

chlorofyl-a (Figuur 6.39)

De metingen uit mei laten geen duidelijk longitudinaal verloop zien. Het model reproduceert in dit geval ongeveer het gemiddelde van de waarnemingen. In oktober zijn zowel de gemeten als de berekende gehalten laag.

zuurstof (Figuur 6.40)

Meetgegevens en modelresultaten zijn in redelijke mate in overeenstemming met elkaar, zij het dat in het bovenstroomse deel het model de zuurstofconcentratie enigszins onderschat.

zuurgraad (Figuur 6.41)

Meetgegevens en modelresultaten zijn in redelijke mate in overeenstemming met elkaar.

opgelost cadmium (Figuur 6.42)

De gradiënten van opgelost cadmium worden correct door het model voorspeld. Het voorspelde niveau is in februari echter aan de hoge kant. In augustus is de overeenkomst beter. Merk op dat meetgegevens uit het bovenstroomse deel van het estuarium en uit de kustzone ontbreken.

opgelost koper (Figuur 6.43)

Meetgegevens en modelresultaten zijn in overeenstemming met elkaar. Merk op dat meetgegevens uit het bovenstroomse deel van het estuarium en uit de kustzone ontbreken.

opgelost zink (Figuur 6.44)

Meetgegevens en modelresultaten zijn in overeenstemming met elkaar. Merk op dat meetgegevens uit het bovenstroomse deel van het estuarium en uit de kustzone ontbreken.

opgelost chroom (Figuur 6.45)

Hoewel de hoeveelheid meetgegevens klein is, lijkt het model over het algemeen de juiste orde van grootte te reproduceren. De voorspelde gradiënten zijn in de metingen nauwelijks terug te vinden.

 γ -HCH (Figuur 6.22)

Er zijn slechts weinig gegevens beschikbaar. γ -HCH is overgeheveld naar het monitoring-programma voor slib. De gehalten aan slib zijn erg laag. De beperkte meetgegevens worden wat betreft orde van grootte goed benaderd. Er lijkt een afnemende trend in de concentraties aanwezig te zijn. Deze wordt met name veroorzaakt door de reeks mooie zomers.

Fluorantheen en Benzo-a-Pyreen (Figuur 6.23 en 6.24)

Voor de controleperiode zijn met name metingen beschikbaar van de gehalten aan slib. Deze worden heel goed door het model berekend. Een vreemd fenomeen in de metingen is dat de gehalten in compartiment 4 (Vlissingen) hoger zijn dan in compartiment 3. Binnen het model-concept is een dergelijk fenomeen alleen te verklaren door een belasting in de monding van het estuarium (eventueel in de vorm van resuspensie).

PCB52 en PCB153 (Figuur 6.25 en 6.26)

Met name PCB52 wordt op een goede manier beschreven met het gecalibreerde model. Over het algemeen is er minder fluctuatie in de metingen van gehalten aan slib na 1988. Waar voor de periode 1984 - 1988 de fluctuatie in de metingen niet goed berekend werd, gebeurt dit voor de periode na 1989 wel. PCB13 wordt te laag berekend met name in het zoutere deel van het estuarium. Weliswaar gold dit in de calibratieperiode eveneens, maar was dit slechts te zien in weinig metingen. Na 1989 zijn meer metingen beschikbaar die dit beeld bevestigen. Een aanvullende parameteranalyse zou kunnen uitwijzen of dit fenomeen te reproduceren is door verandering van procescoëfficiënten, of dat een bron in het zoute deel gemist wordt.

Overige pesticiden (Figuur 6.46 t/m 6.50)

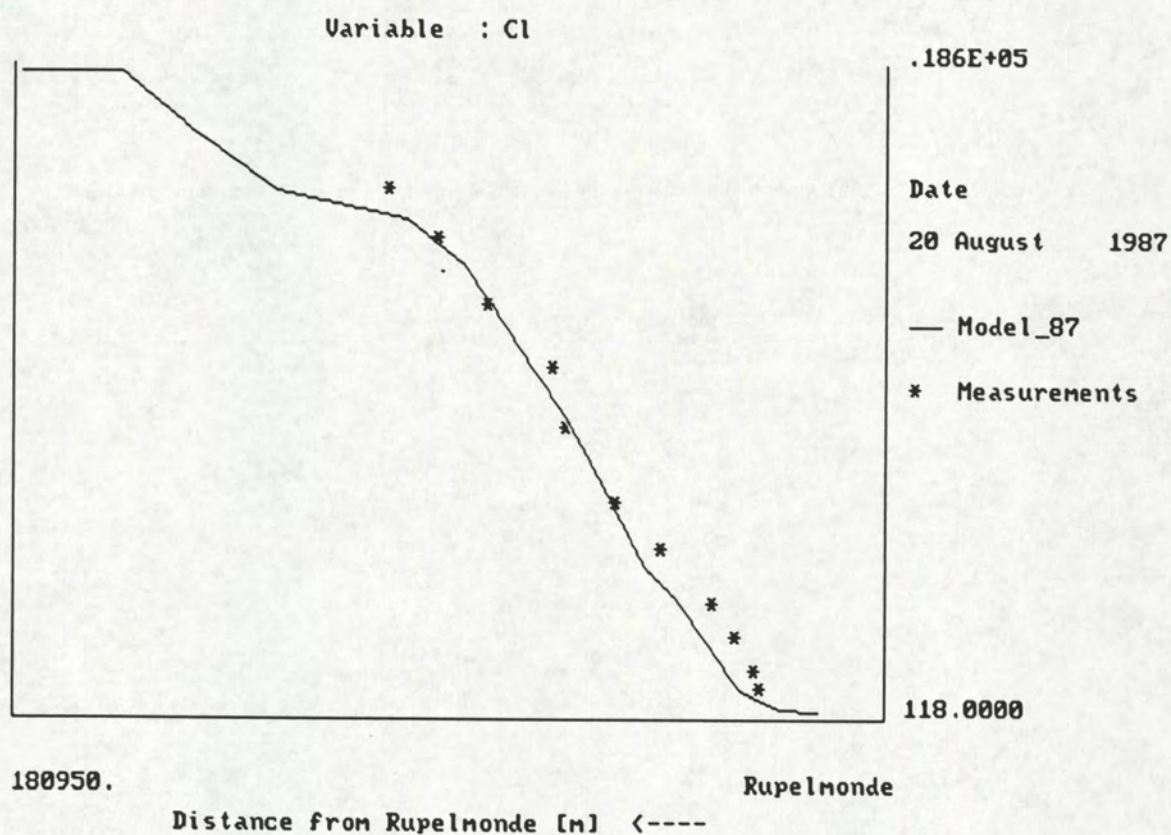
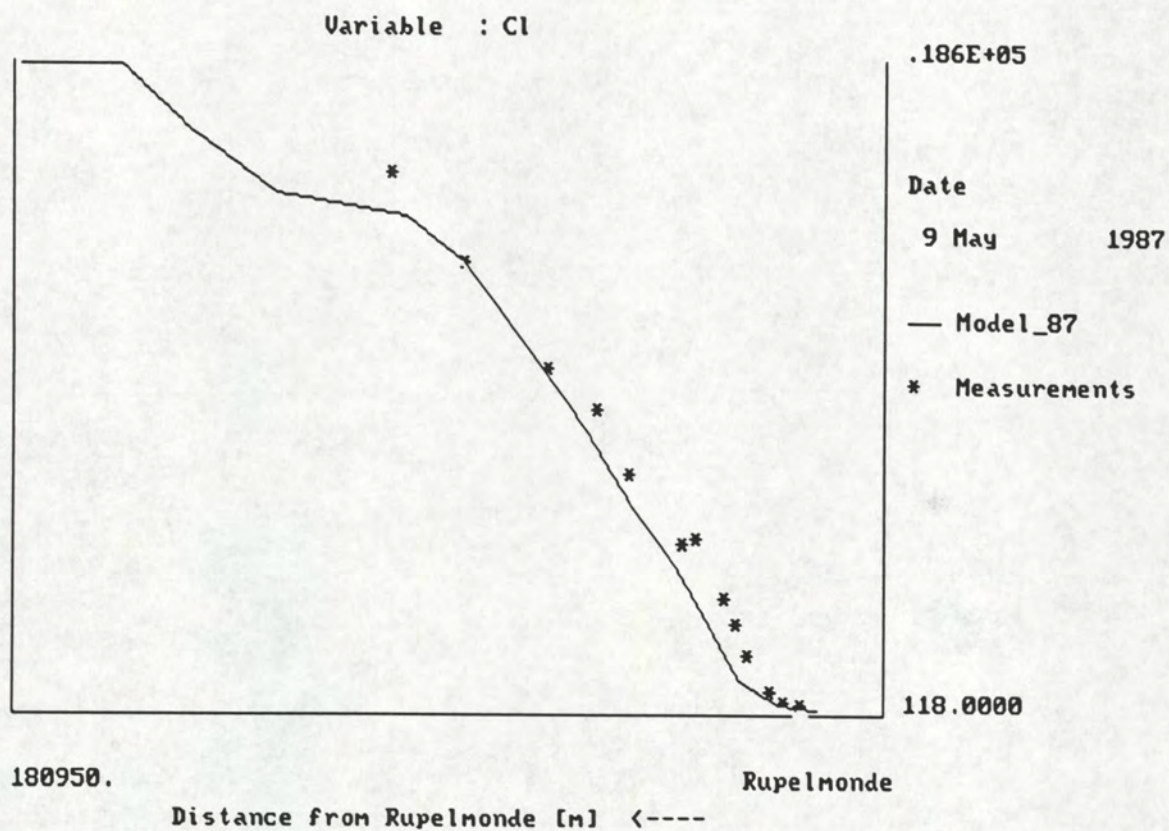
Voor de pesticiden atrazine, simazine, diuron, mefinvos en dichloorvos worden in de figuren telkens twee berekeningen gepresenteerd. De hoogste concentraties zijn het resultaat van een conservatieve berekening (alleen transport, geen processen), bij de lagere concentraties zijn processen werkzaam volgens de inzichten op basis van literatuur (sectie 5.8).

Voor atrazine en mefinvos is er consistentie tussen de belastingen, transporten, processen en de enkele meetgegevens in het estuarium, zij het dat bij werking van de processen de concentraties onderschat worden. Deze onderschatting is voor diuron en mefinvos duidelijker en heeft zich bovendien uitgebreid tot een onderschatting bij conservatief gedrag. Voor dichloorvos is er een duidelijke inconsistentie tussen de beschikbare gegevens. De gemeten concentraties zijn een factor 50 tot 100 hoger dan verwacht mag worden op grond van de belastingen; dit geldt ook bij conservatief gedrag. Of de concentratiemetingen in het systeem zelf zijn fout, of de belastingen zijn veel hoger dan verondersteld. Een onzekere bron is de input door atmosferische depositie.

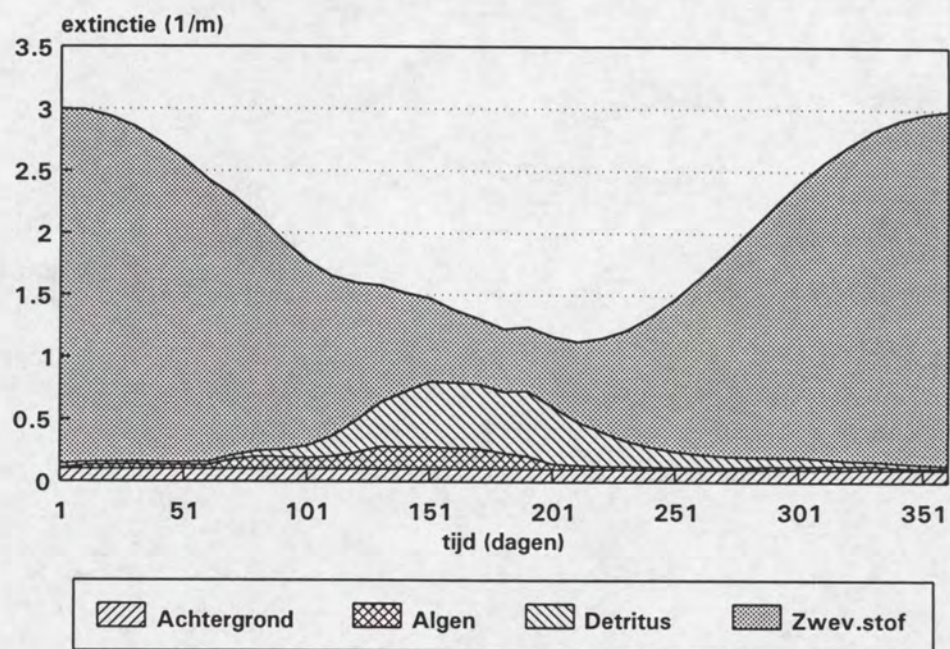
6.7.3 Conclusies

Uit de gepresenteerde resultaten trekken we de volgende conclusies:

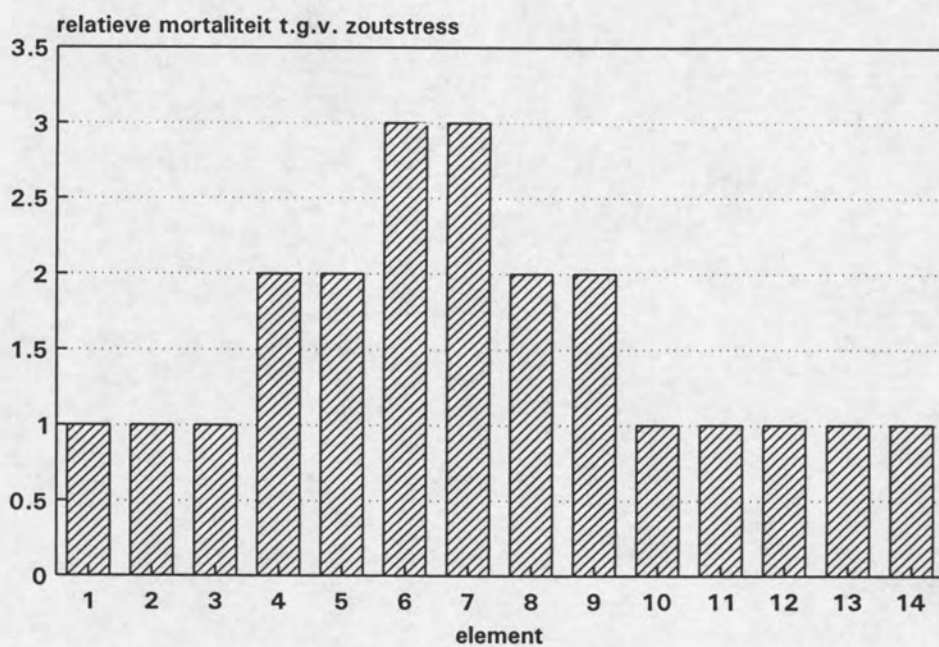
- in het algemeen is de overeenkomst tussen de berekende en de gemeten gehalten bevredigend: de voorspelde concentratieniveaus en langsgradiënten komen in hoge mate overeen met de metingen;
- de overeenkomst tussen het model en de werkelijkheid is niet zo goed als in 1987, waarvoor twee belangrijke redenen zijn aan te geven:
 - de calibratie van bepaalde submodellen heeft direct plaatsgevonden met meetgegevens voor 1987, waardoor voor dat jaar een optimaal resultaat in de lijn der verwachting ligt;
 - de beschikbare meetgegevens voor 1991 bevatten minder monsters uit het bovenstroomse deel van het model waar de gradiënten het sterkst zijn, waardoor een enkel meetpunt vaak de "goodness of fit" bepaalt.



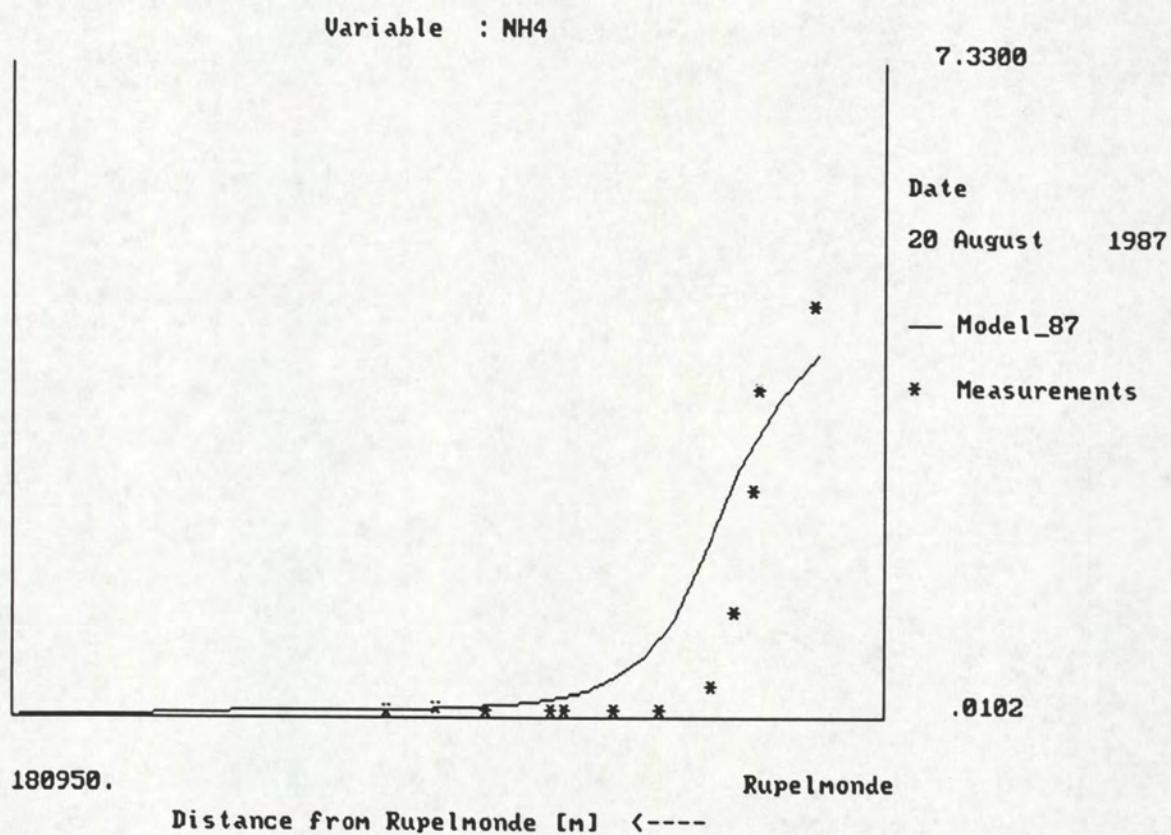
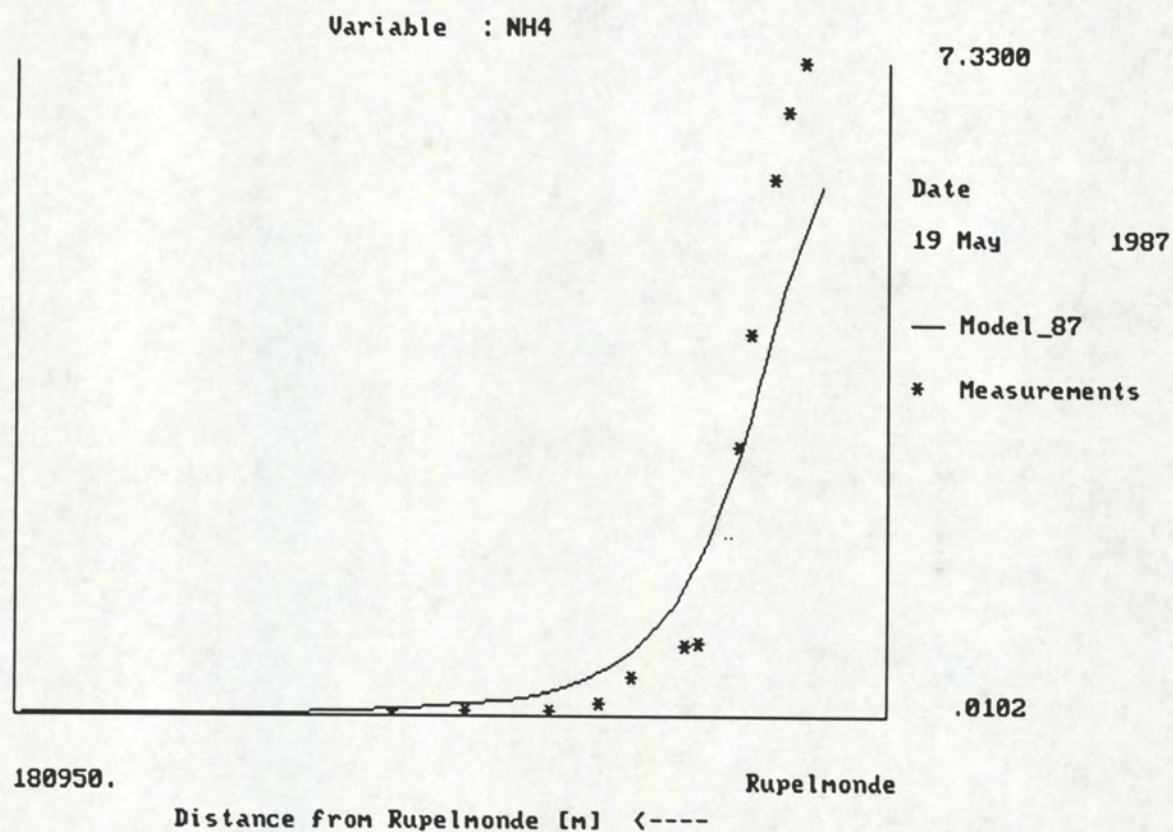
Figuur 6.1 Langsprofiel van berekende en gemeten chloridegehalten: mei 1987 (a) en augustus 1987 (b).



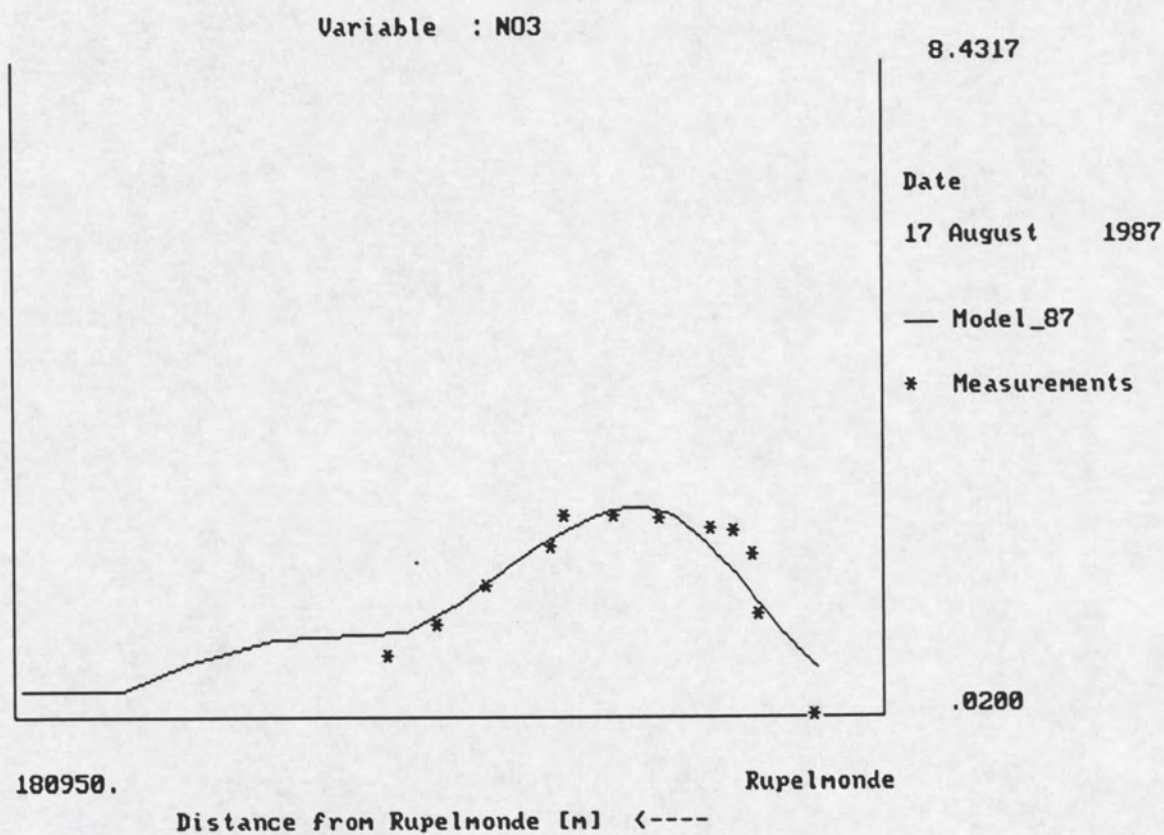
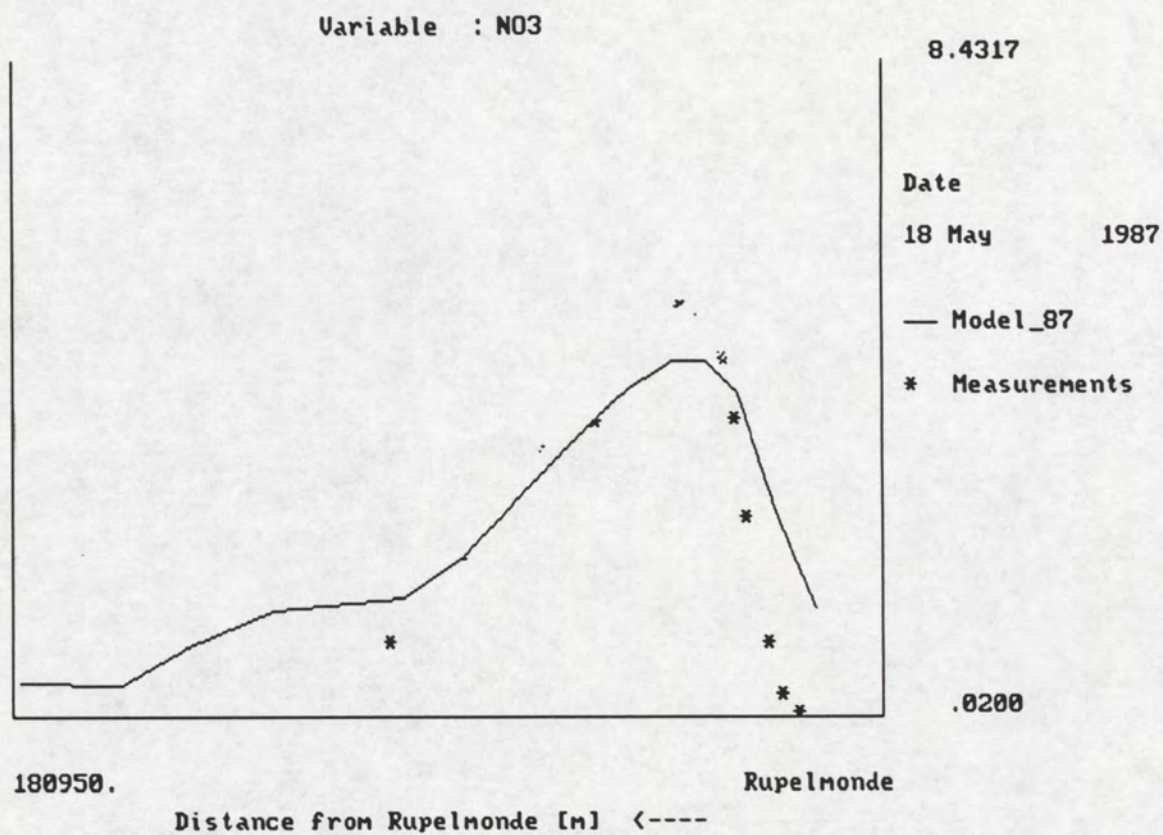
Figuur 6.2 De opbouw van de totale extinctie in de calibratieberekening voor 1987, in segment 5.



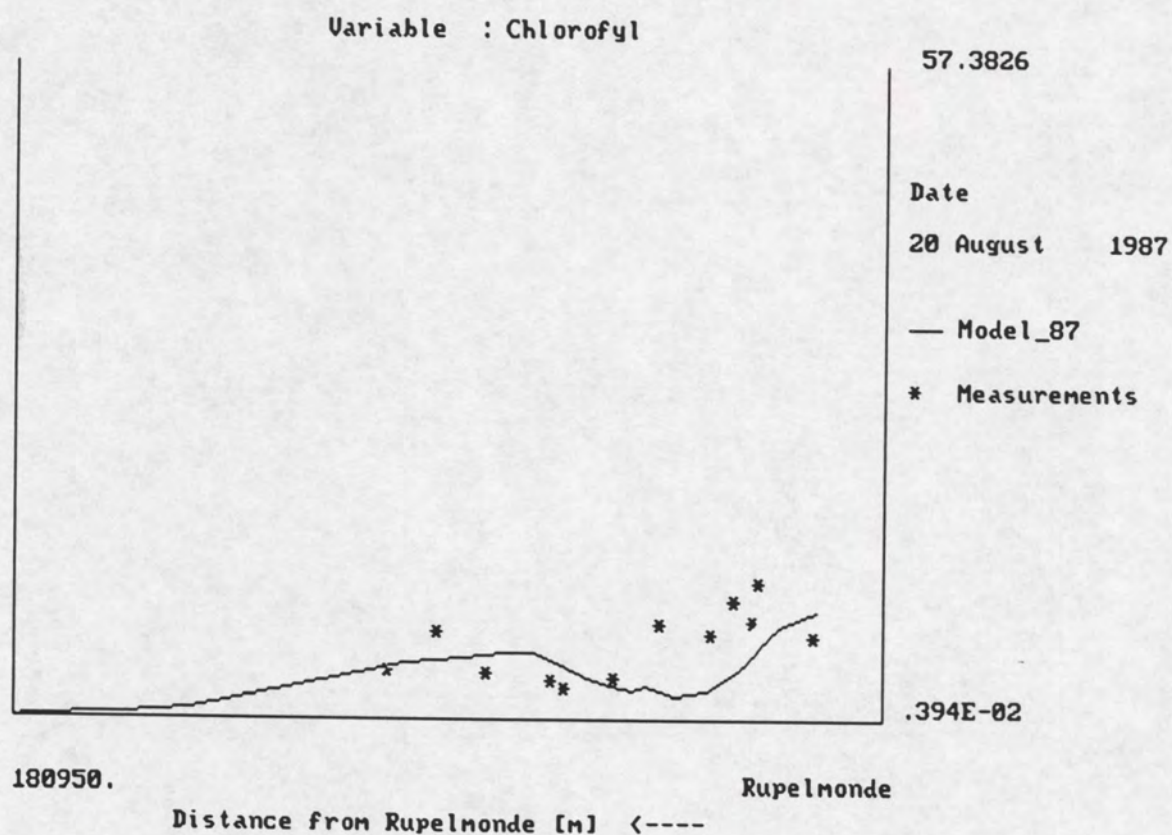
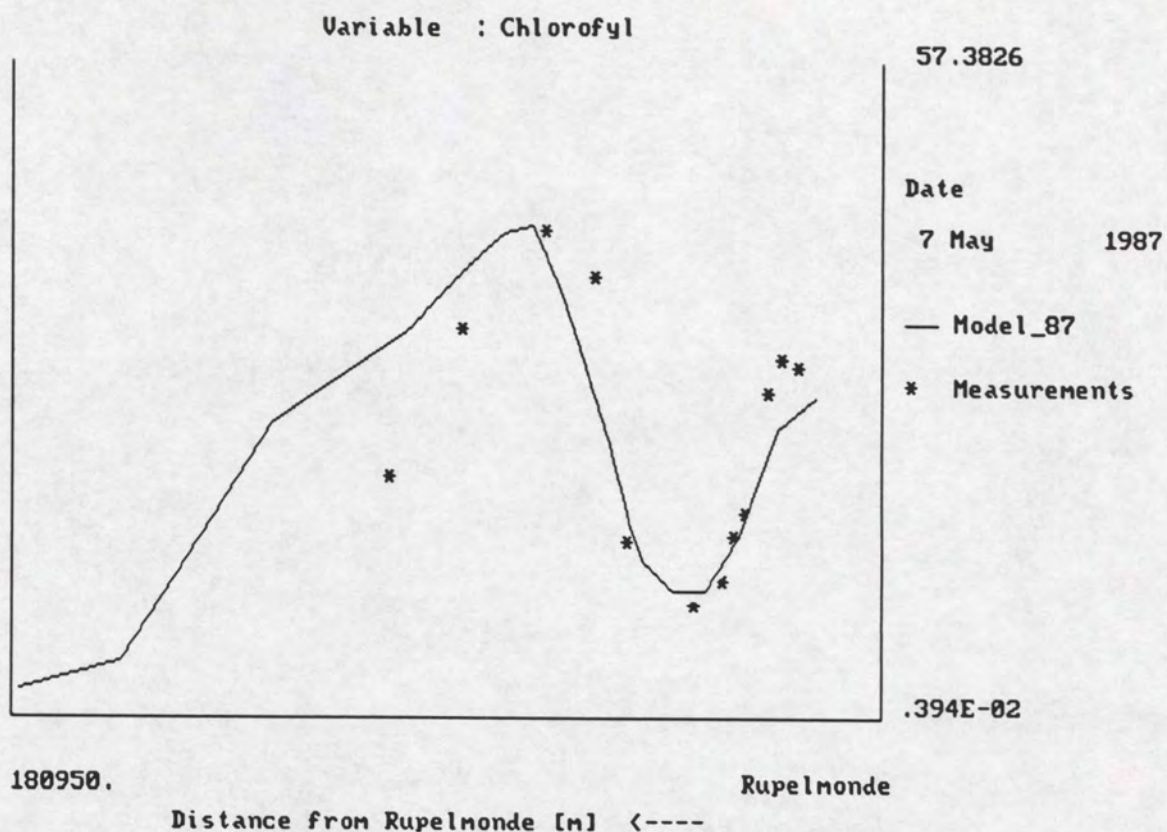
Figuur 6.3 Relatieve mortaliteit van algen in het Schelde-estuarium (gecalibreerde model).



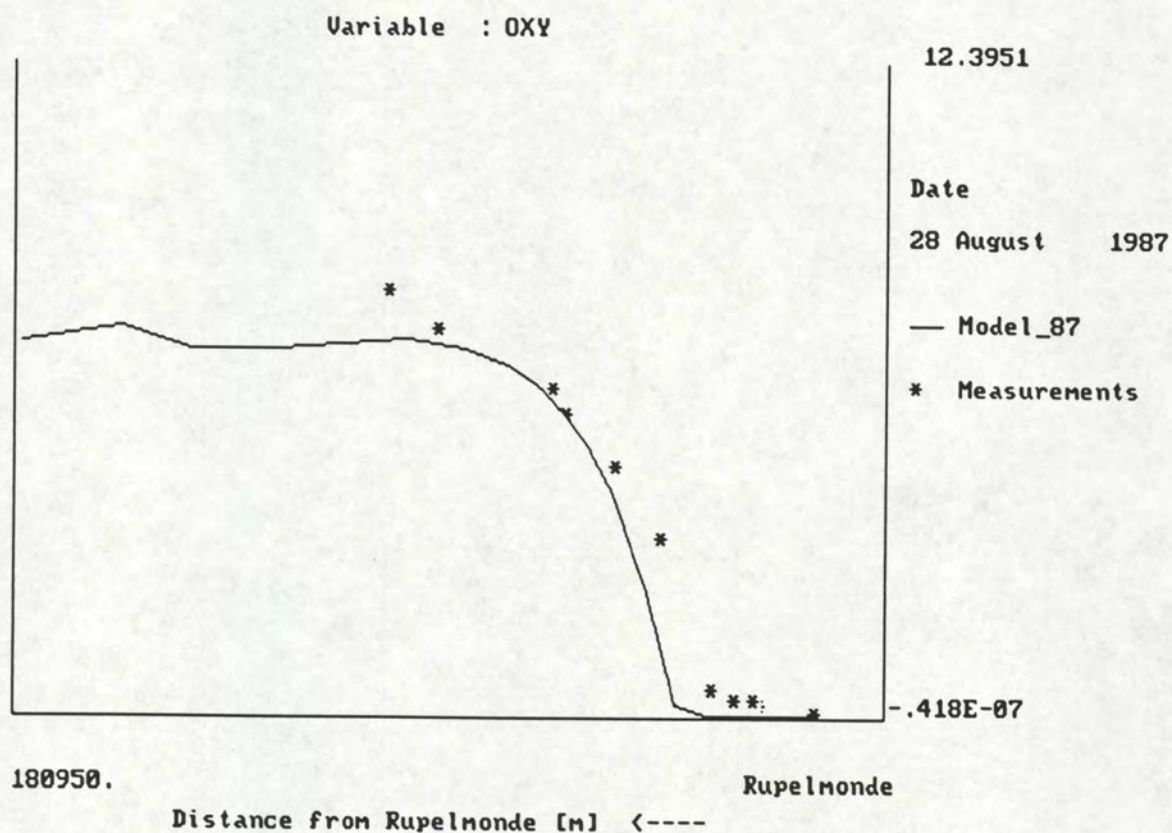
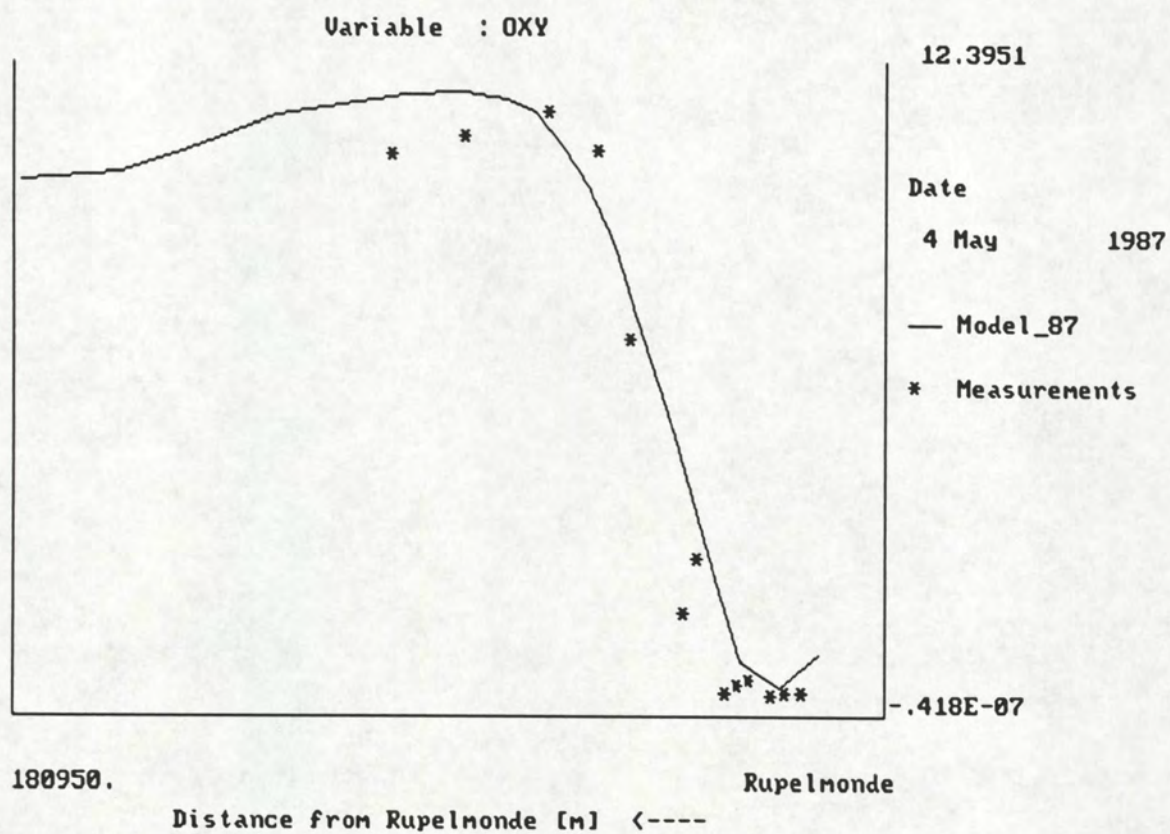
Figuur 6.4 Langsprofiel van berekende en gemeten ammoniumgehalten: mei 1987 (a) en augustus 1987 (b).



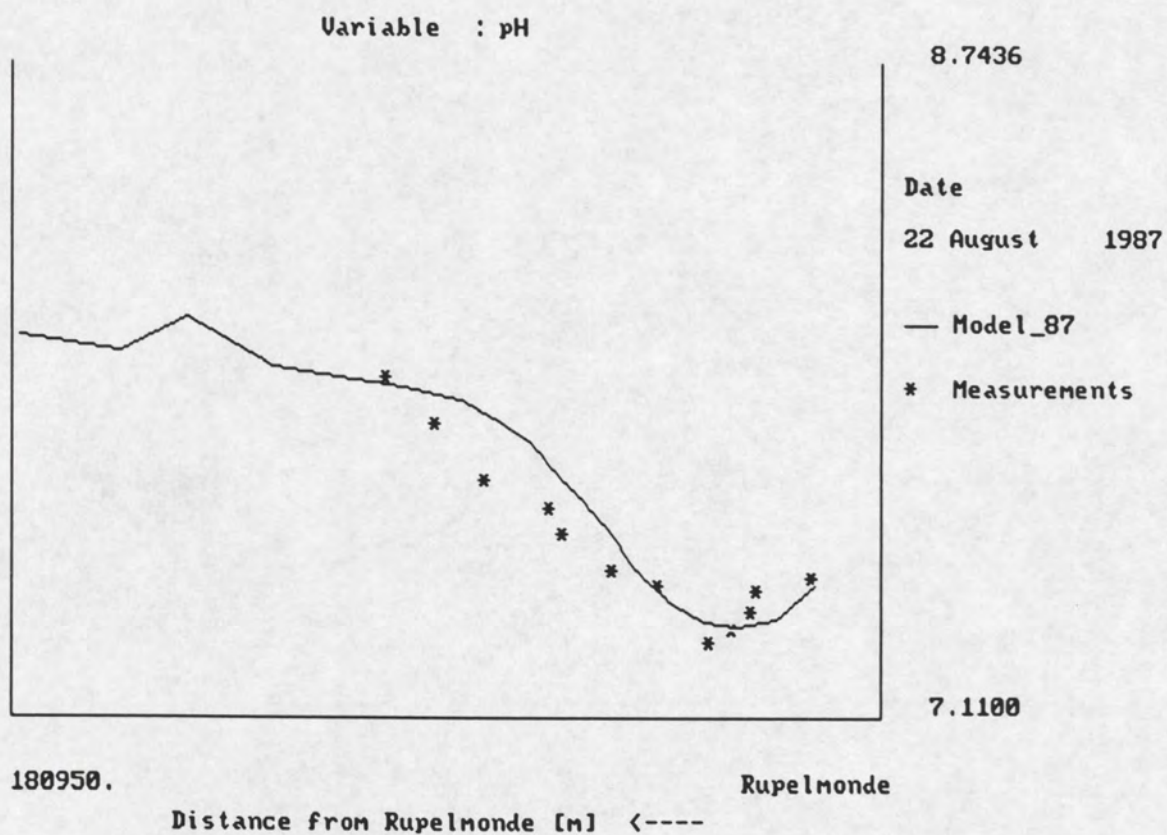
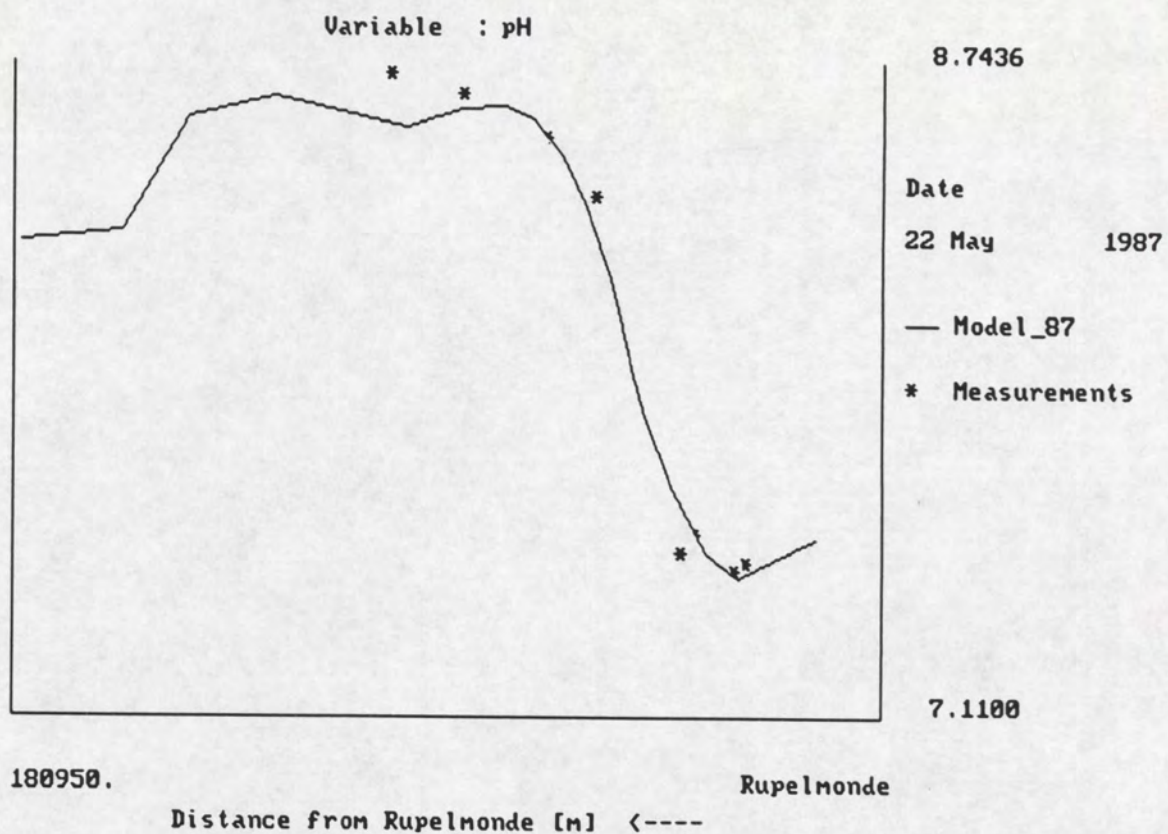
Figuur 6.5 Langsprofiel van berekende en gemeten nitraatgehalten: mei 1987 (a) en augustus 1987 (b).



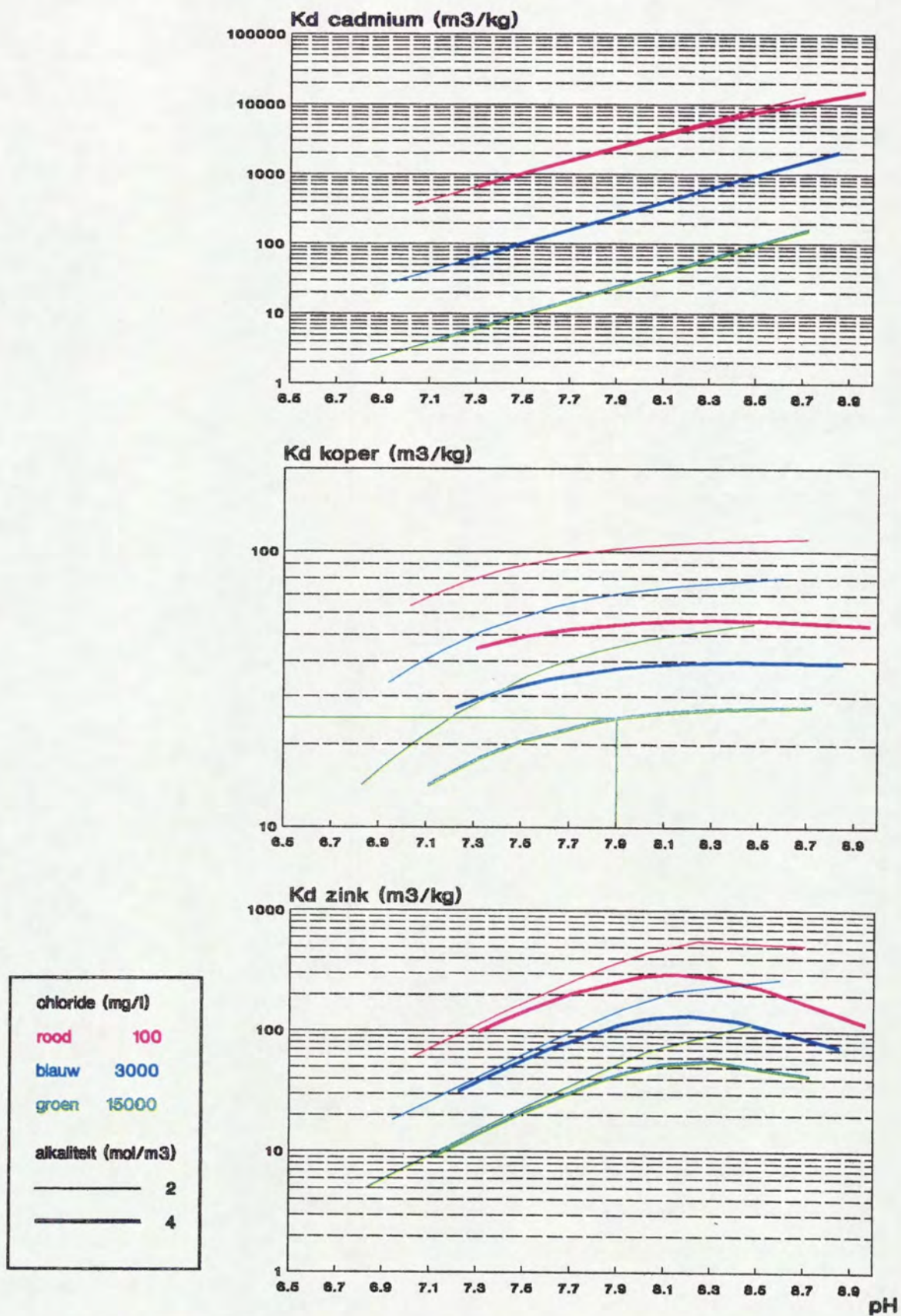
Figuur 6.7 Langsprofiel van berekende en gemeten chlorofyl-a-gehalten: mei 1987 (a) en augustus 1987 (b).



Figuur 6.8 Langsprofiel van berekende en gemeten zuurstofgehalten: mei 1987 (a) en augustus 1987 (b).

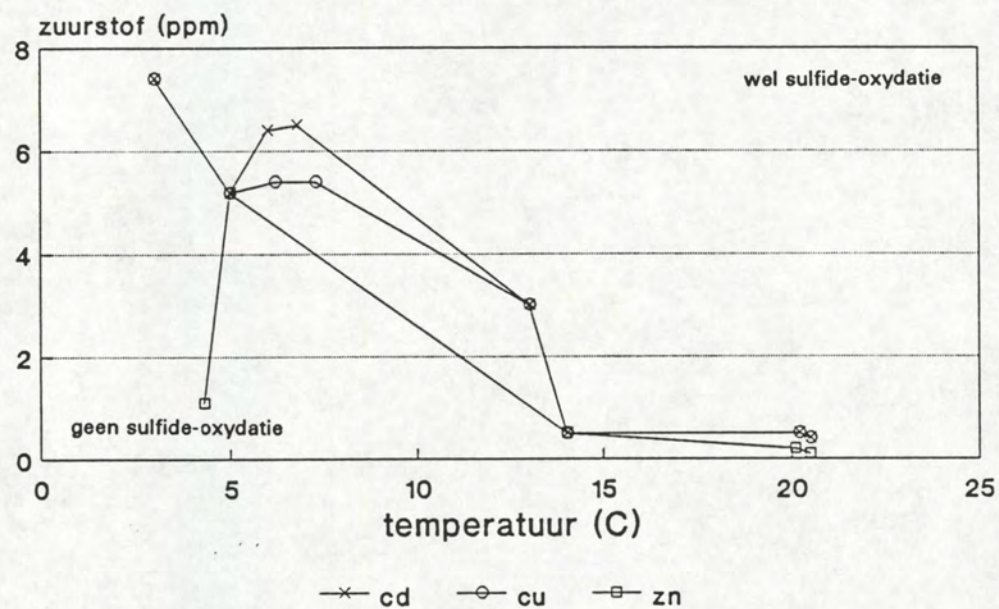


Figuur 6.9 Langsprofiel van berekende en gemeten pH: mei 1987 (a) en augustus 1987 (b).

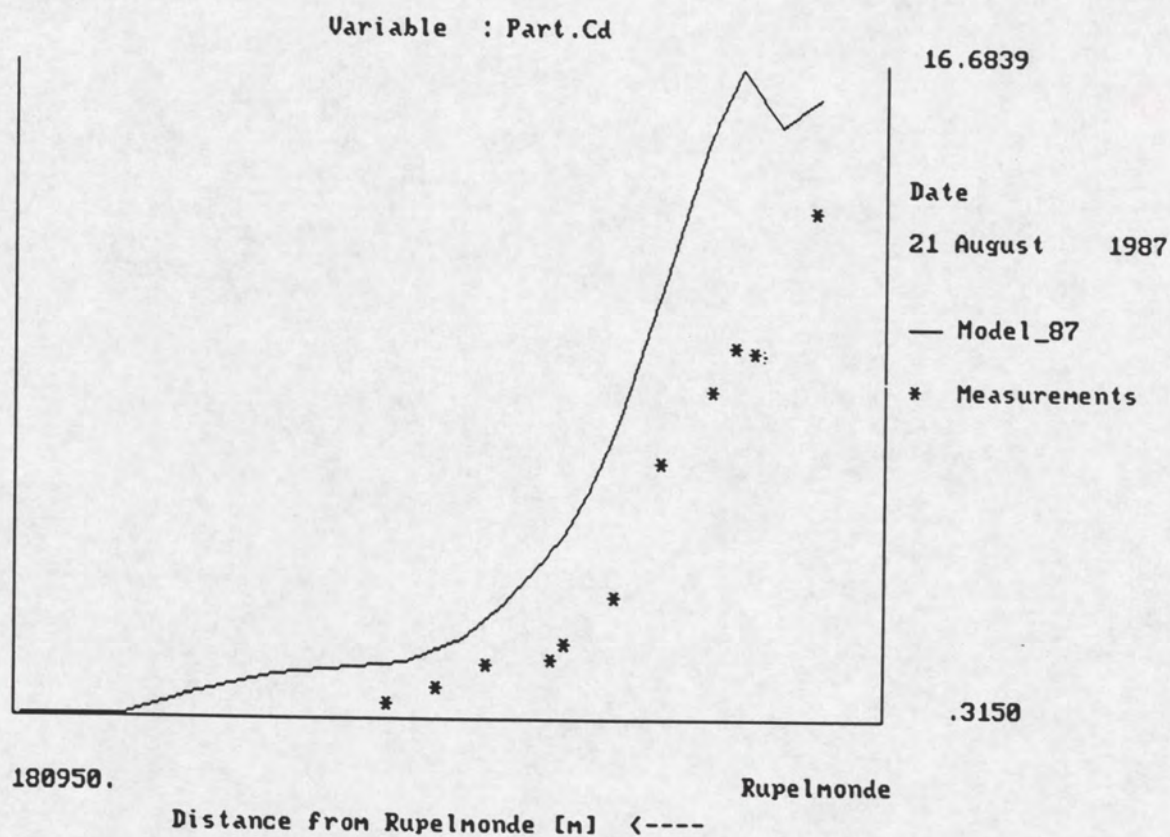
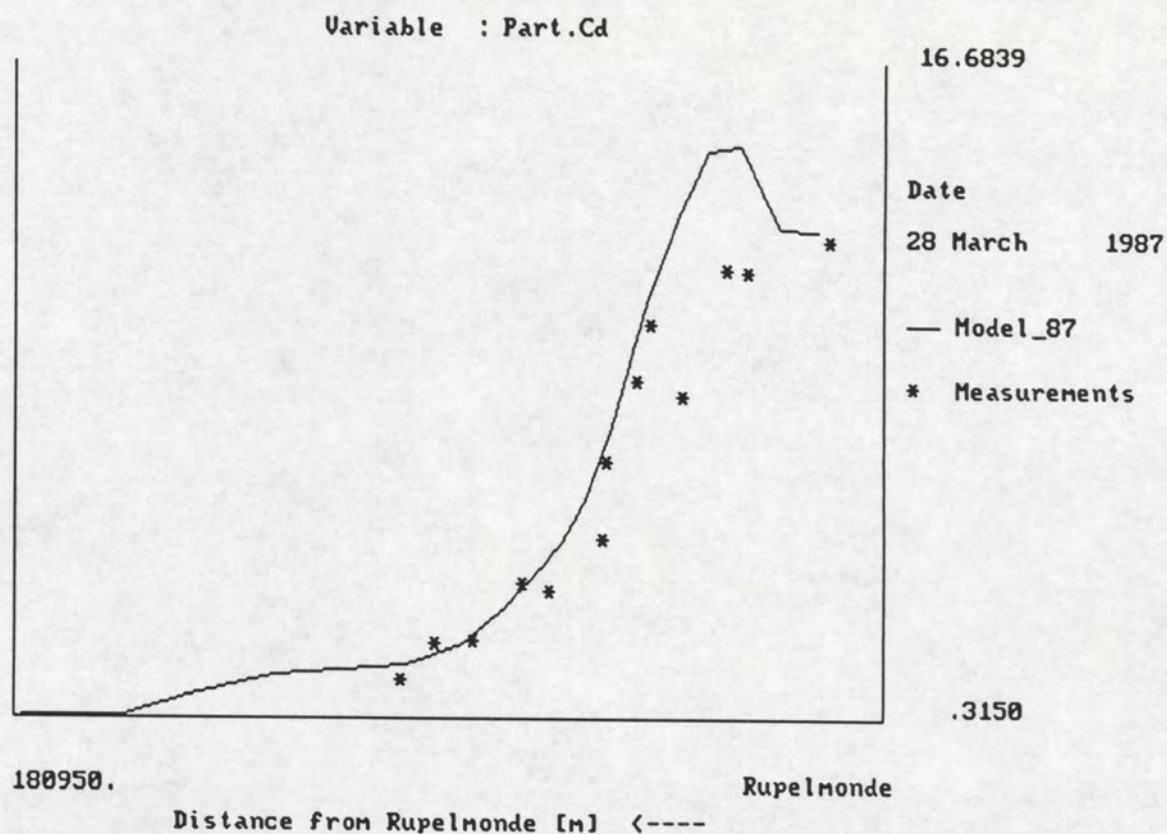


Figuur 6.10 Nomogrammen, berekend met op metingen (Sawes-vaartochten) gecalibreerde systeemdefinitie, voor de bepaling van de partiticoëfficiënt van cadmium, koper en zink uit chloride, pH en alkaliteit. Rekenvoorbeeld (zie figuur): Bij een pH van 7.9, een chlorideconcentratie van 15000 mg/l en een alkaliteit van 4 mol/m³ is de partiticoëfficiënt van koper in het Schelde-estuarium 25 m³/kg.

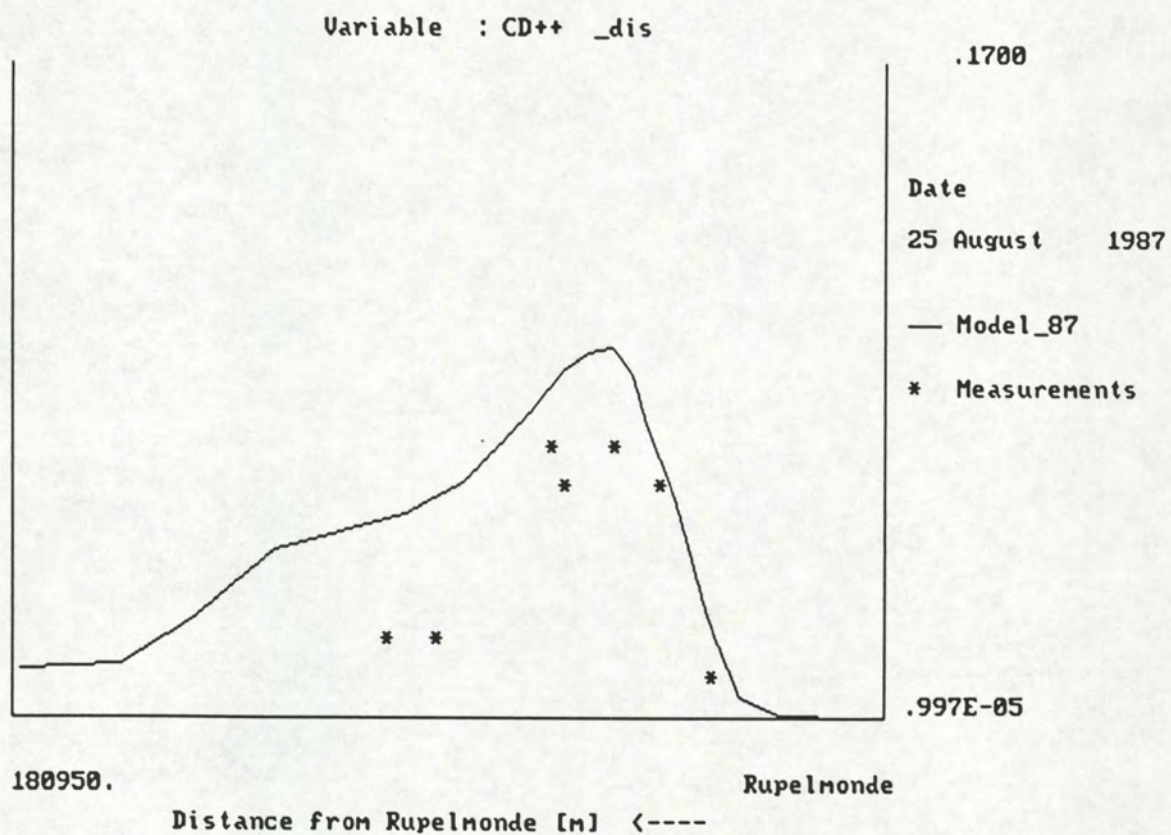
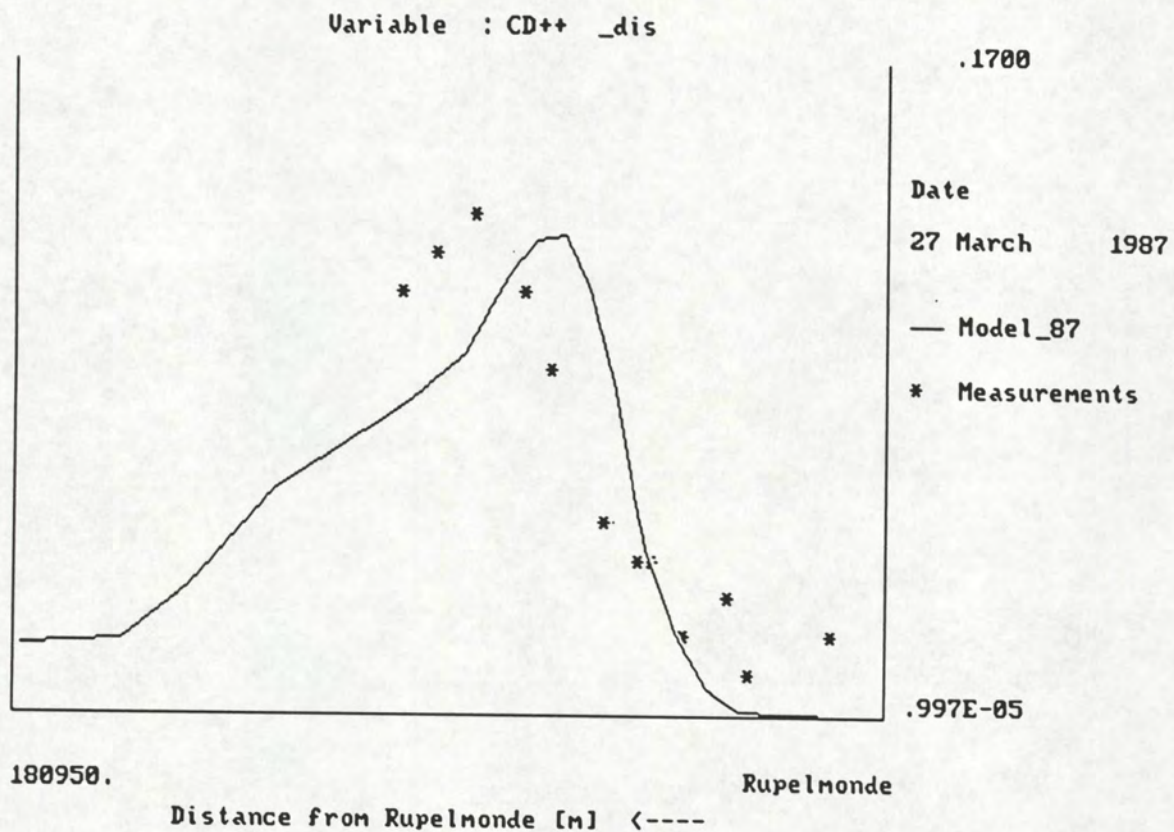
kritische temp./zuurstof-verhouding voor sulfide oxydatie



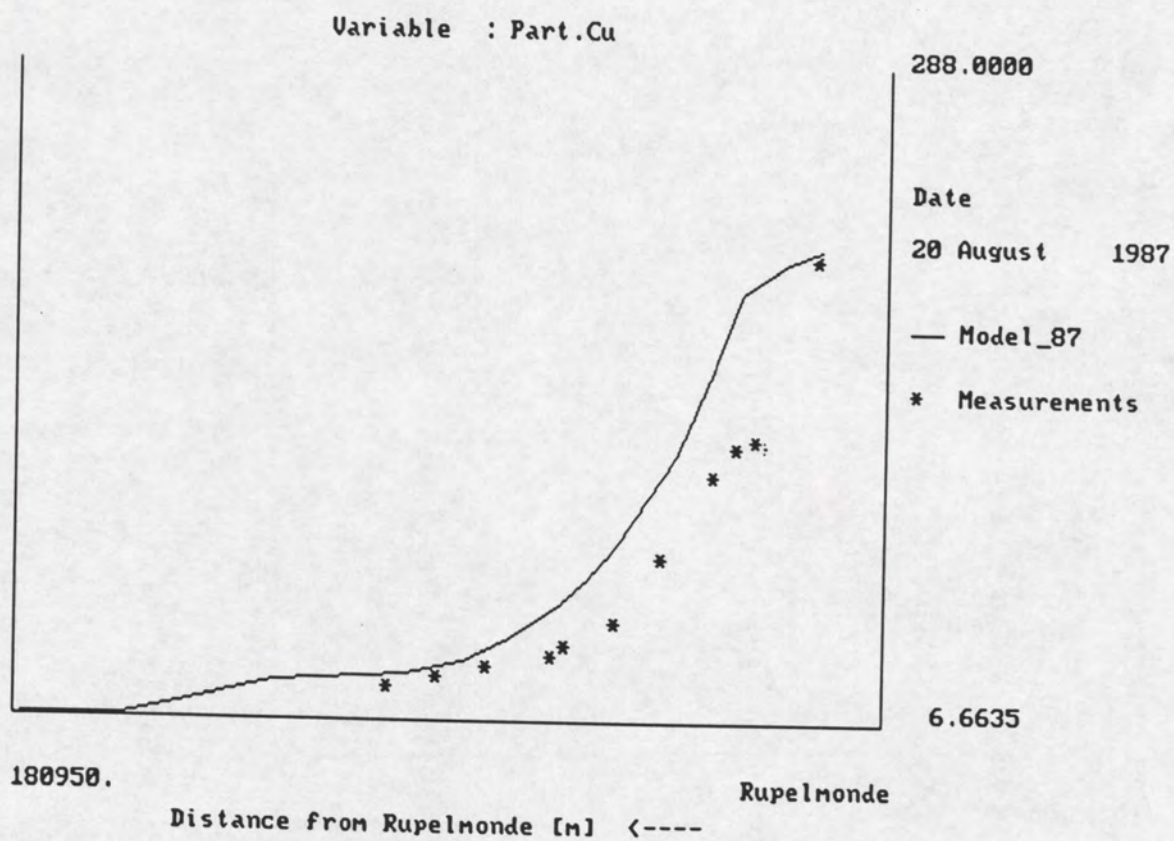
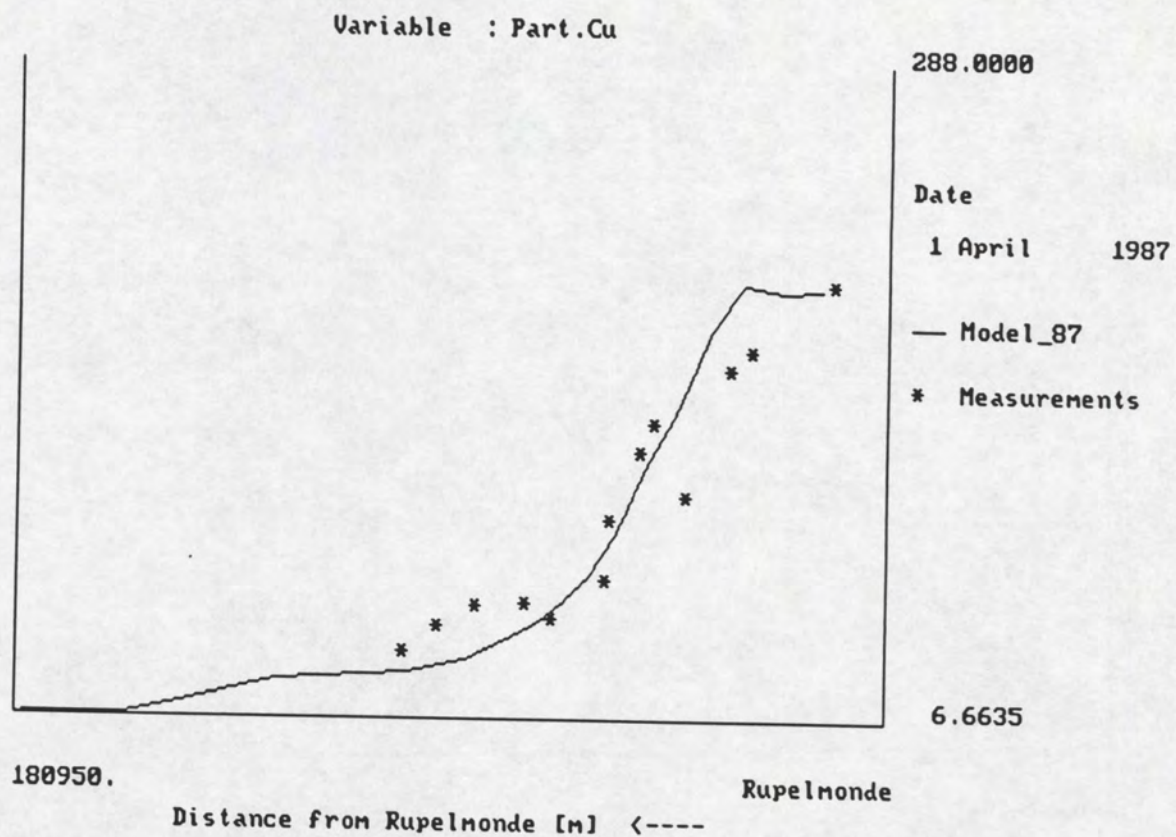
Figuur 6.11 Weergave van de relatie tussen de temperatuur en de zuurstofconcentratie waarbij juist afbraak van metaalsulfides optreedt zoals waargenomen in de acht SAWES-vaartochten (acht punten in de grafiek) voor drie sulfidevormende metalen.



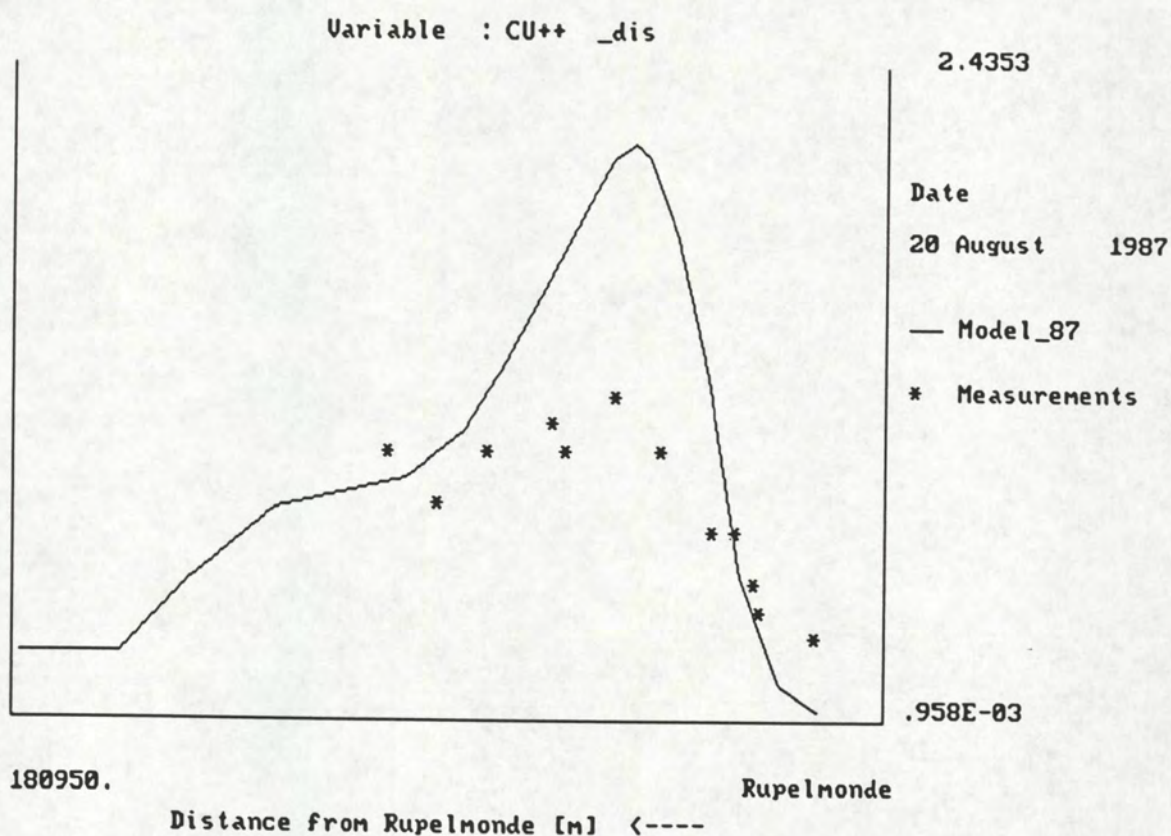
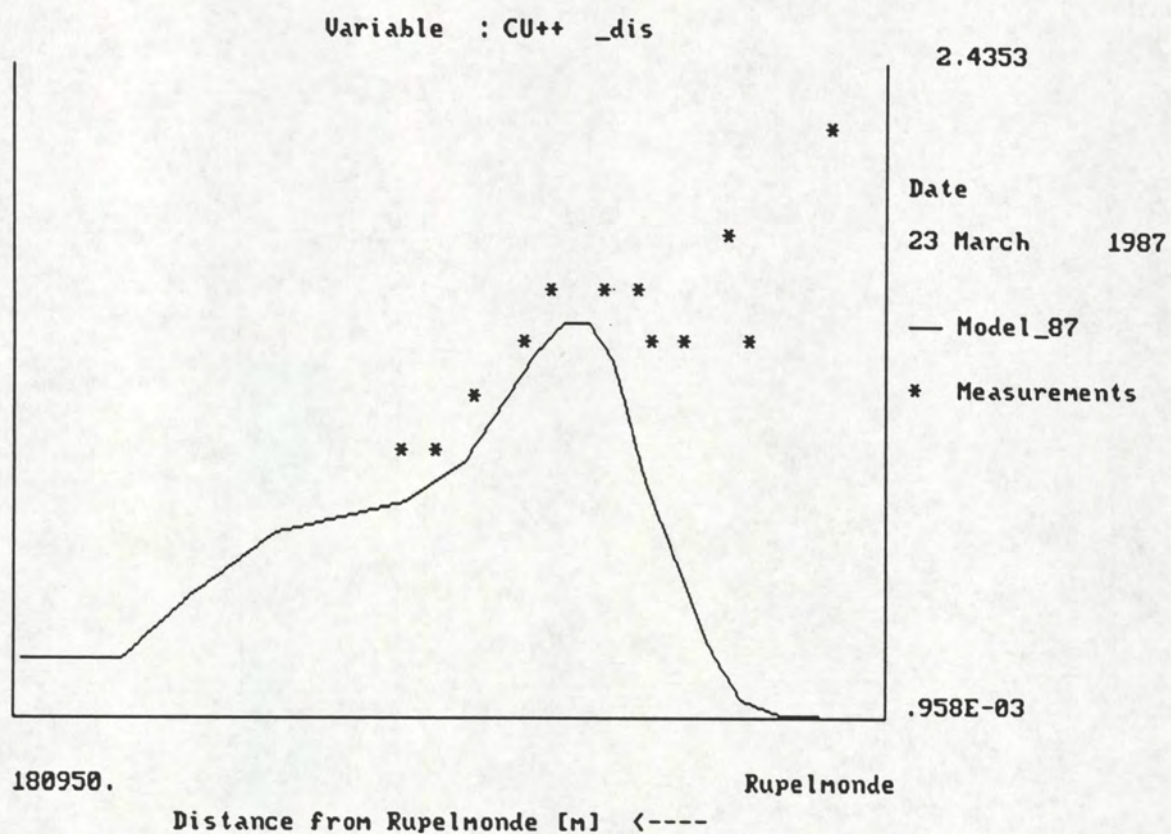
Figuur 6.12 Langsprofiel van berekende en gemeten particulier cadmiumgehalten: maart 1987 (a) en augustus 1987 (b).



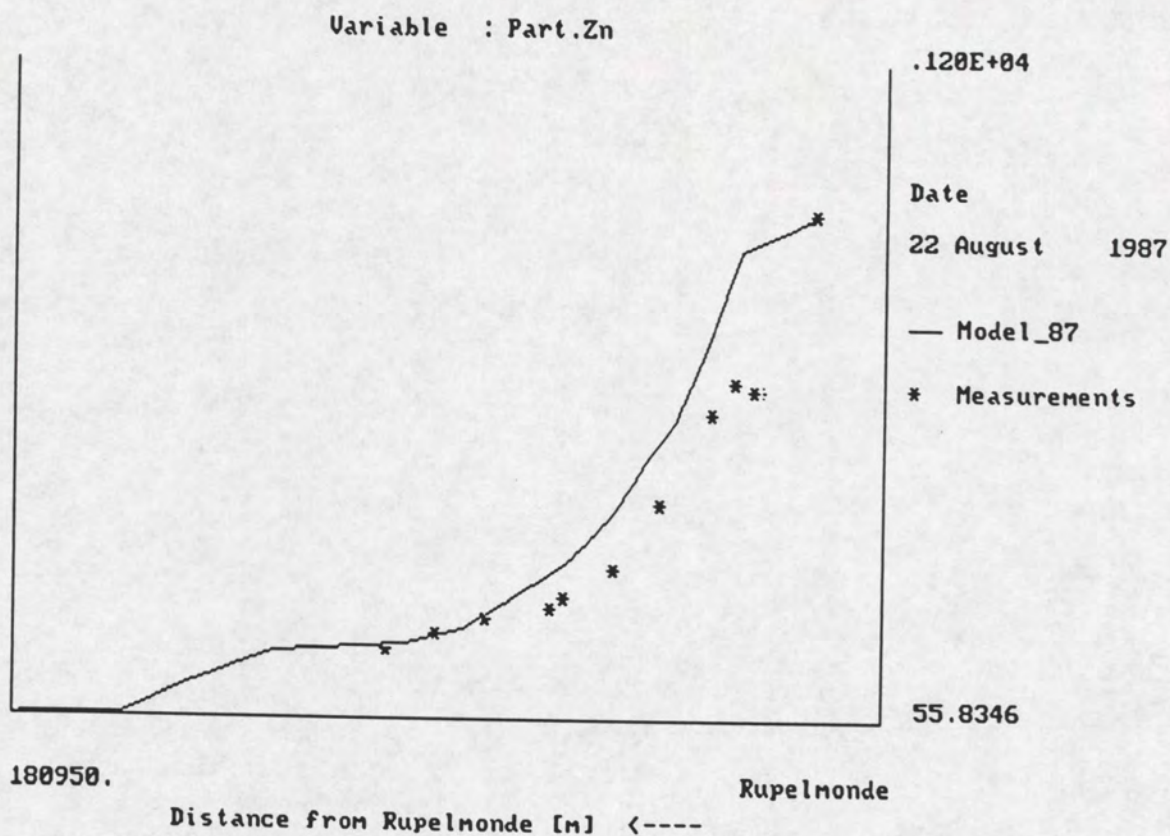
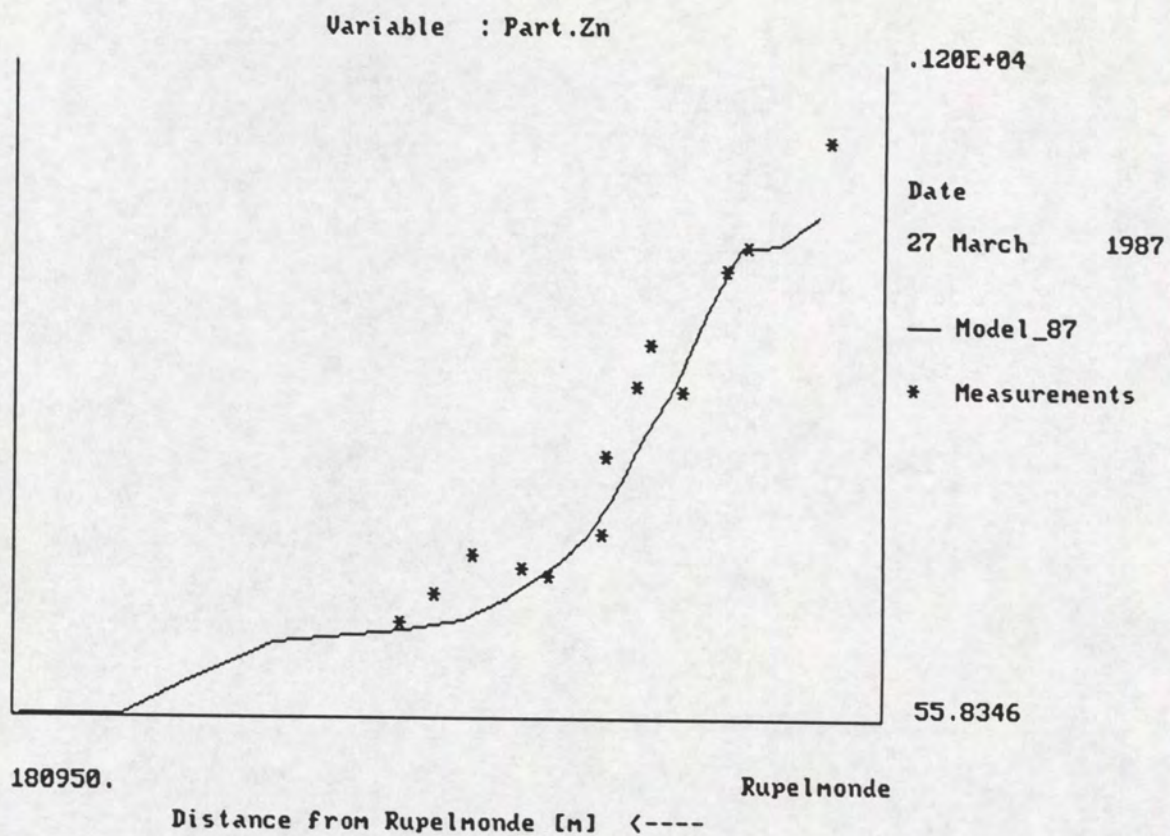
Figuur 6.13 Langsprofiel van berekende en gemeten opgelost cadmiumgehalten: maart 1987 (a) en augustus 1987 (b).



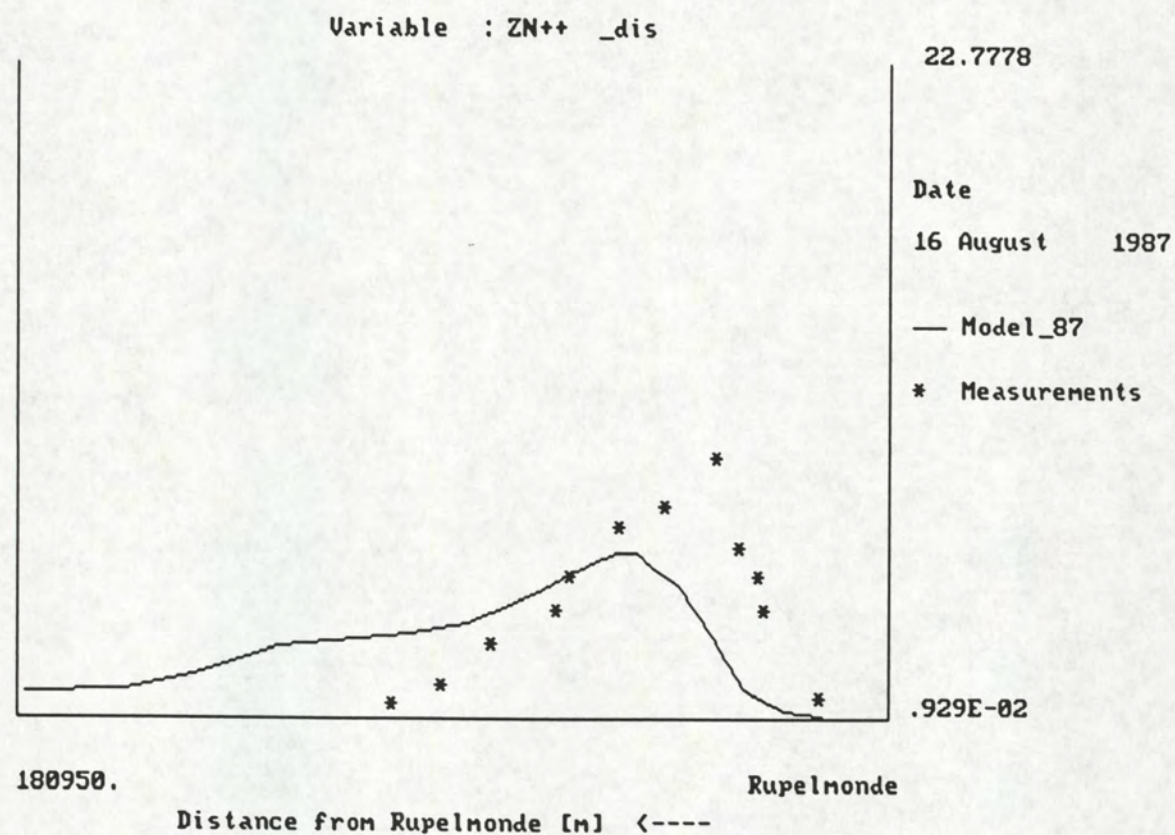
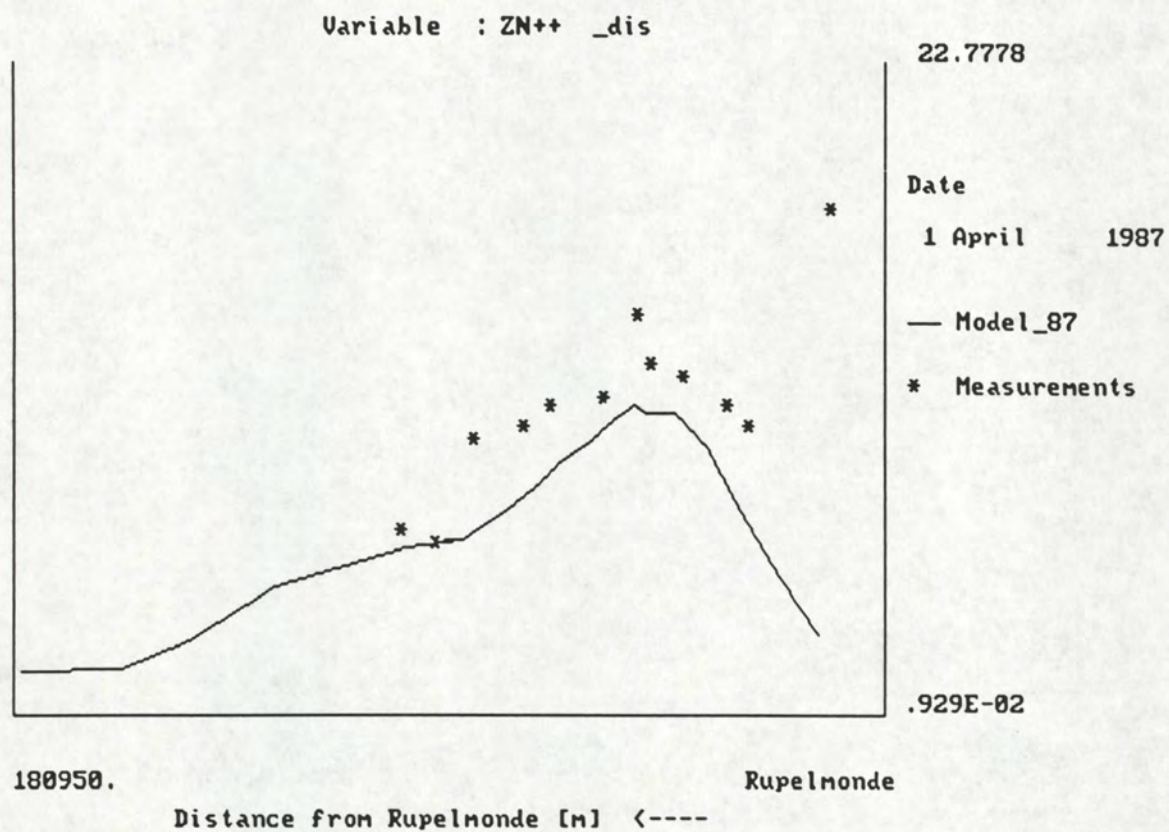
Figuur 6.14 Langsprofiel van berekende en gemeten particulier kopergehalten: maart 1987 (a) en augustus 1987 (b).



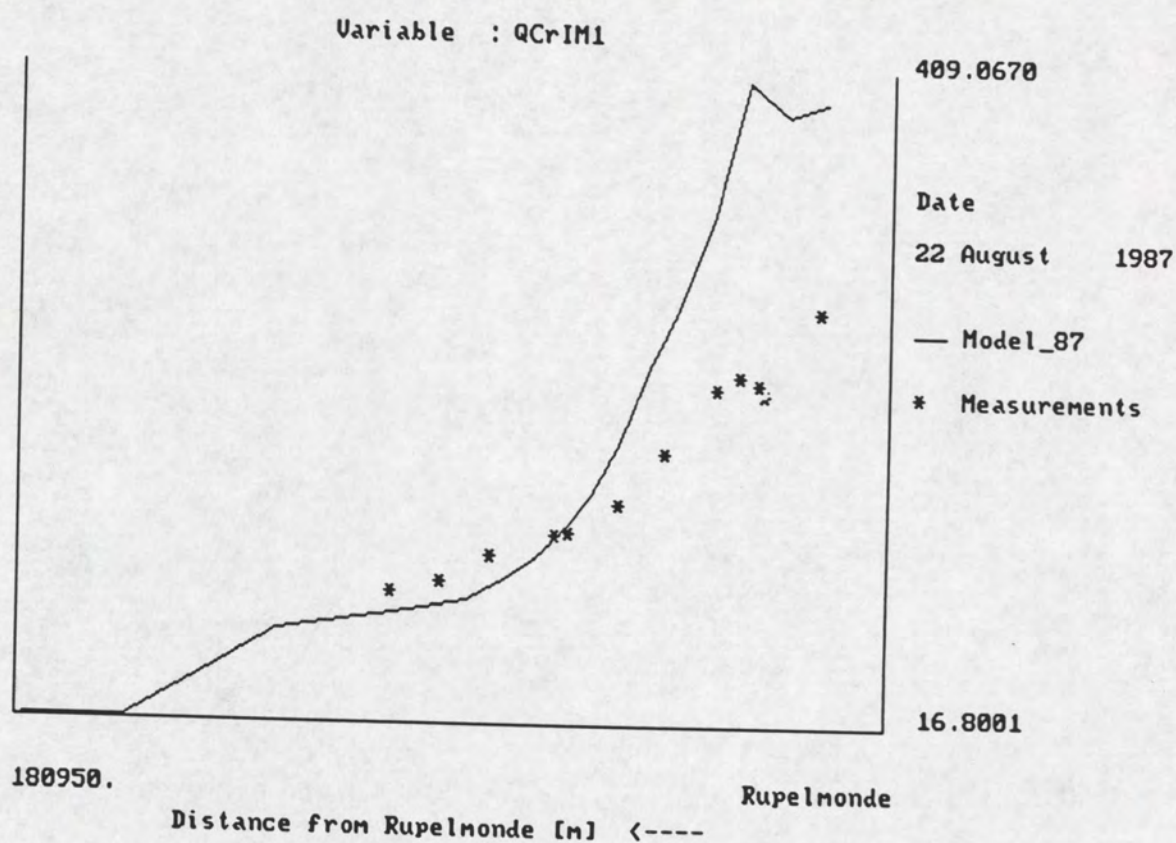
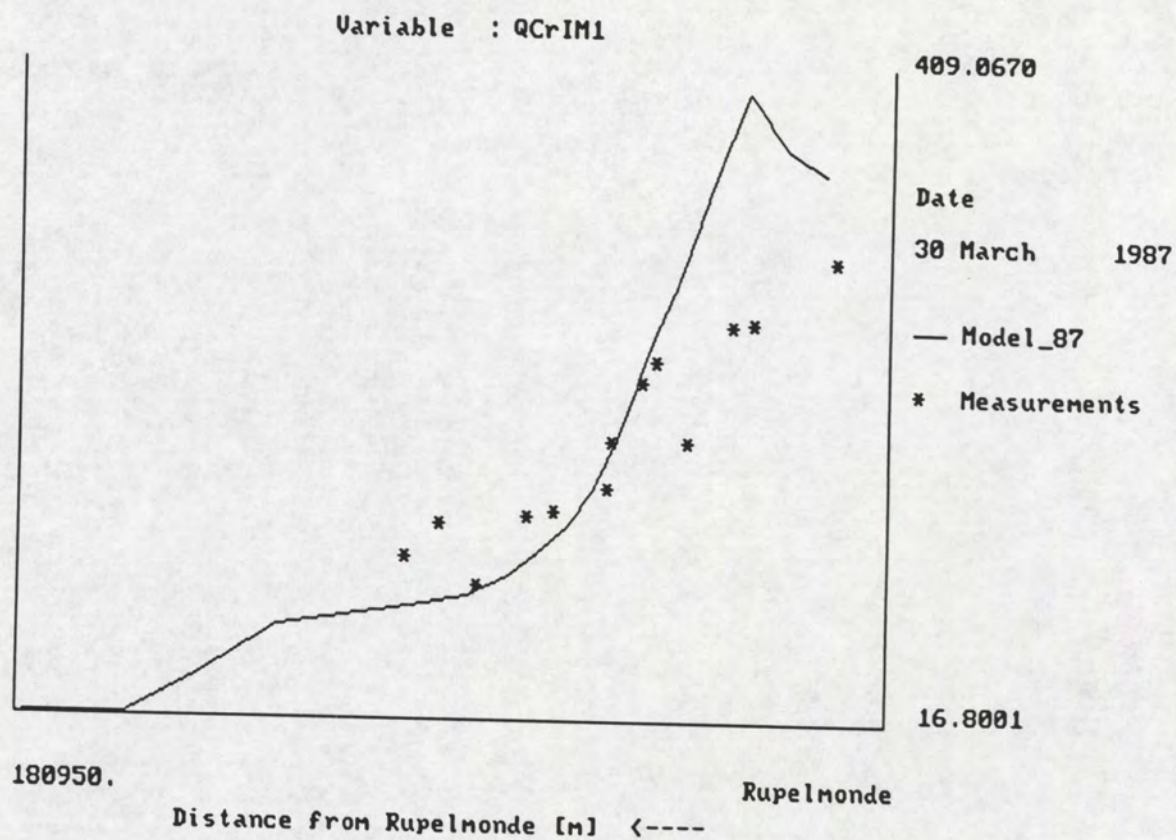
Figuur 6.15 Langsprofiel van berekende en gemeten opgelost kopergehalten: maart 1987 (a) en augustus 1987 (b).



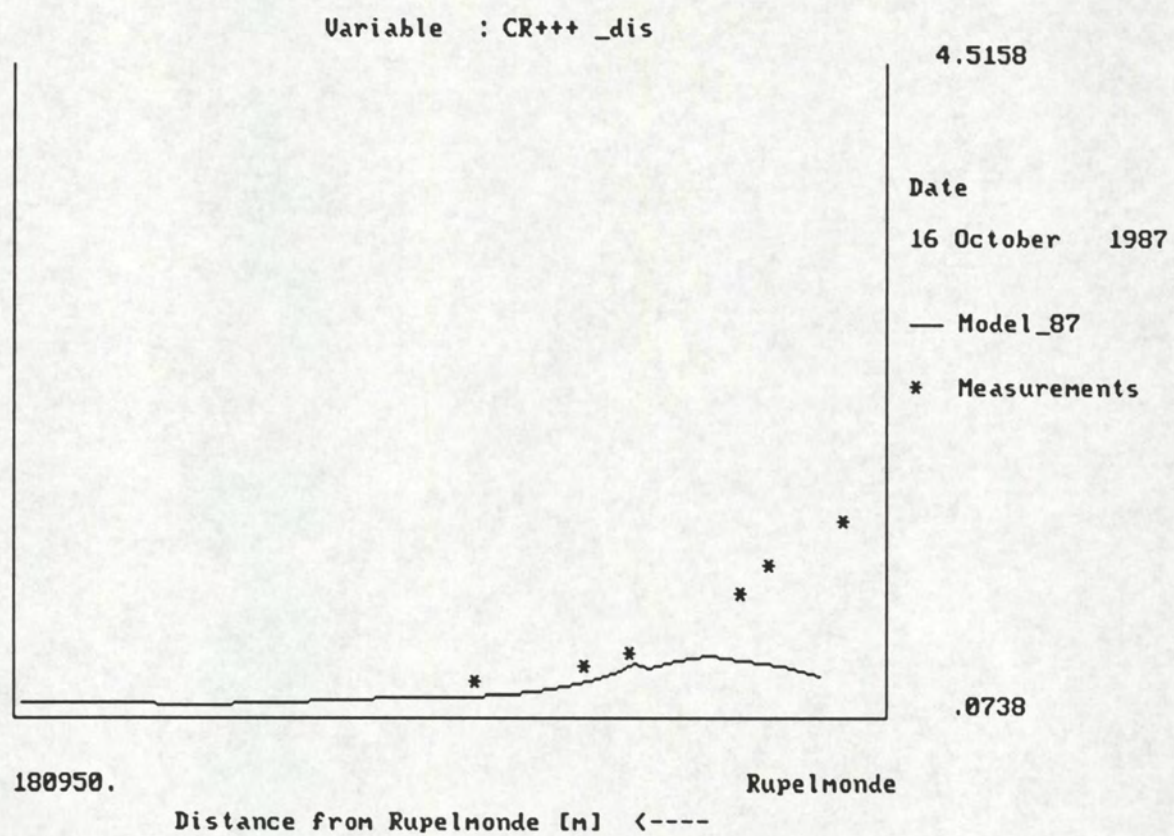
Figuur 6.16 Langsprofiel van berekende en gemeten particulier zinkgehalten: maart 1987 (a) en augustus 1987 (b).



Figuur 6.17 Langsprofiel van berekende en gemeten opgelost zinkgehalten: maart 1987 (a) en augustus 1987 (b).



Figuur 6.18 Langsprofiel van berekende en gemeten particulier chroomgehalten: maart 1987 (a) en augustus 1987 (b).



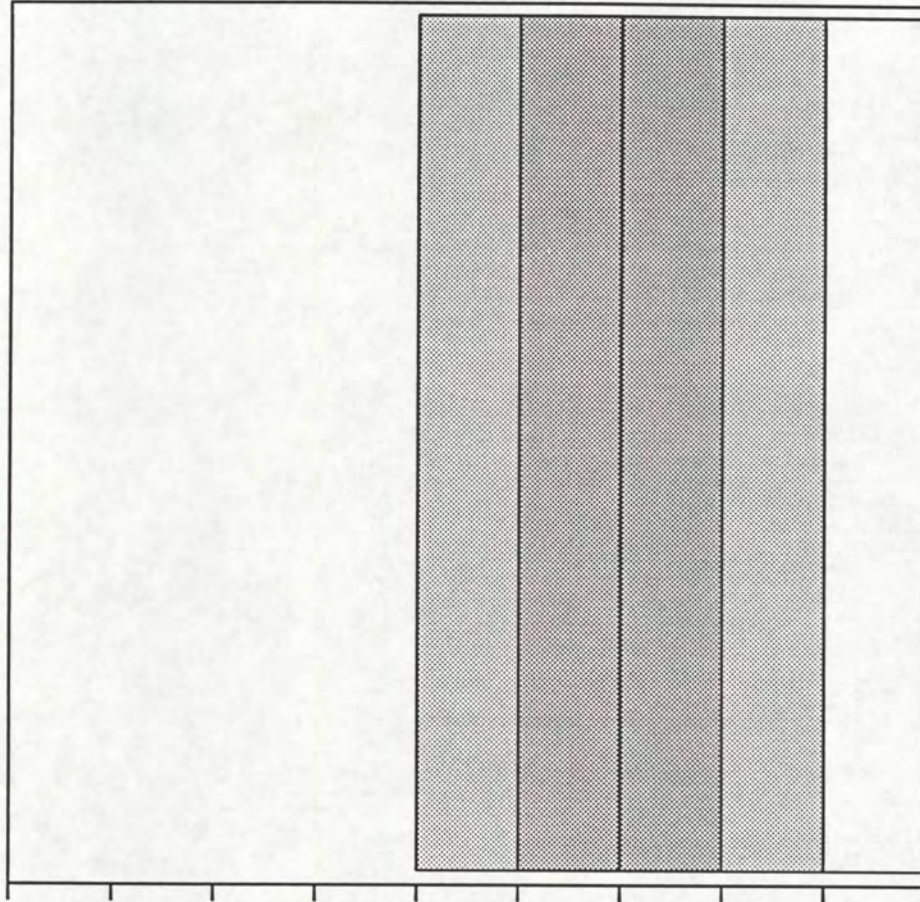
Figuur 6.19 Langsprofiel van berekende en gemeten opgelost chroomgehalten: oktober 1987.

Figuren 6.20 en 6.21 zijn niet gedefinieerd.

Legenda

*—	meting SAWES/WORSRO
—■—	berekening
+—	meting zwst WORSRO

meetranges bodemgehalten



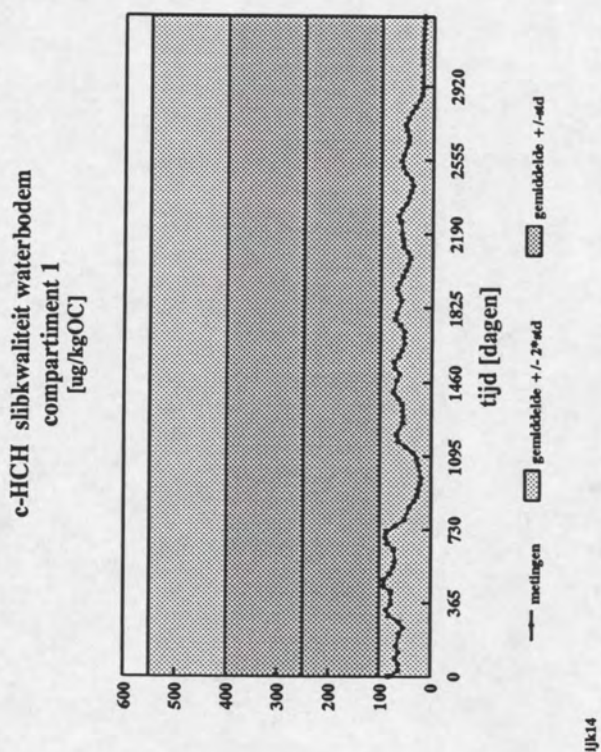
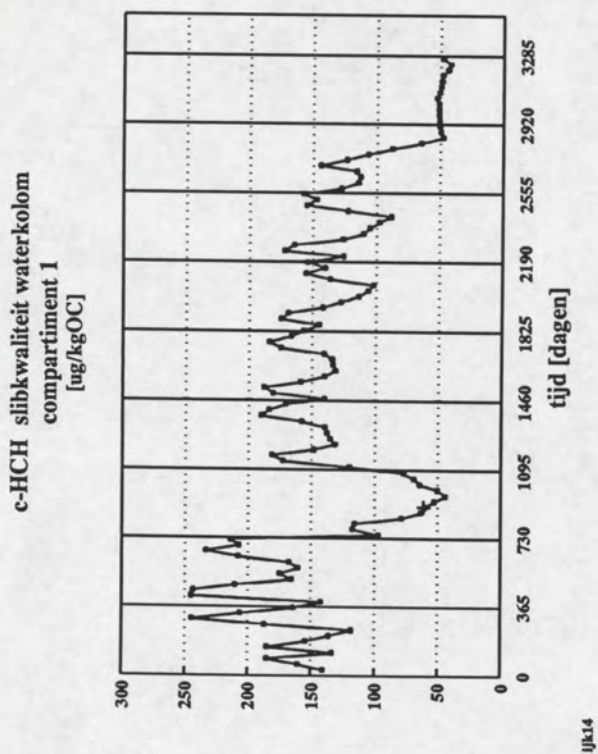
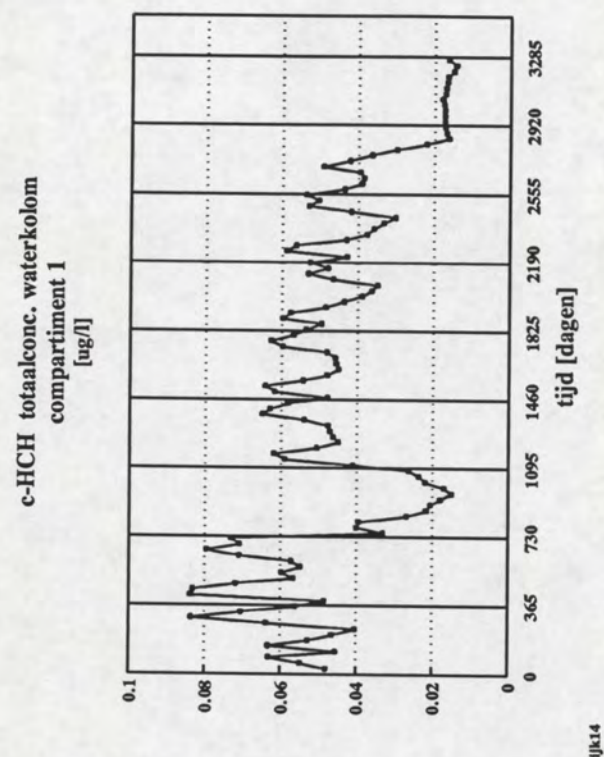
gemiddelde + 2.st.dev.

gemiddelde + st.dev.

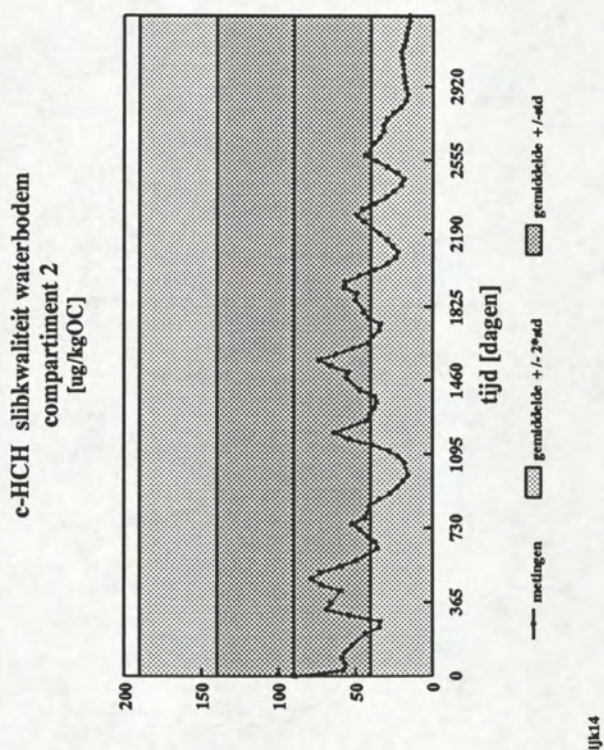
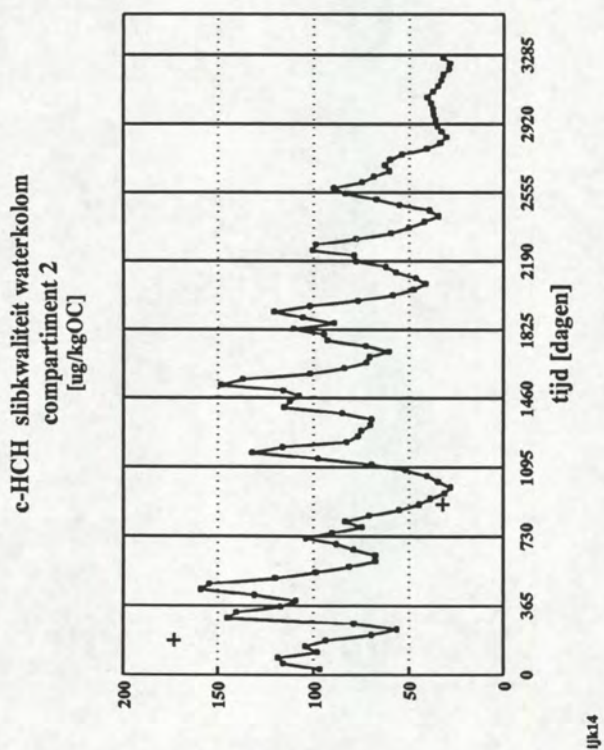
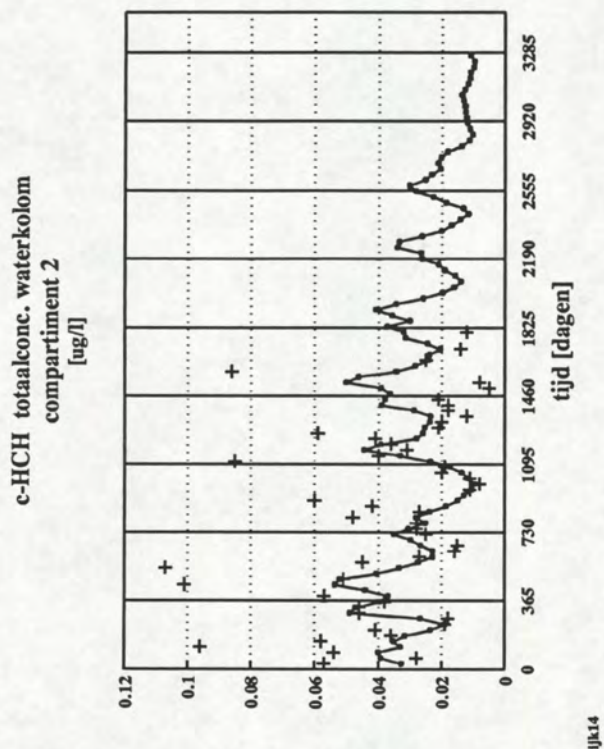
gemeten gemiddelde

gemiddelde - st.dev.

gemiddelde - 2.st.dev.

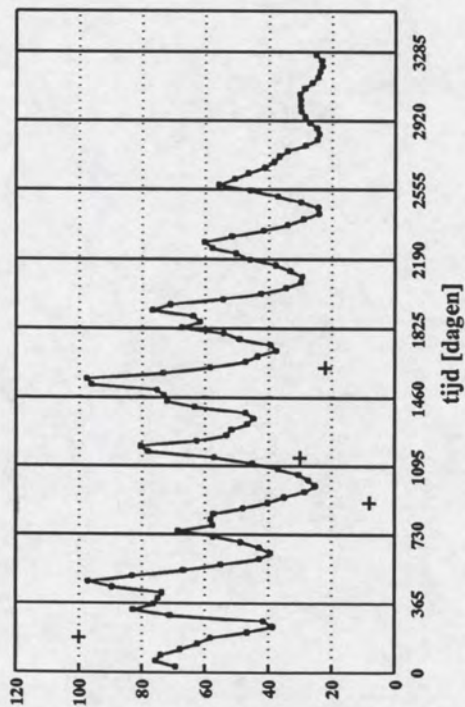


Figuur 6.22a Berekende en gemeten concentraties lindaan in 1984-1988 voor segment 1-4 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



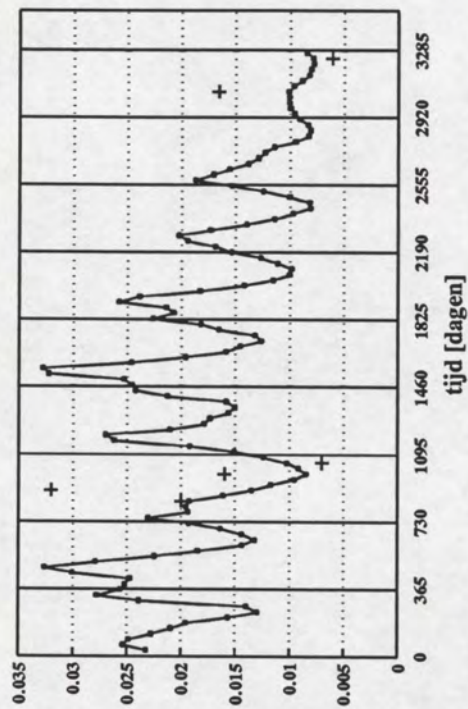
Figuur 6.22b Berekende en gemeten concentraties lindaan in 1984-1988 voor segment 5-8 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).

c-HCH slibkwaliteit waterkolom
compartment 3
[ug/kgOC]



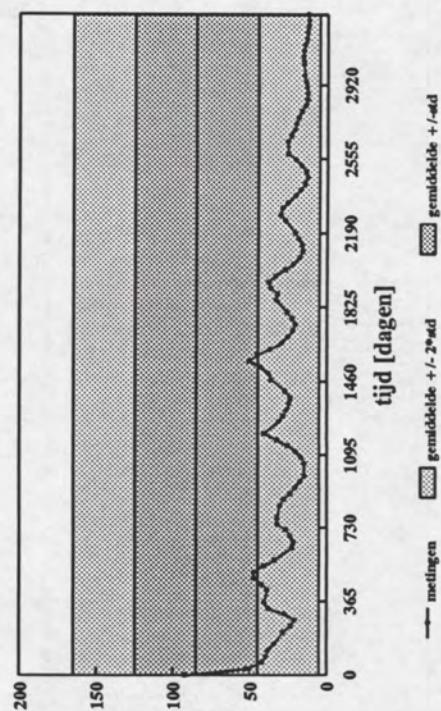
ijk14

c-HCH totaalconc. waterkolom
compartment 3
[ug/l]



ijk14

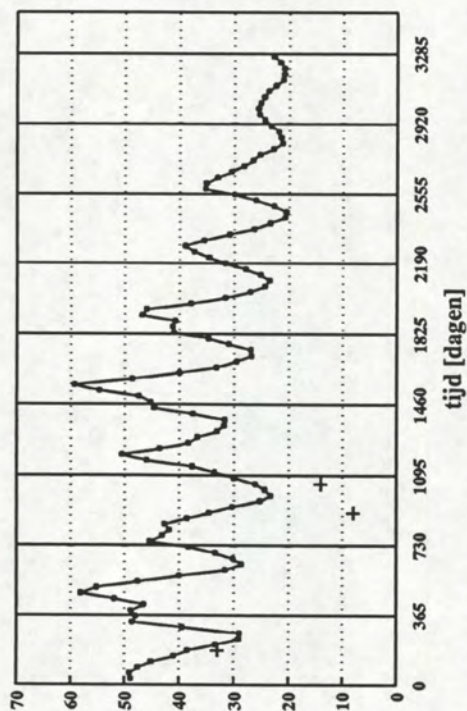
c-HCH slibkwaliteit waterbodembodem
compartment 3
[ug/kgOC]



ijk14

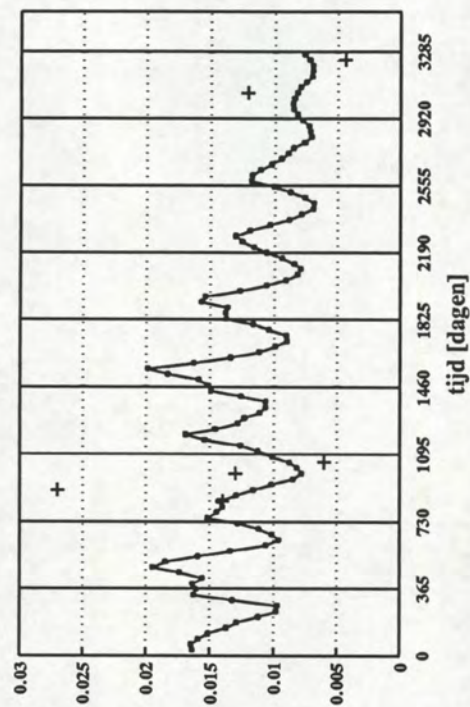
Figuur 6.22c Berekende en gemeten concentraties lindaan in 1984-1988 voor segment 9-12 (legenda slibkwaliteit waterbodembodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).

c-HCH slibkwaliteit waterkolom
compartment 4
[ug/kgOC]



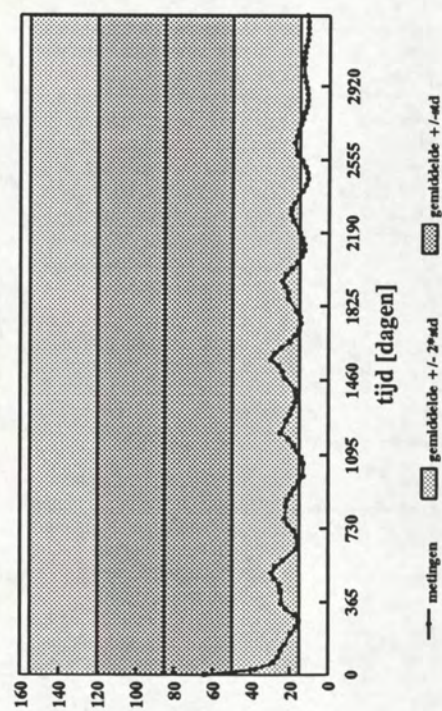
ijk14

c-HCH totaalconc. waterkolom
compartment 4
[ug/l]



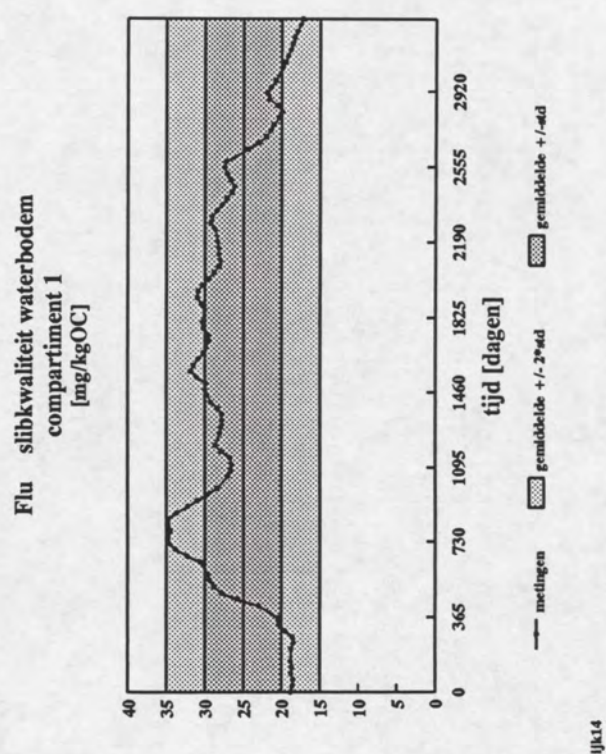
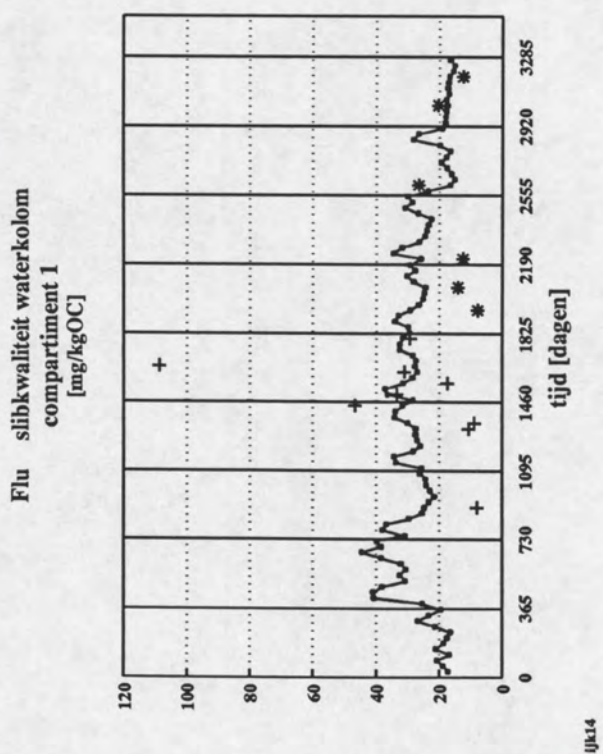
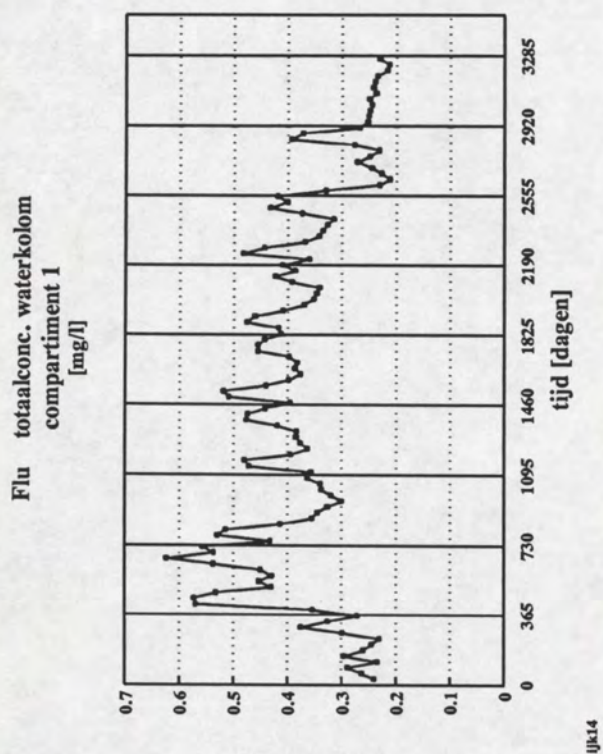
ijk14

c-HCH slibkwaliteit waterbodem
compartment 4
[ug/kgOC]

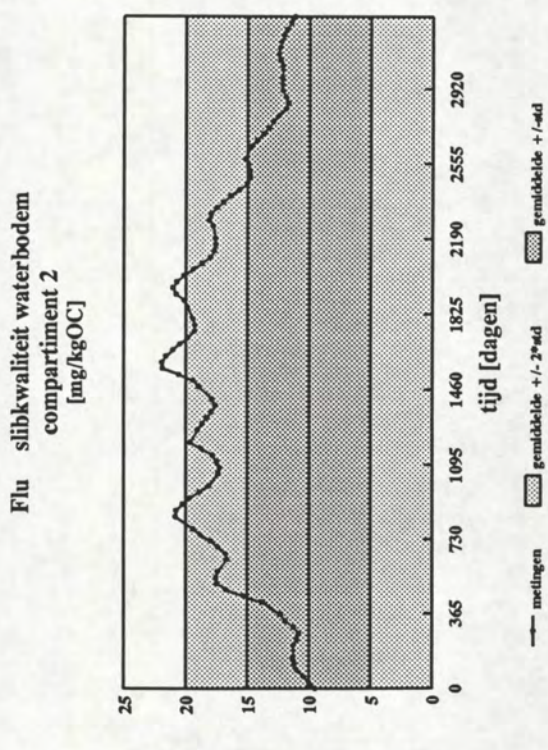
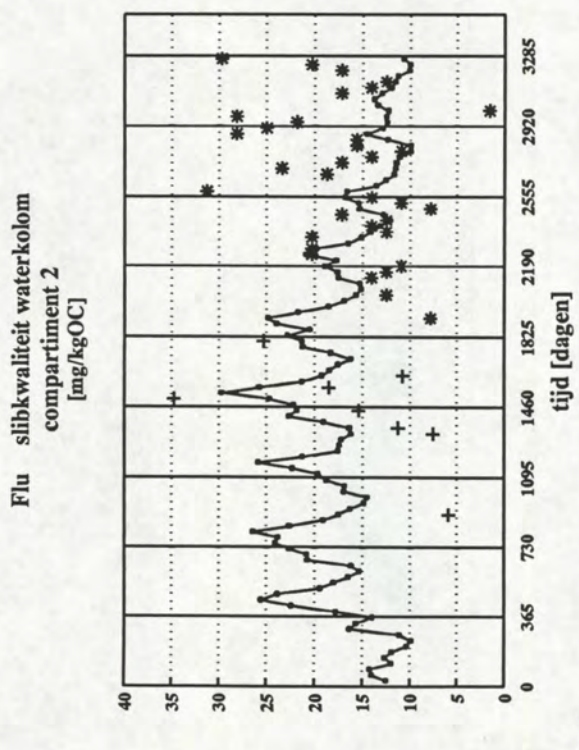
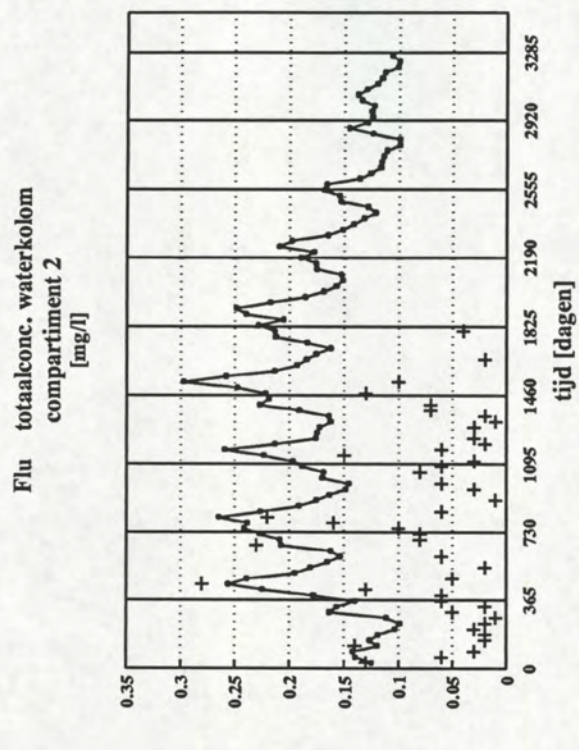


ijk14

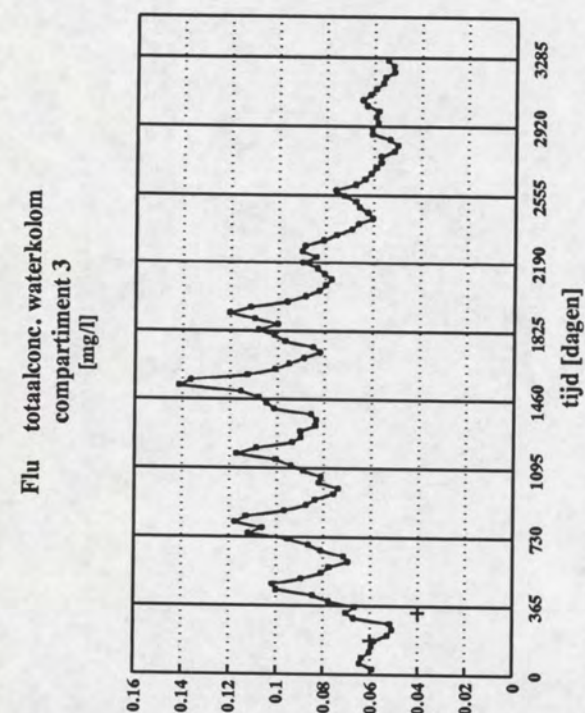
Figuur 6.22d Berekende en gemeten concentraties lindaan in 1984-1988 voor segment 13-14 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



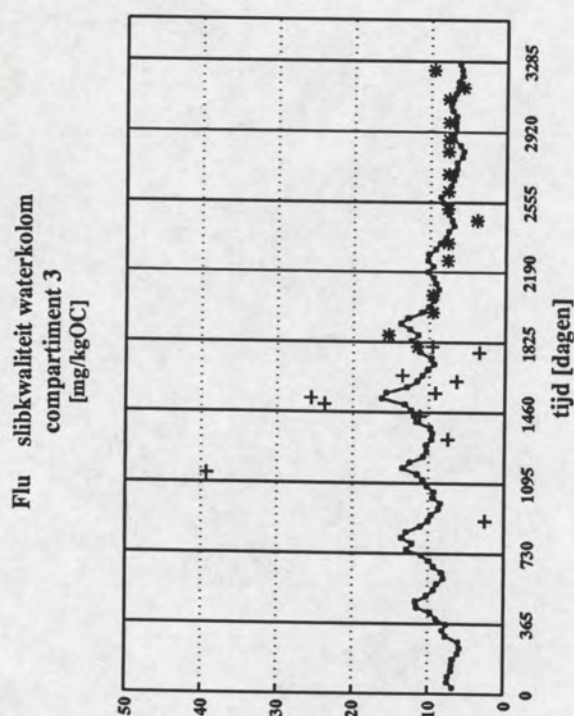
Figuur 6.23a Berekende en gemeten concentraties fluorantheen in 1984-1988 voor segment 1-4 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



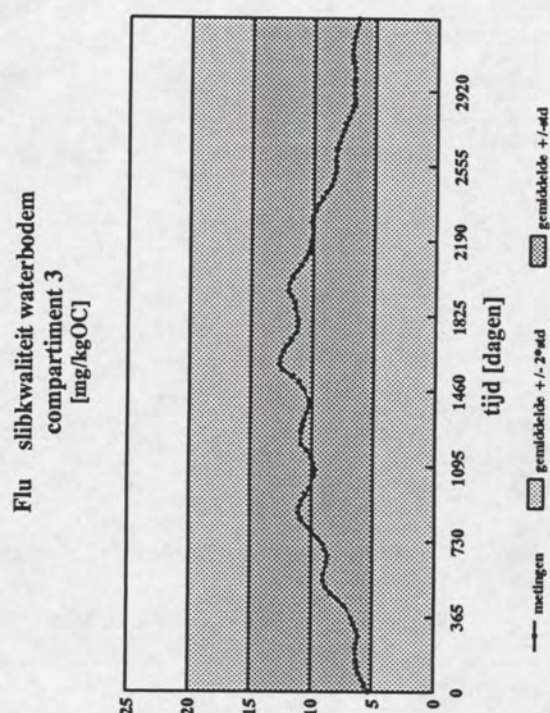
Figuur 6.23b Berekende en gemeten concentraties fluorantheen in 1984-1988 voor segment 5-8 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



IJK14

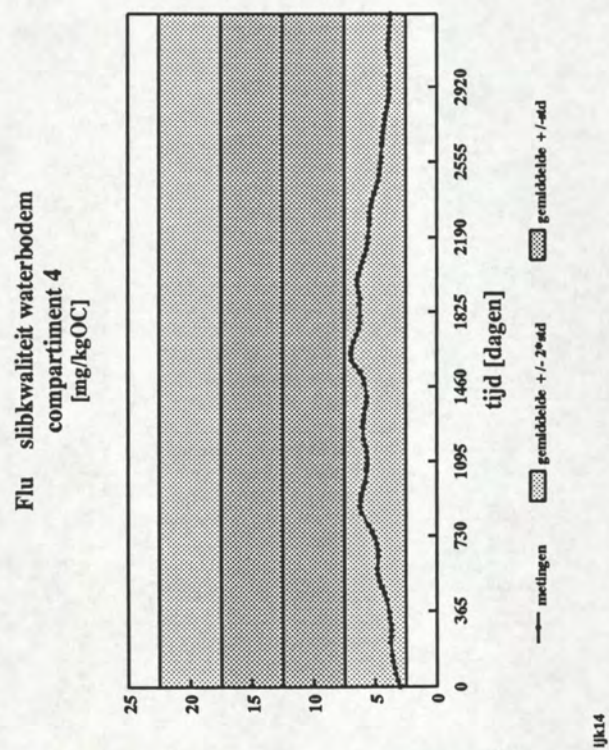
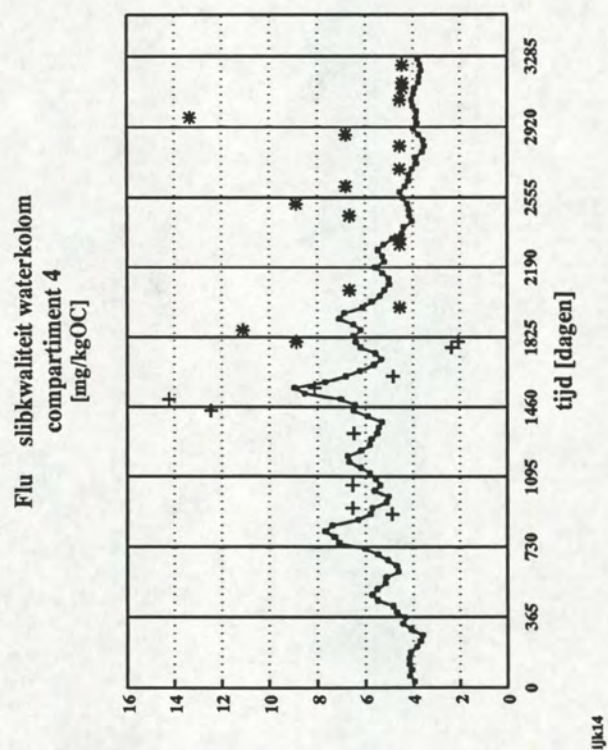
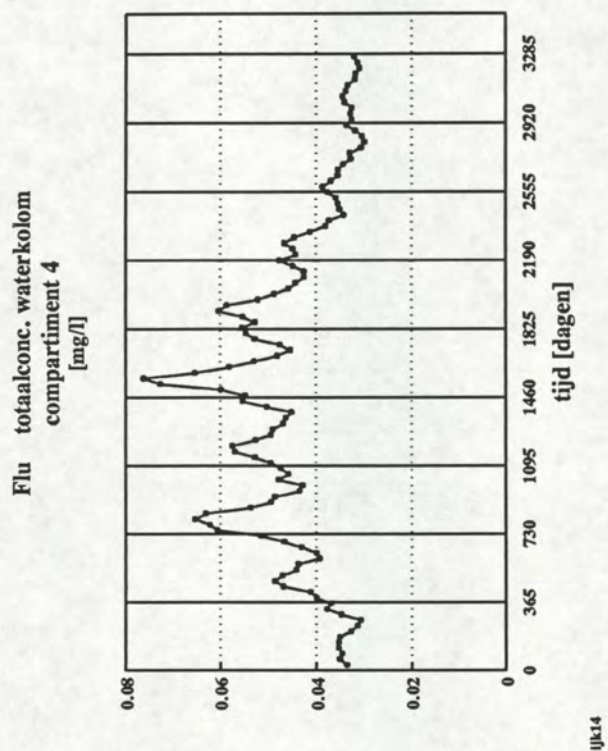


IJK14

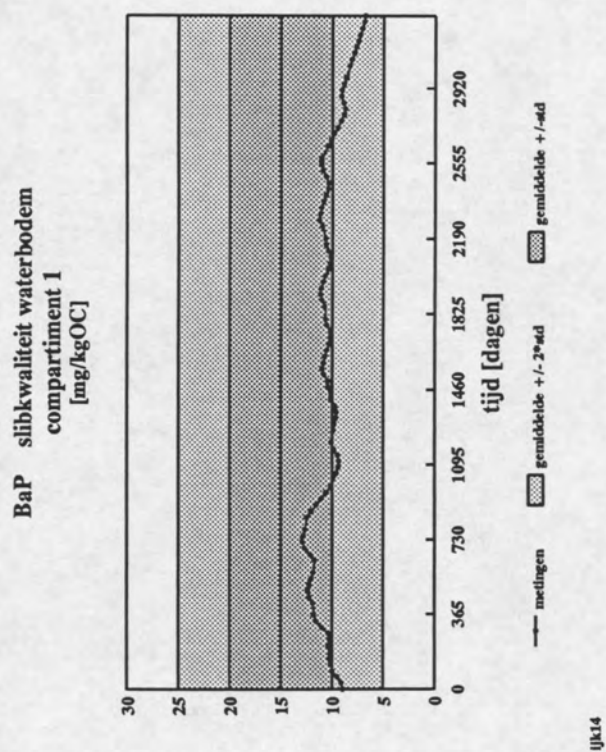
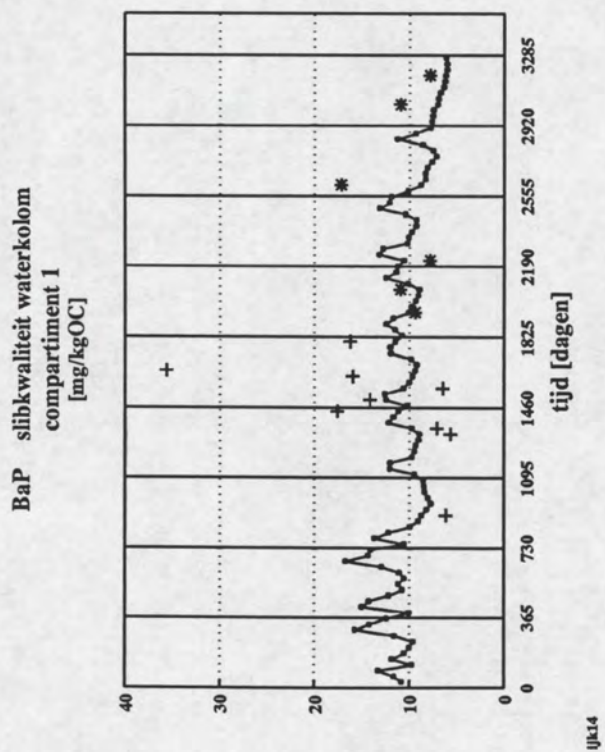
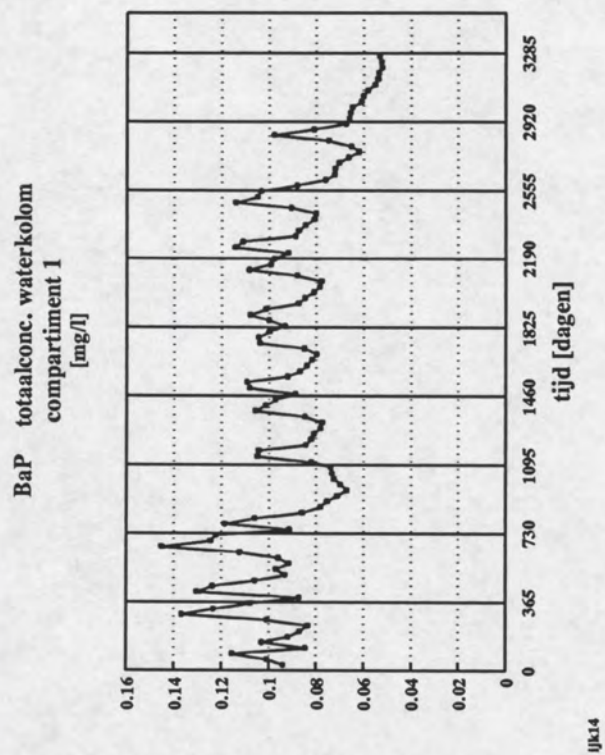


IJK14

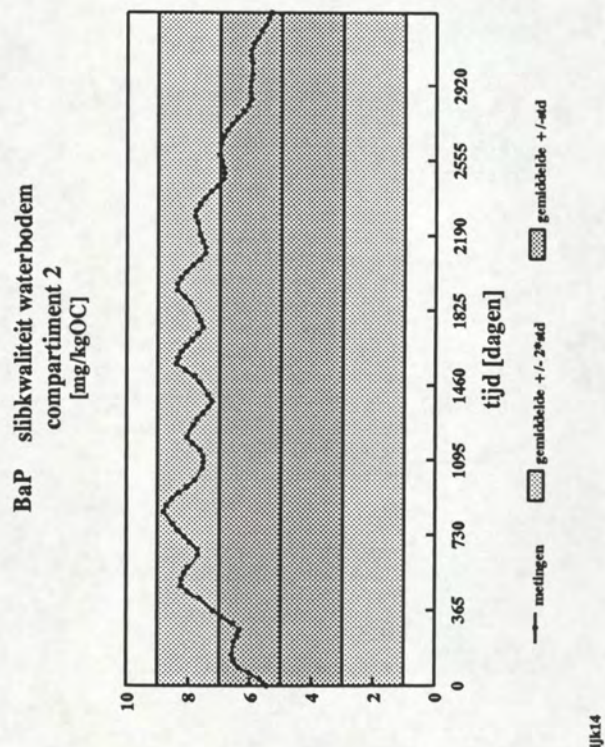
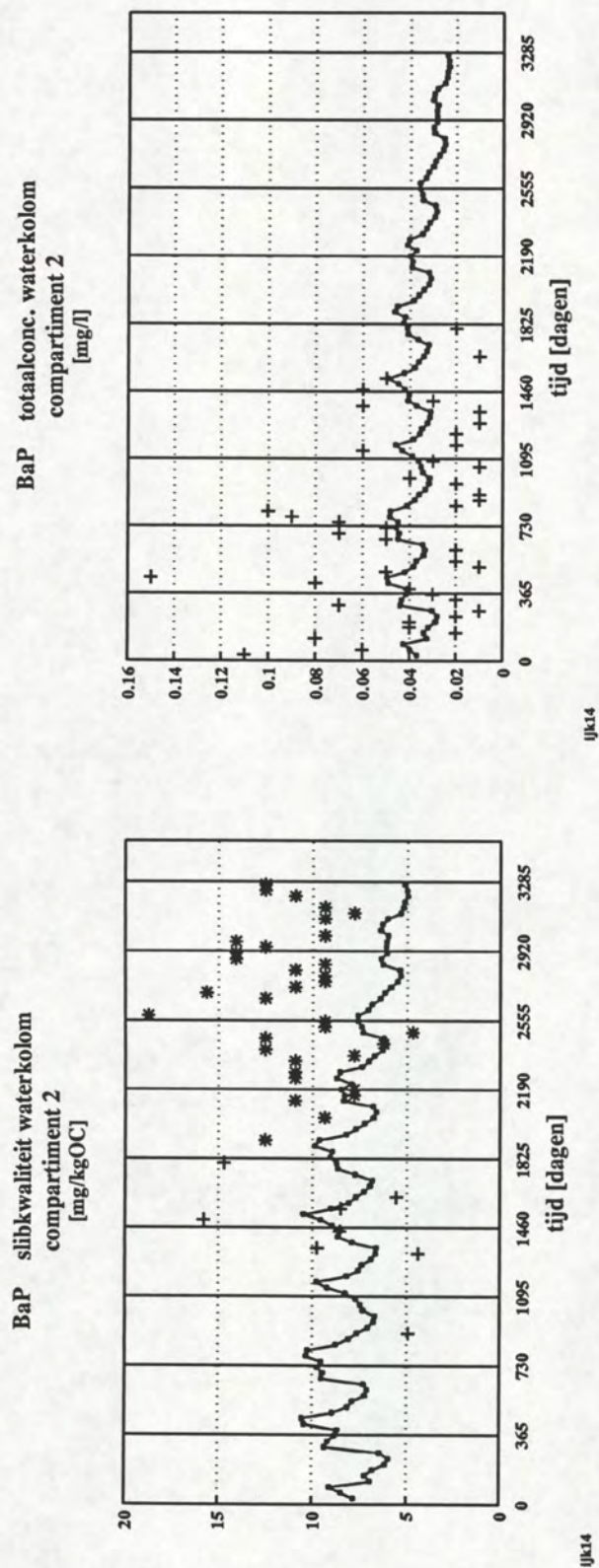
Figuur 6.23c Berekende en gemeten concentraties fluorantheen in 1984-1988 voor segment 9-12 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



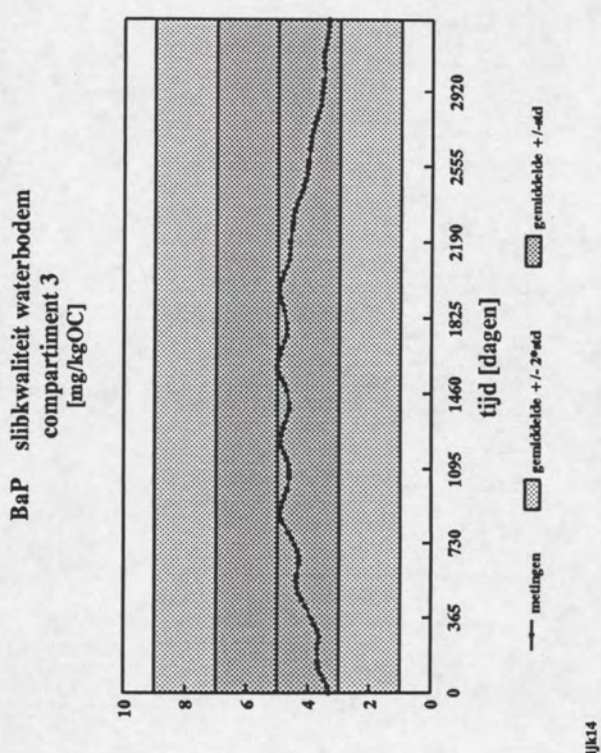
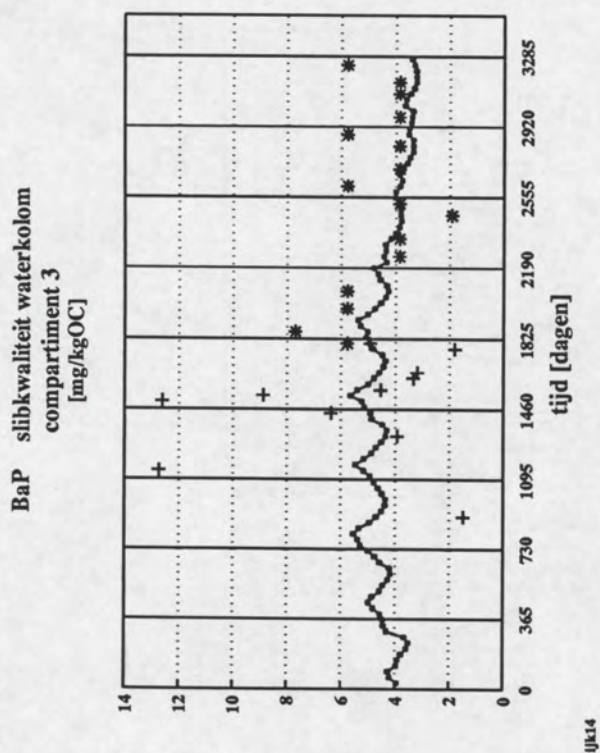
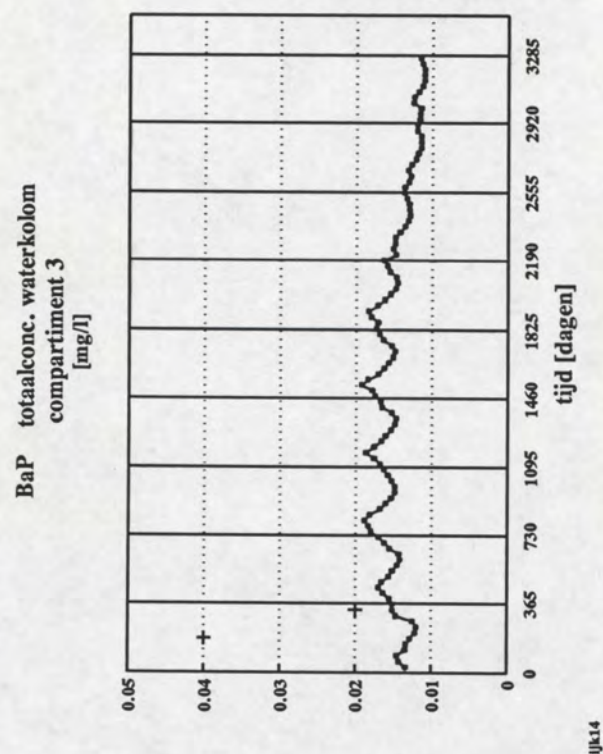
Figuur 6.23d Berekende en gemeten concentraties fluorantheen in 1984-1988 voor segment 13-14 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



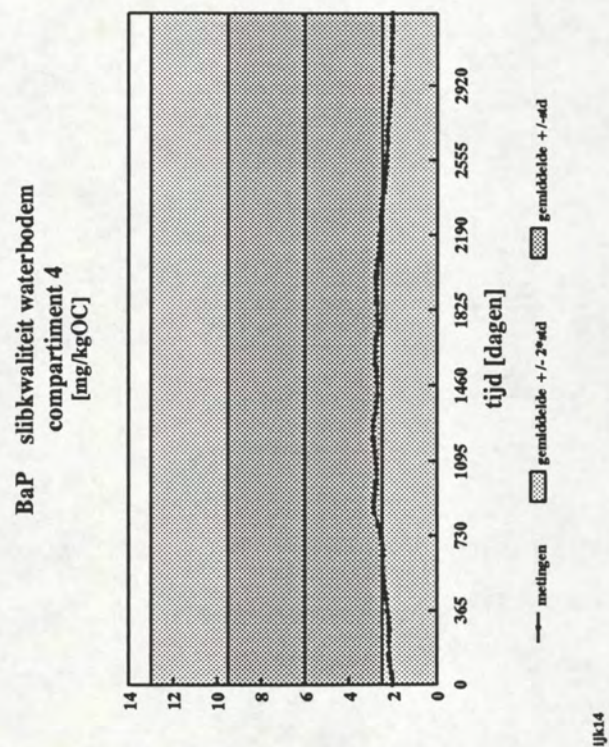
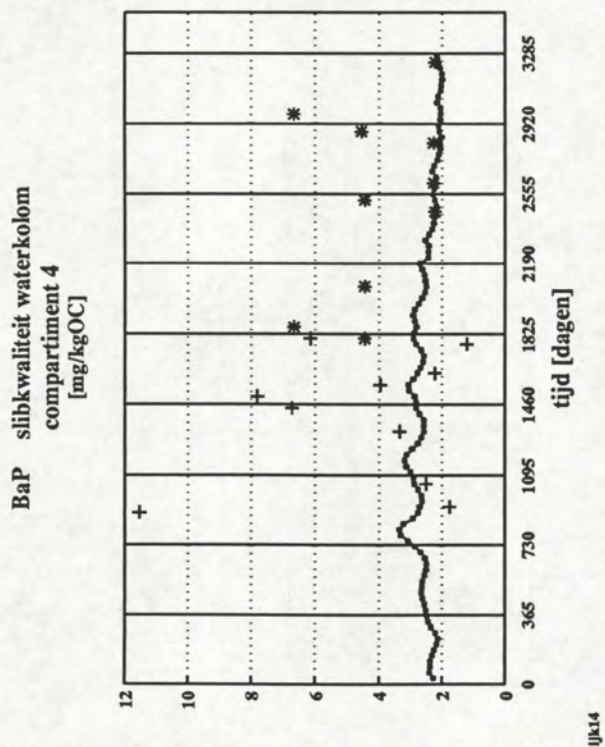
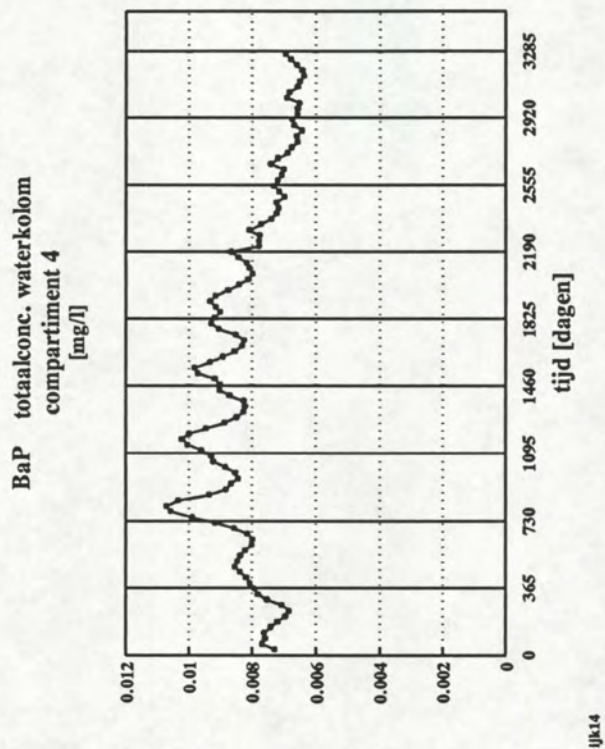
Figuur 6.24a Berekende en gemeten concentraties benzo(a)pyreen in 1984-1988 voor segment 1-4 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



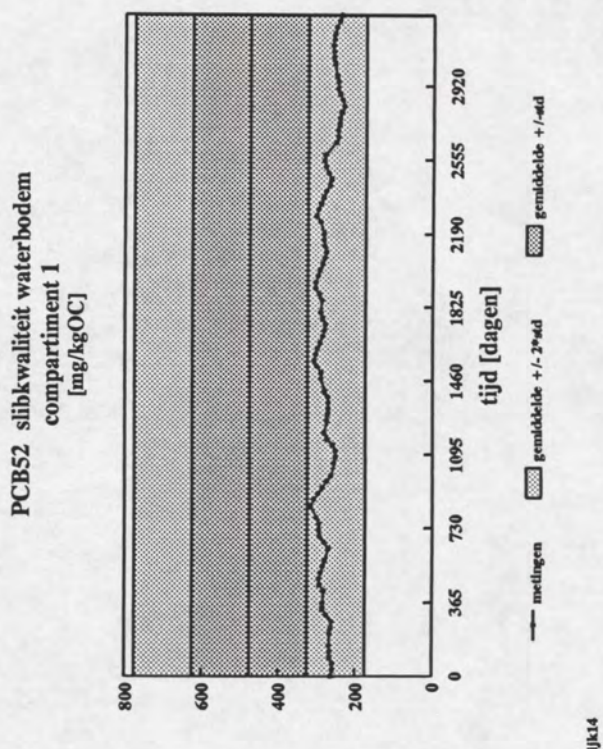
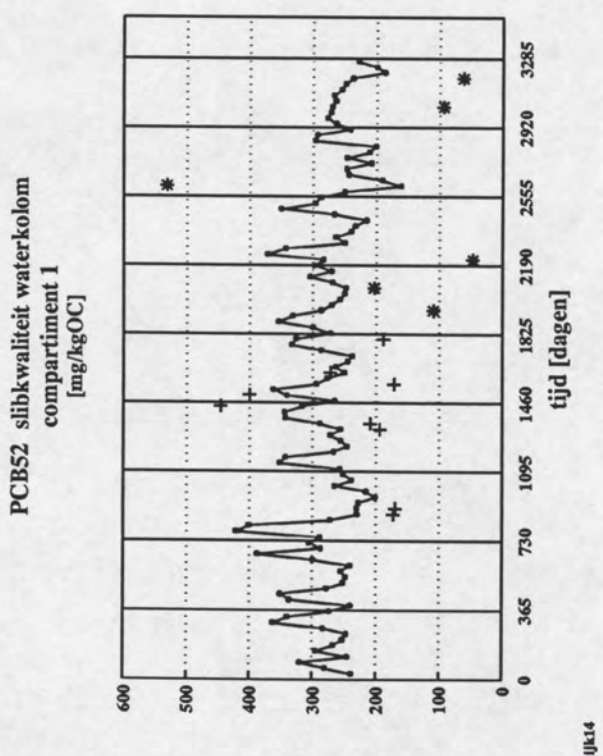
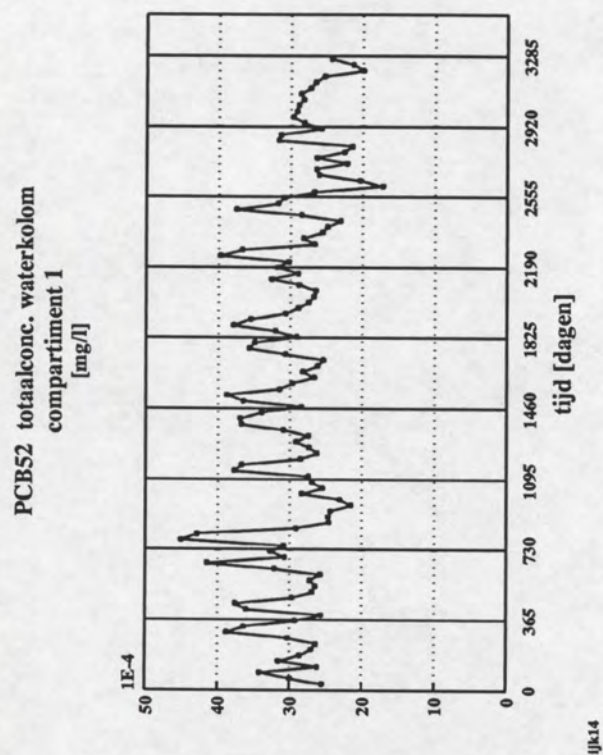
Figuur 6.24b Berekende en gemeten concentraties benzo(a)pyreen in 1984-1988 voor segment 5-8 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



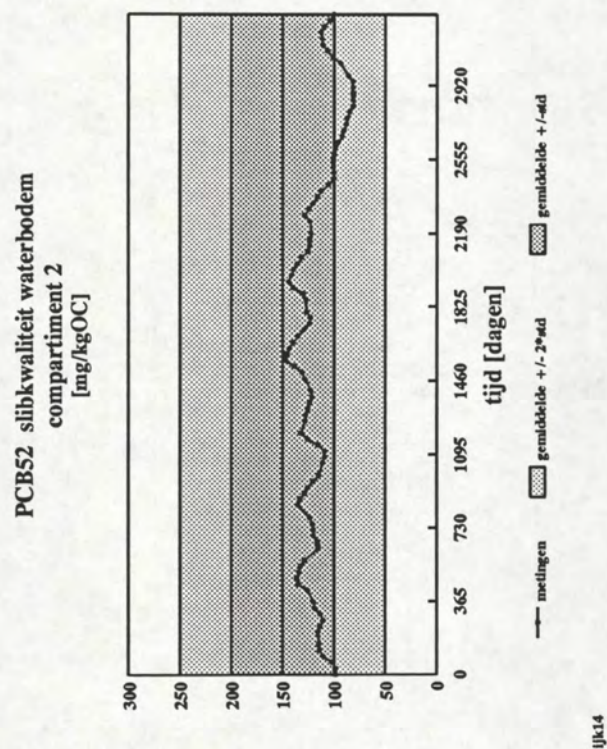
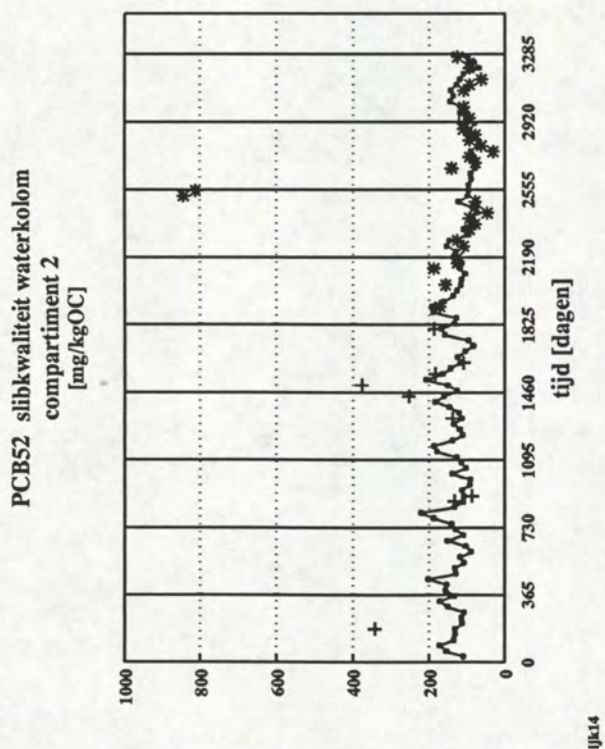
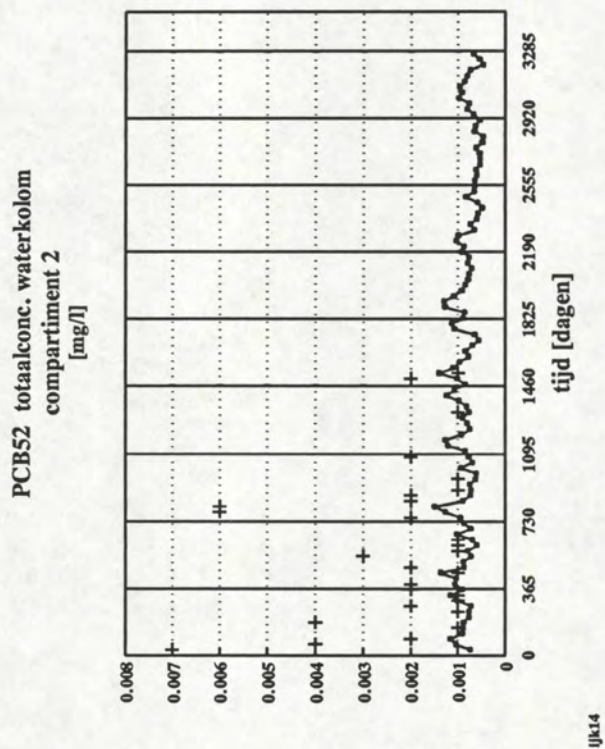
Figuur 6.24c Berekende en gemeten concentraties benzo(a)pyreen in 1984-1988 voor segment 9-12 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



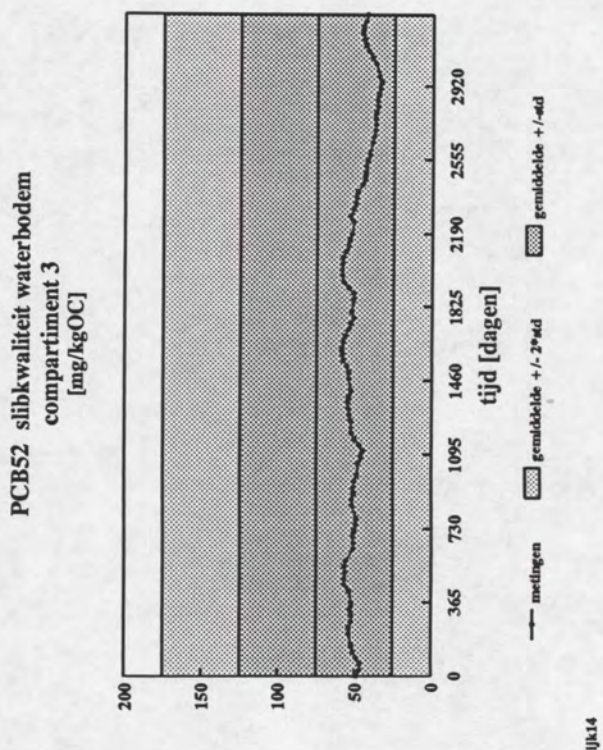
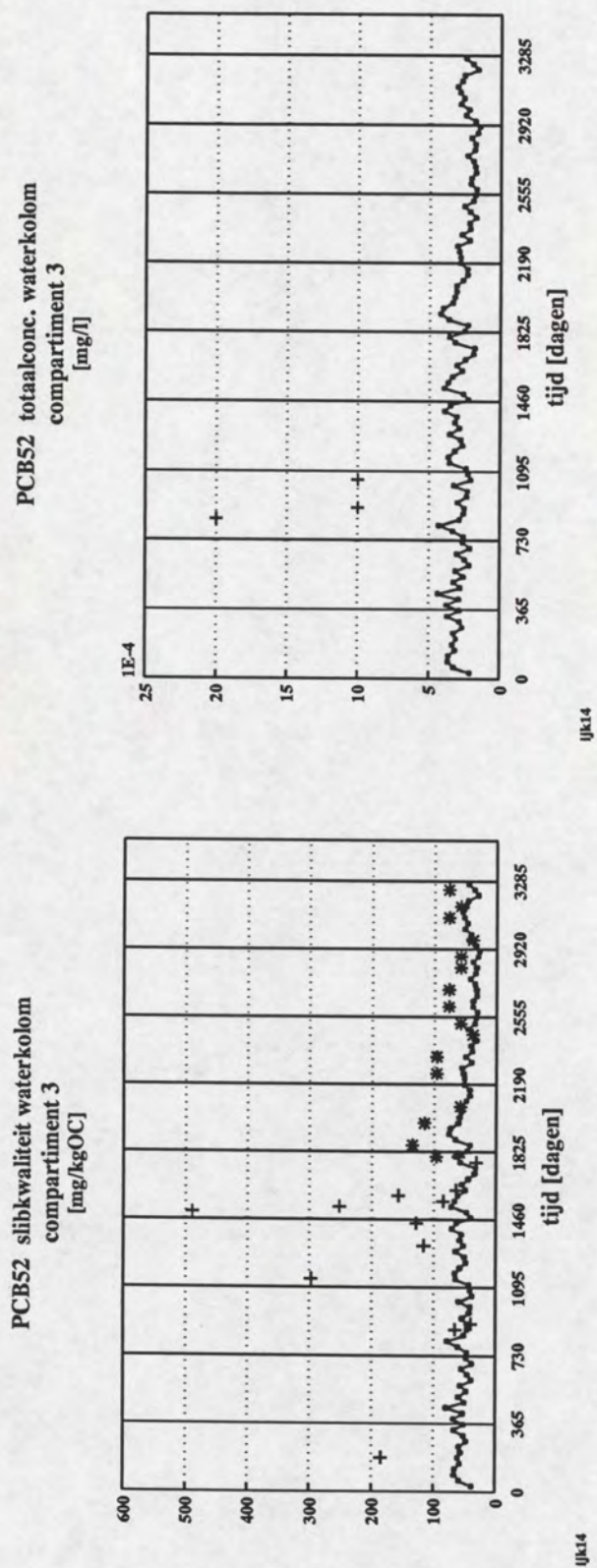
Figuur 6.24d Berekende en gemeten concentraties benzo(a)pyreen in 1984-1988 voor segment 13-14 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voortgaand aan Figuur 6.22).



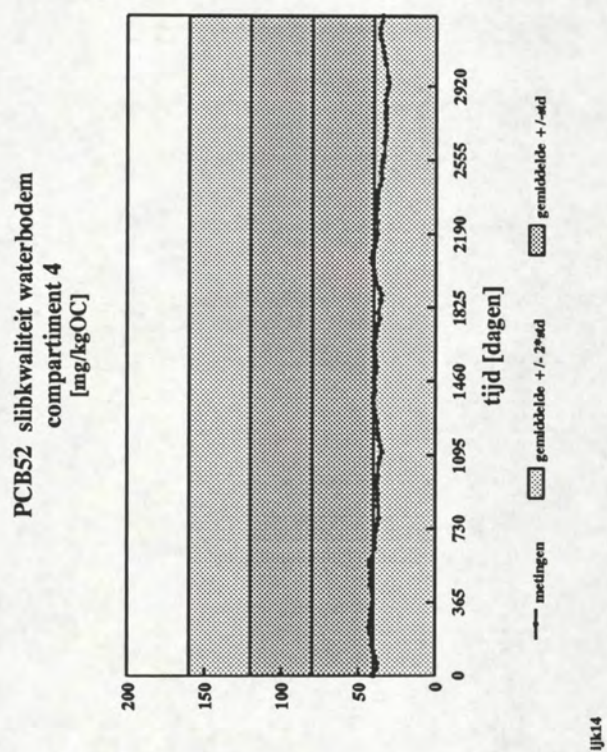
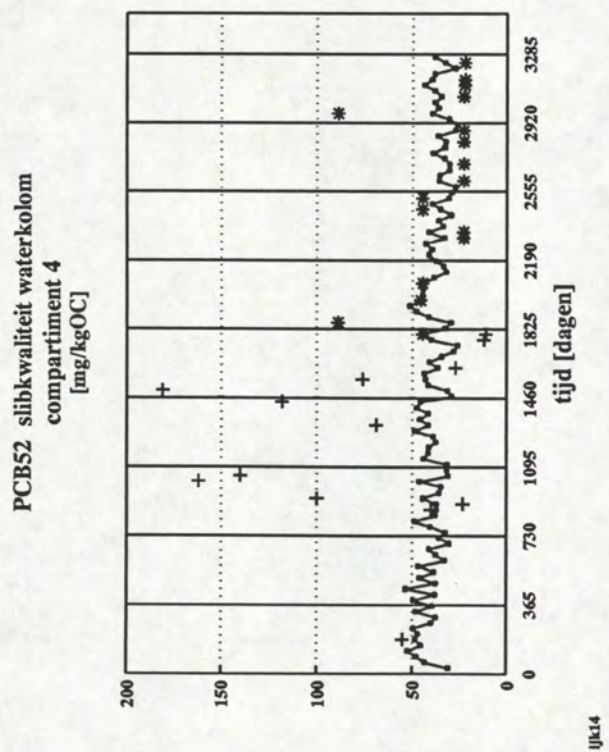
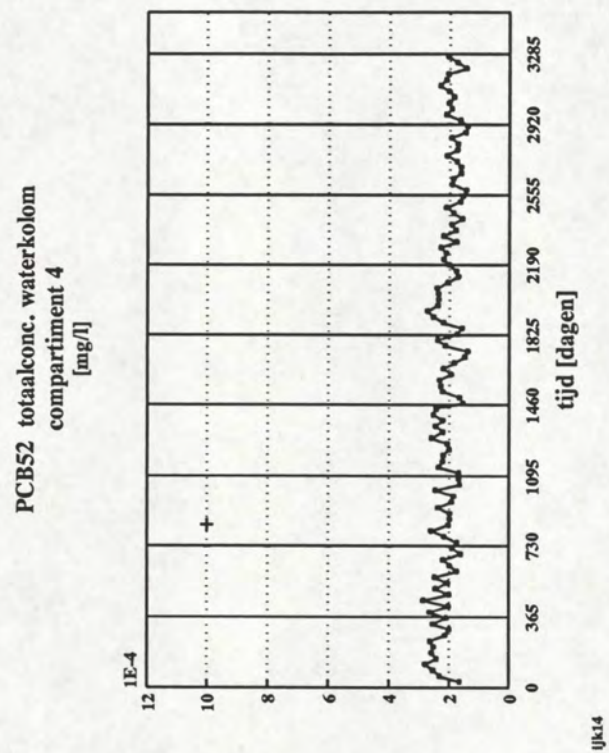
Figuur 6.25a Berekende en gemeten concentraties PCB52 in 1984-1988 voor segment 1-4 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



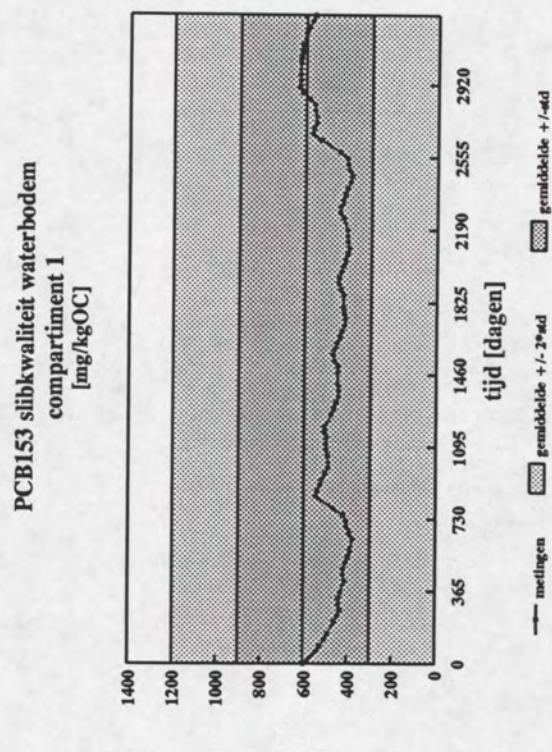
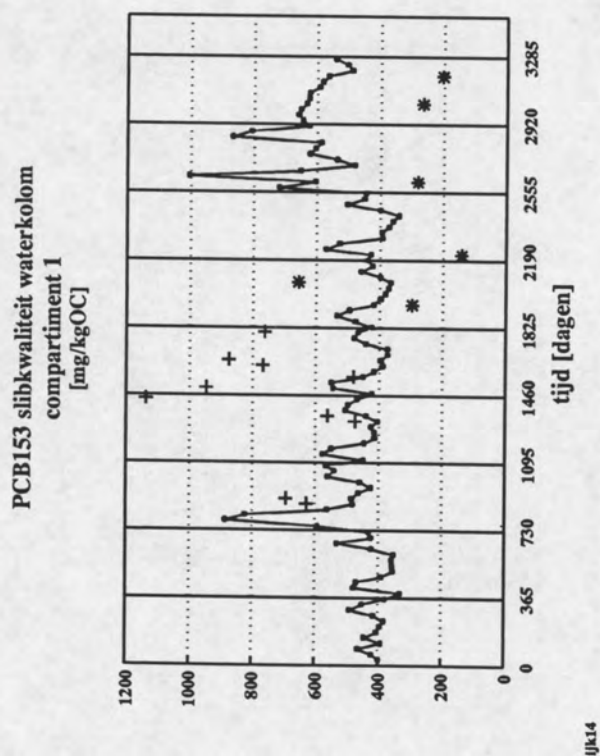
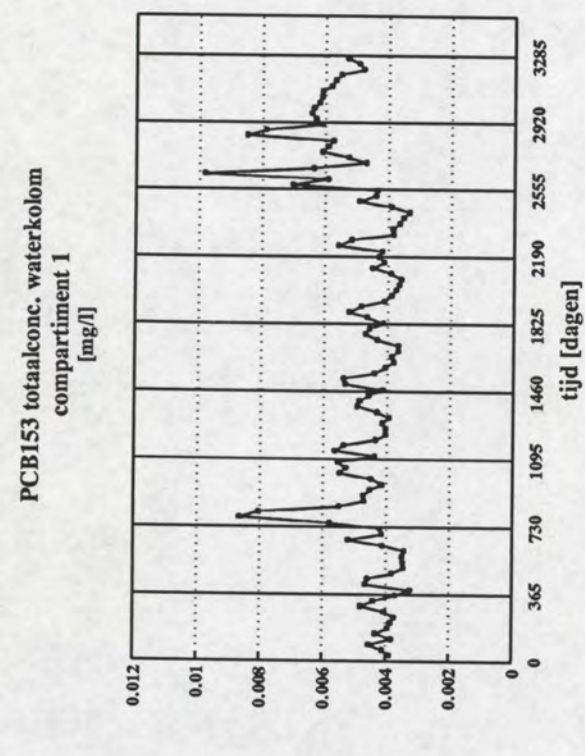
Figuur 6.25b Berekende en gemeten concentraties PCB52 in 1984-1988 voor segment 5-8 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



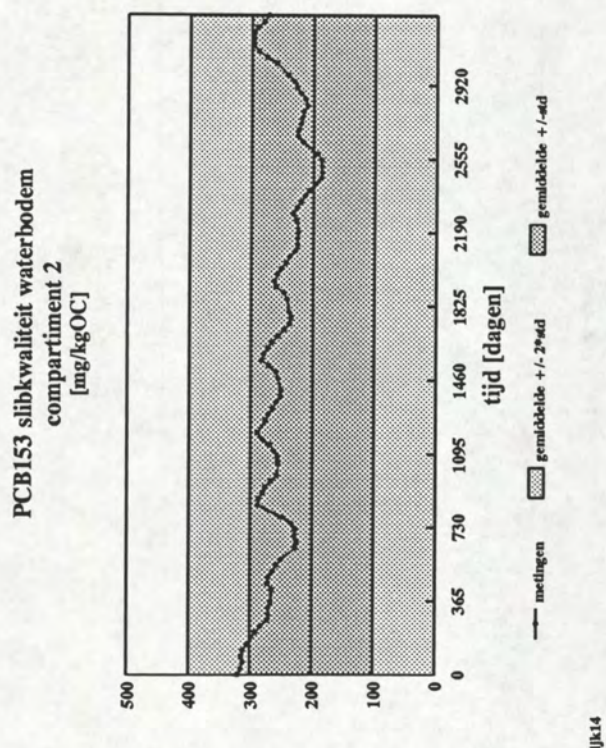
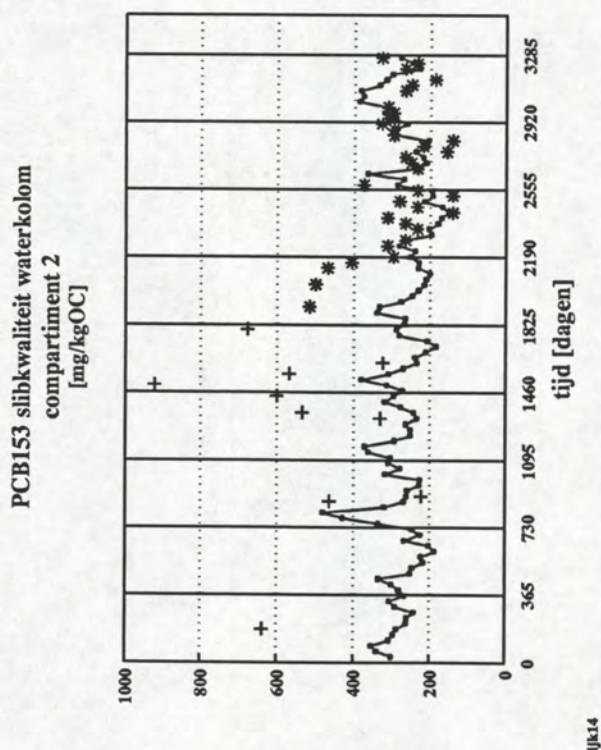
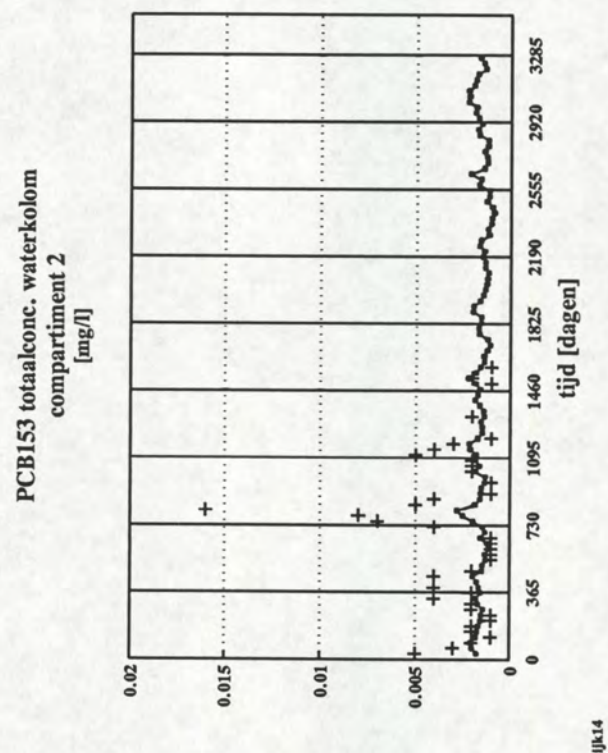
Figuur 6.25c Berekende en gemeten concentraties PCB52 in 1984-1988 voor segment 9-12 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



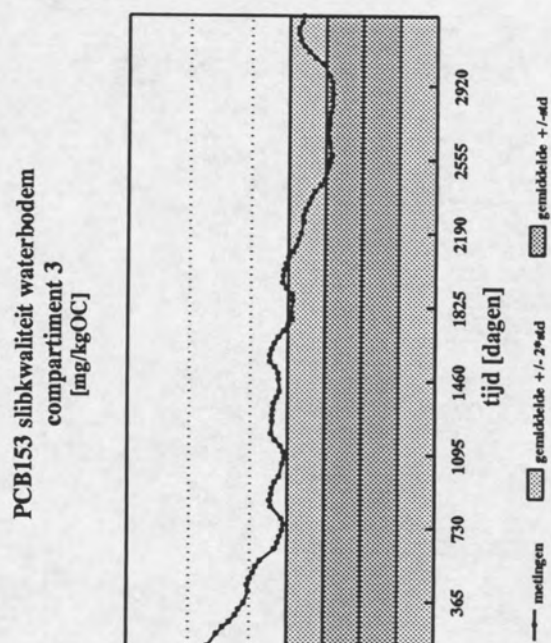
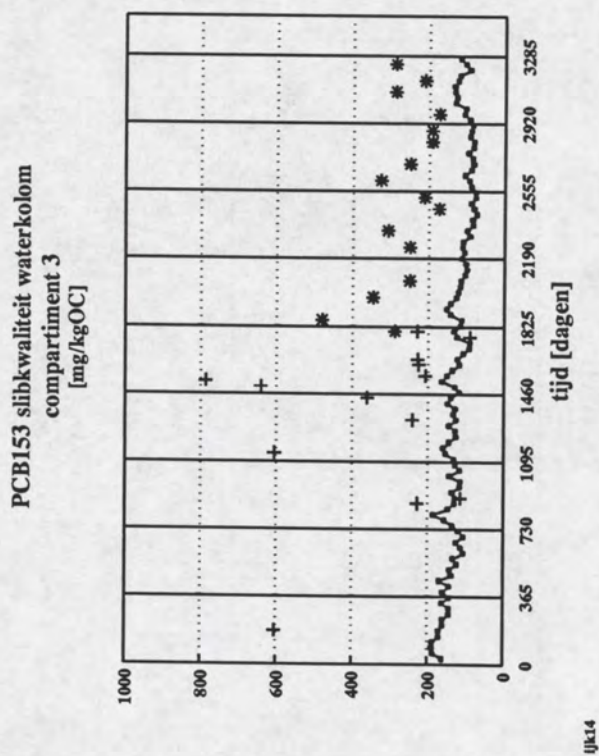
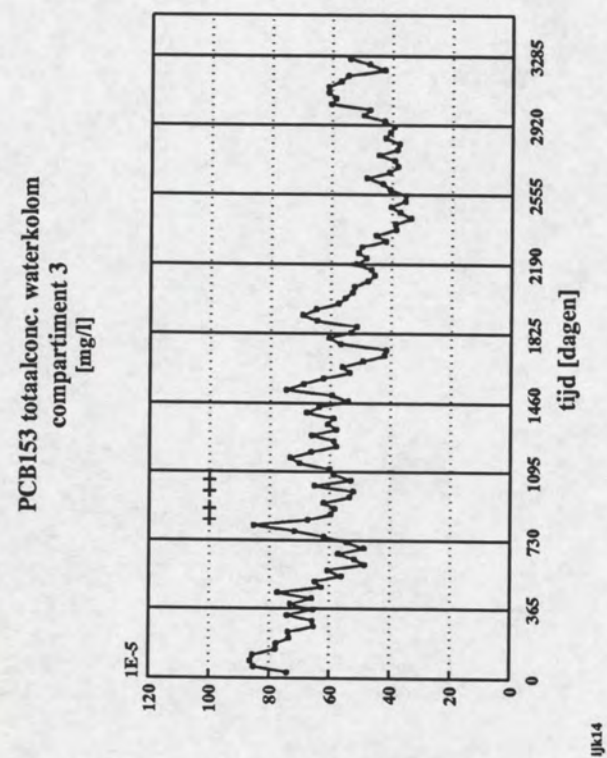
Figuur 6.25d Berekende en gemeten concentraties PCB52 in 1984-1988 voor segment 13-14 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voortgaand aan Figuur 6.22).



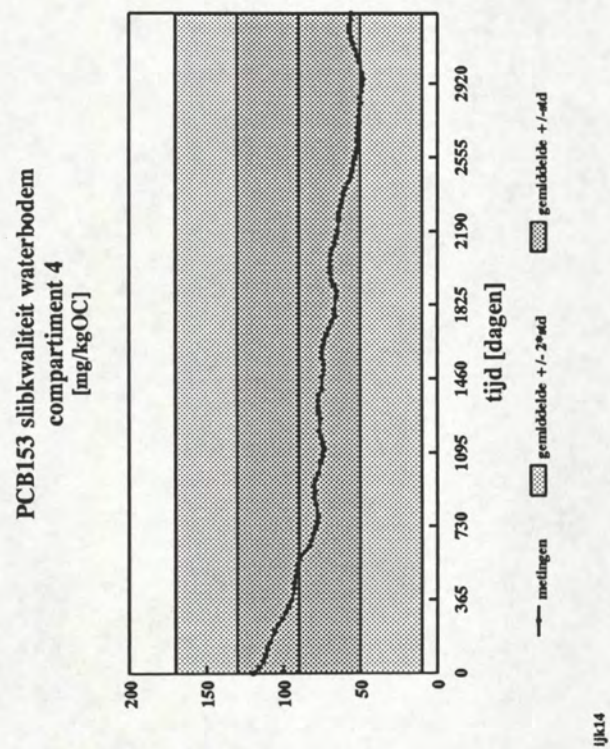
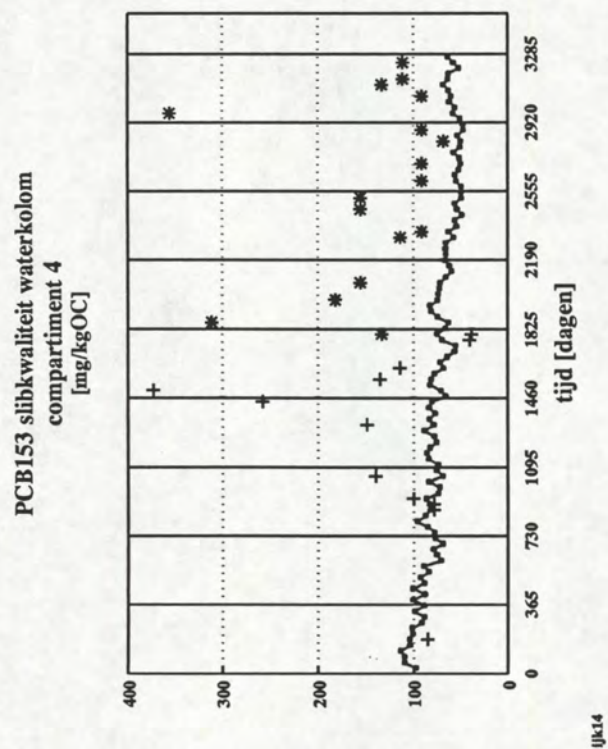
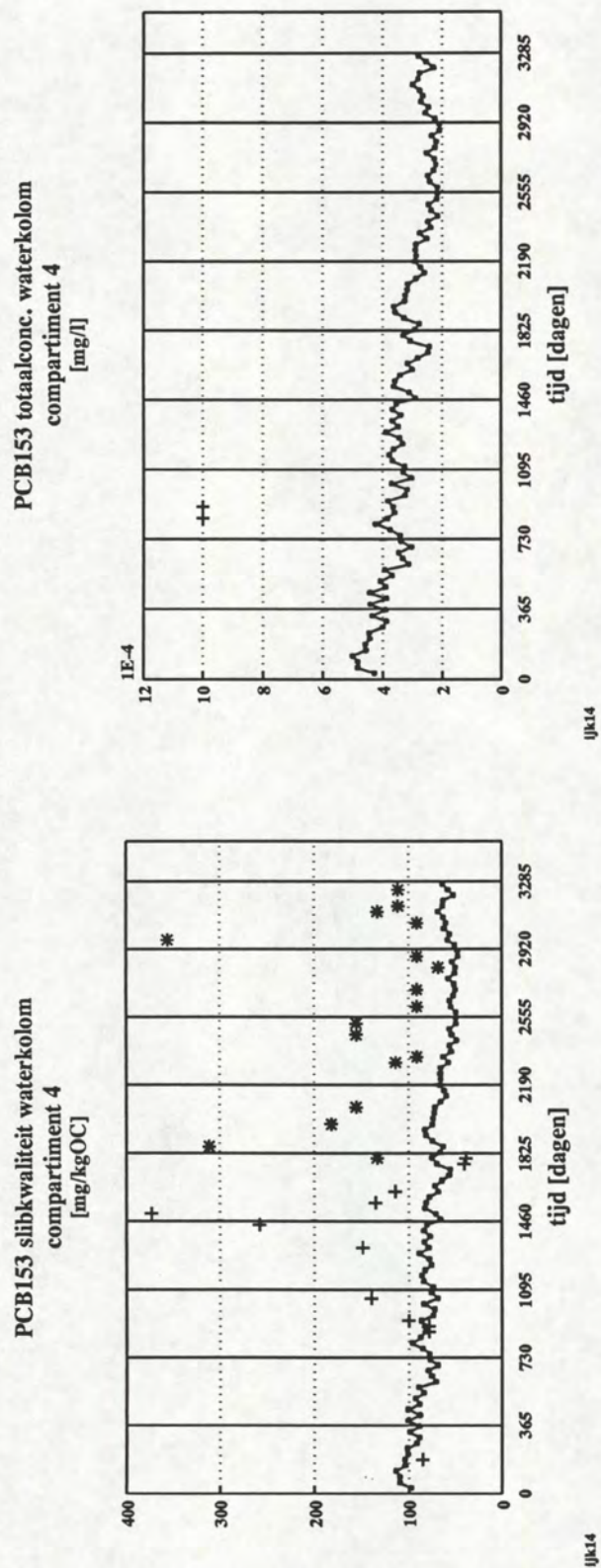
Figuur 6.26a Berekende en gemeten concentraties PCB153 in 1984-1988 voor segment 1-4 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



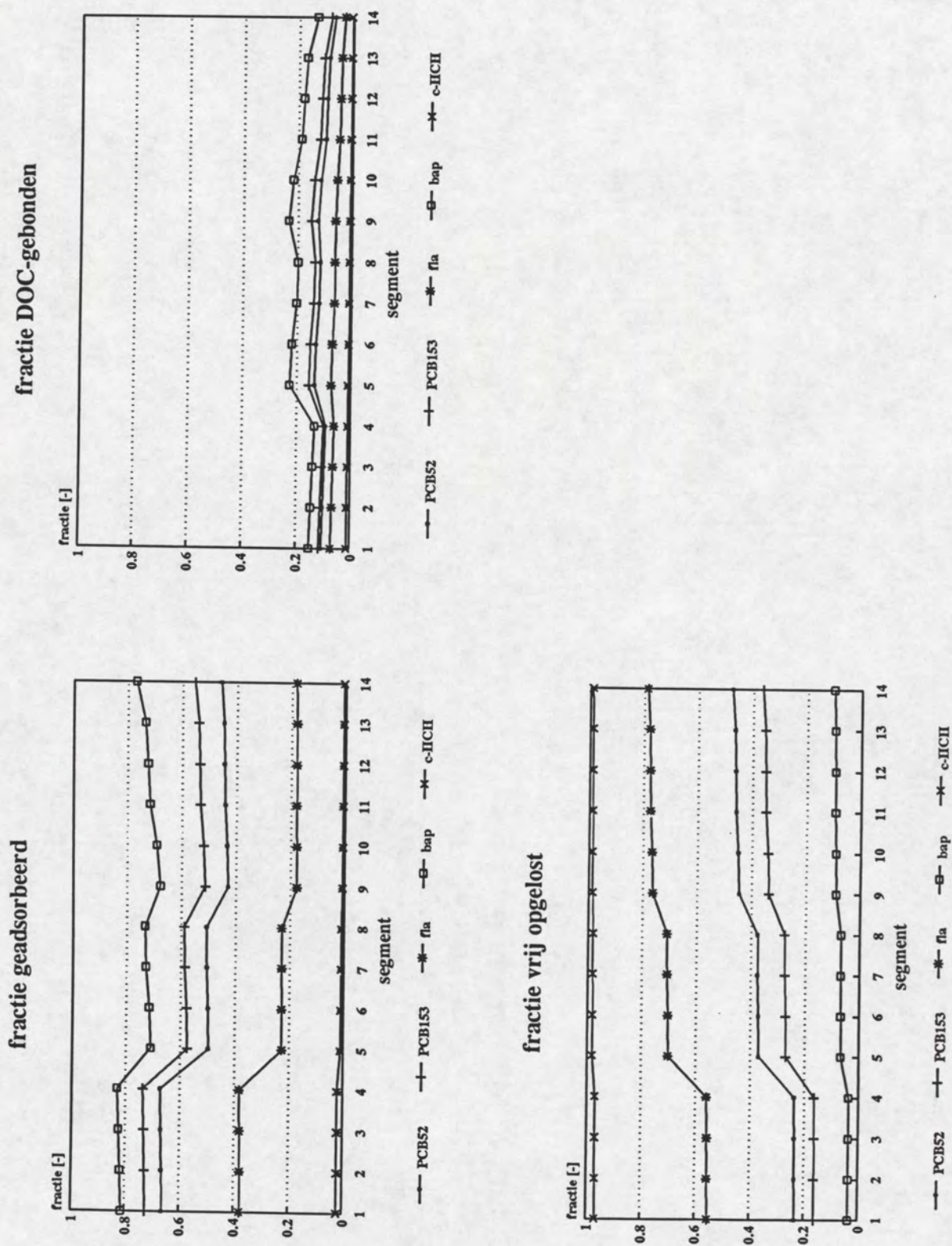
Figuur 6.26b Berekende en gemeten concentraties PCB153 in 1984-1988 voor segment 5-8 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).



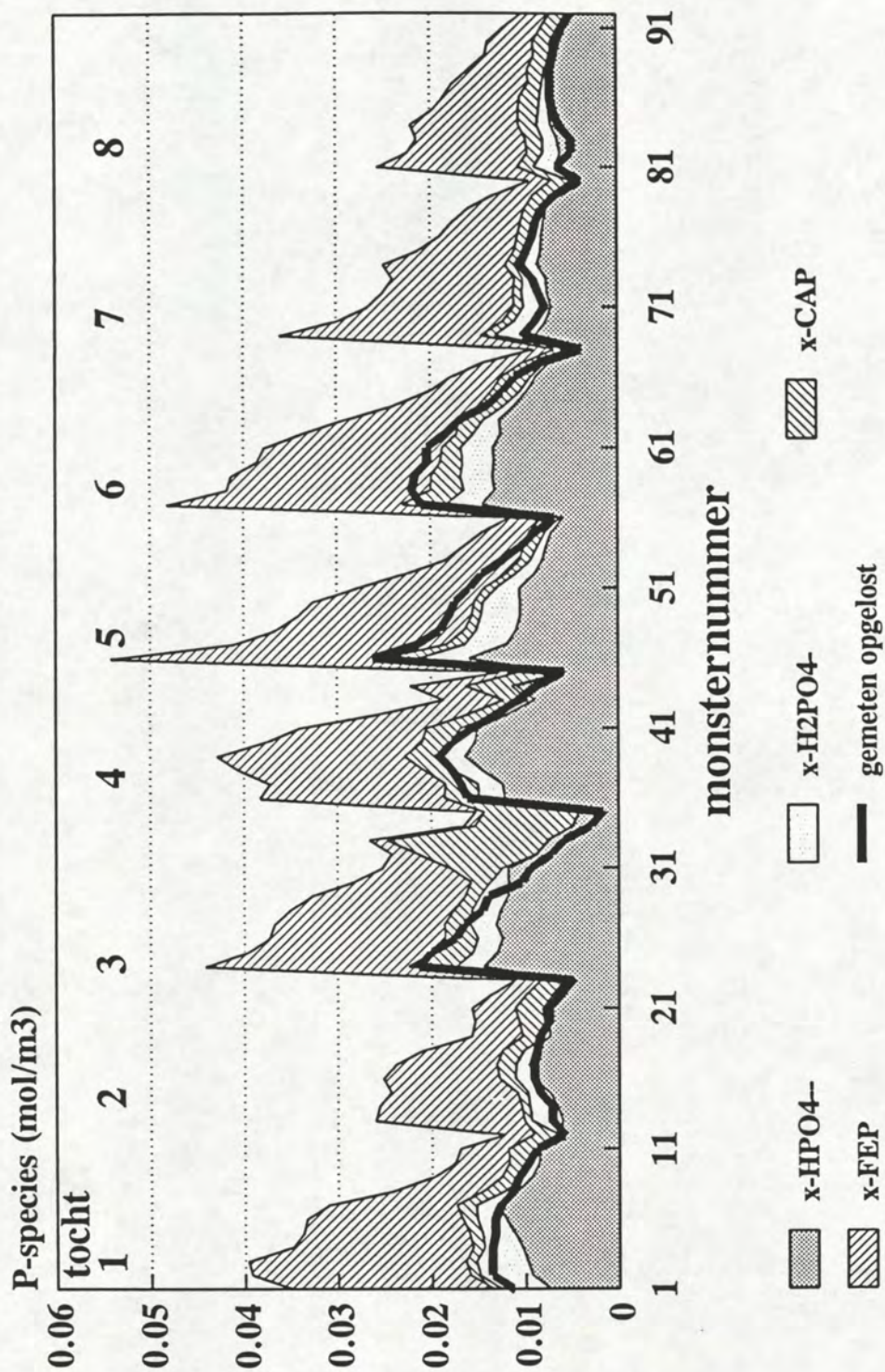
Figuur 6.26c Berekende en gemeten concentraties PCB153 in 1984-1988 voor segment 9-12 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voortgaand aan Figuur 6.22).



Figuur 6.26d Berekende en gemeten concentraties PCB153 in 1984-1988 voor segment 13-14 (legenda slibkwaliteit waterbodem: voorafgaand aan Figuur 6.22).

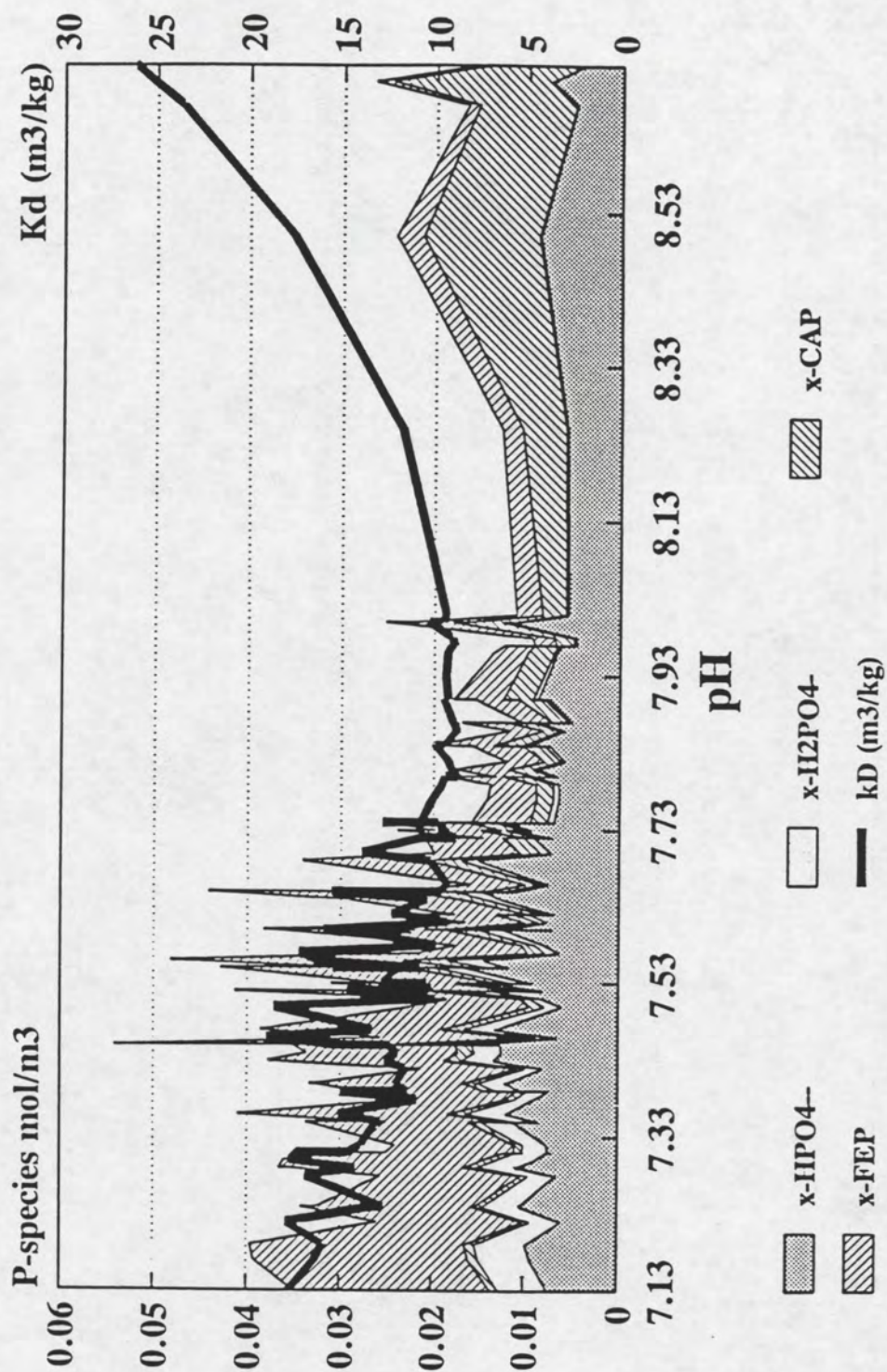


Figuur 6.27 Fractionering van de gemodelleerde organische micro-verontreinigingen



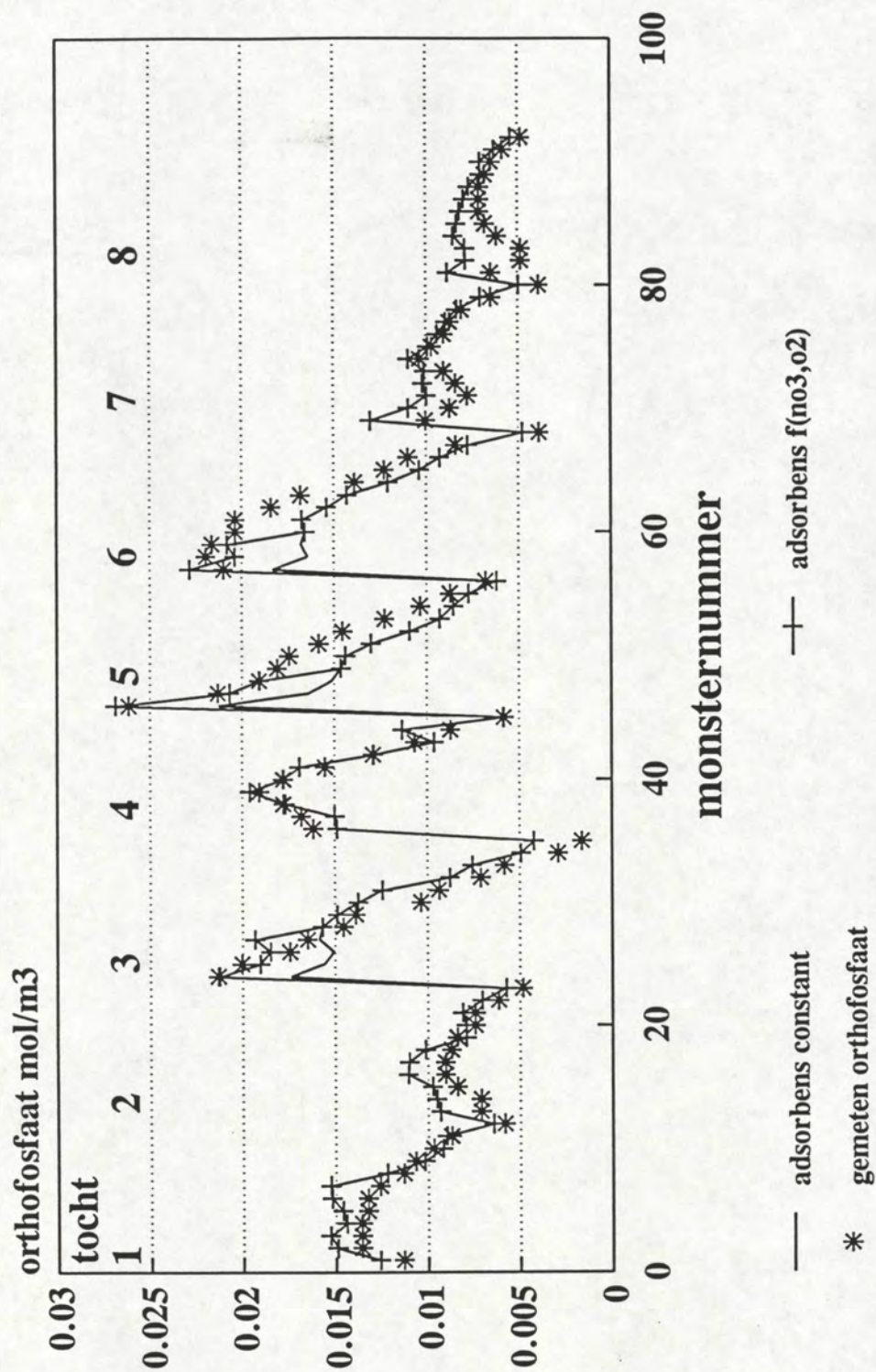
specfit.cht

Figuur 6.28 Berekende fosfaatspeciatie voor de 91 monsters uit de SAWES-vaartochten gegroepeerd naar vaartocht (in mol/m³); telkens is een opeenvolging te zien van monsters vanaf Rupelmonde (hoog totaalfosfaat) tot Vlissingen (laag totaalfosfaat); de vaartochten zijn chronologisch weergegeven; de getrokken lijn staat voor de gemeten orthofosfaatconcentratie.

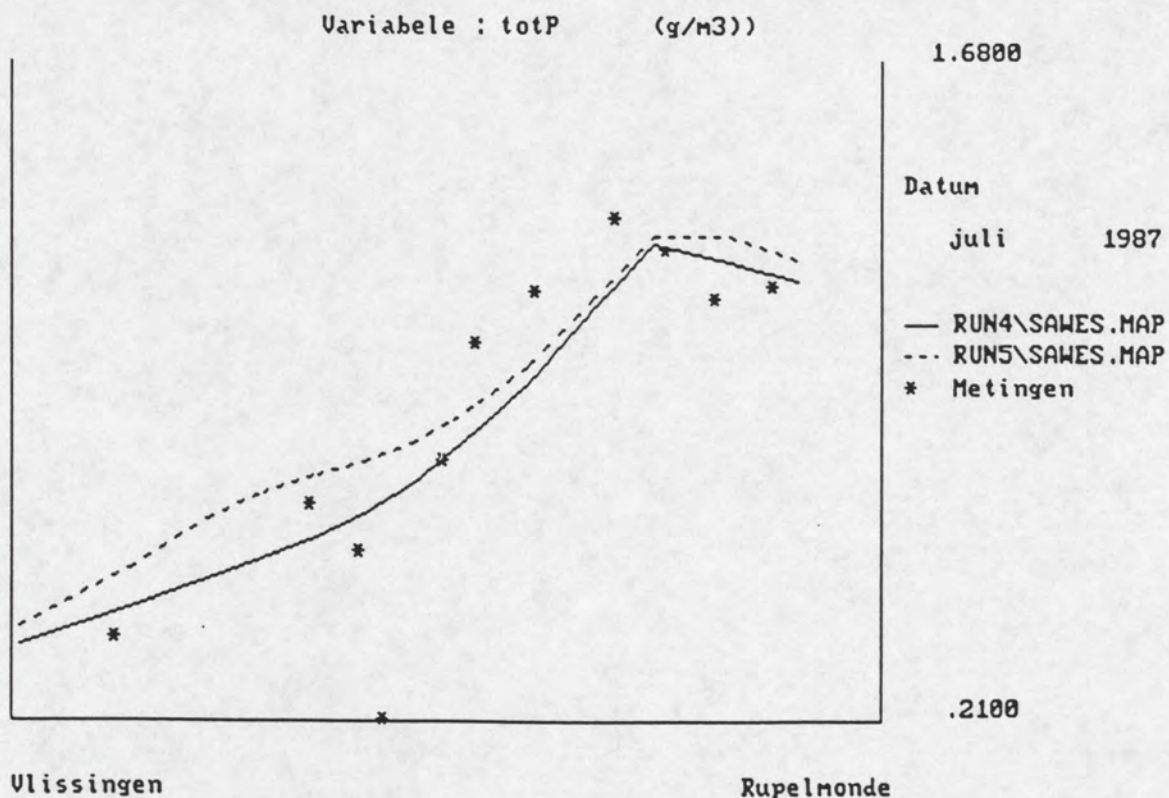
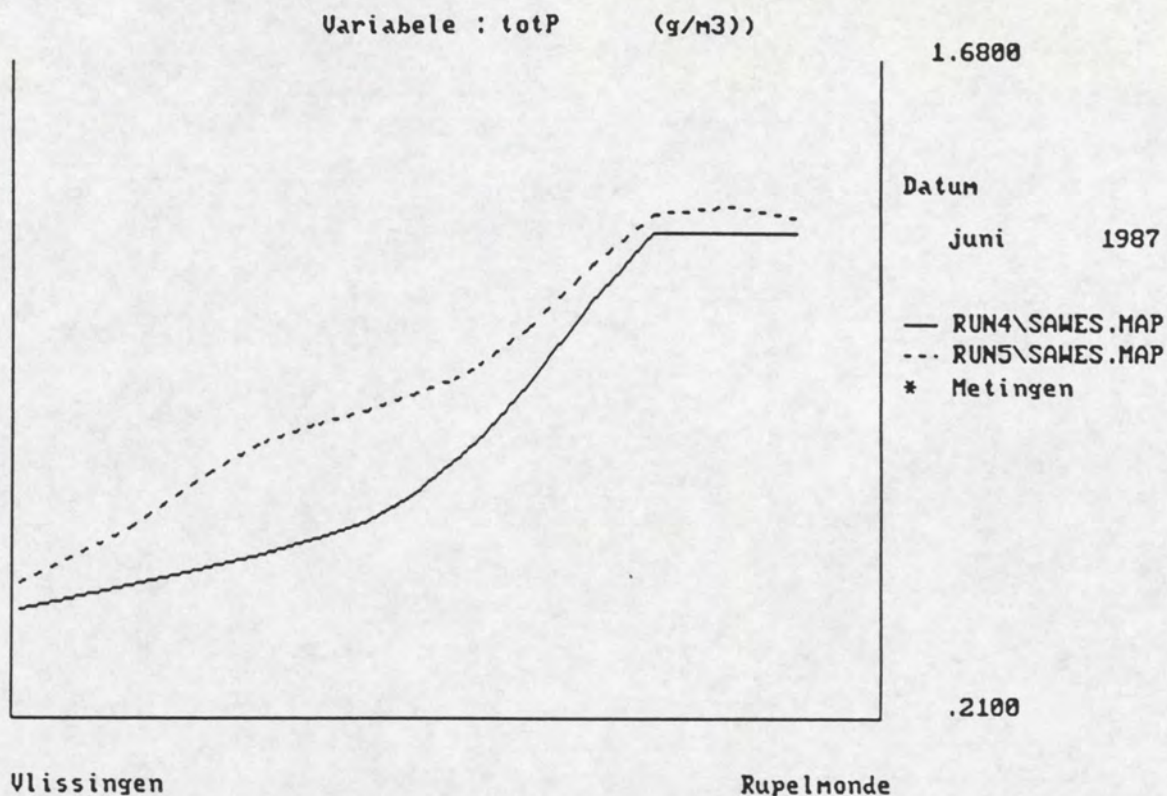


specdef.cht

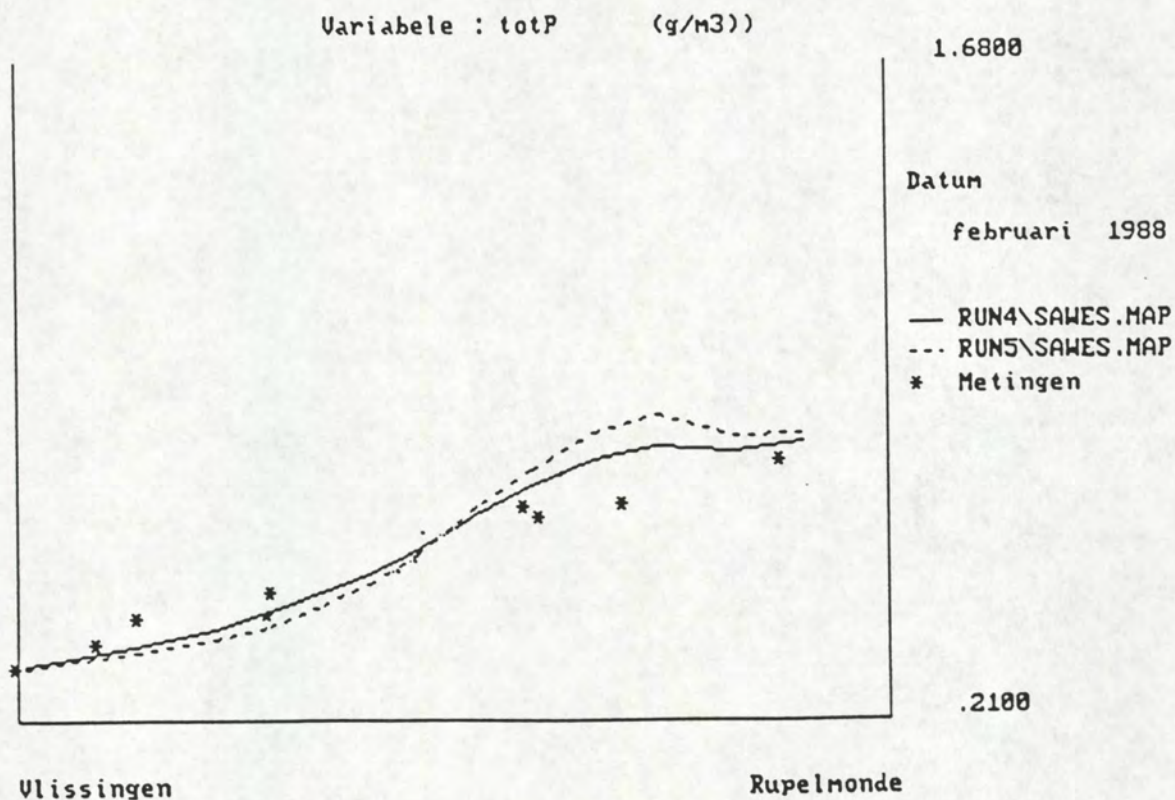
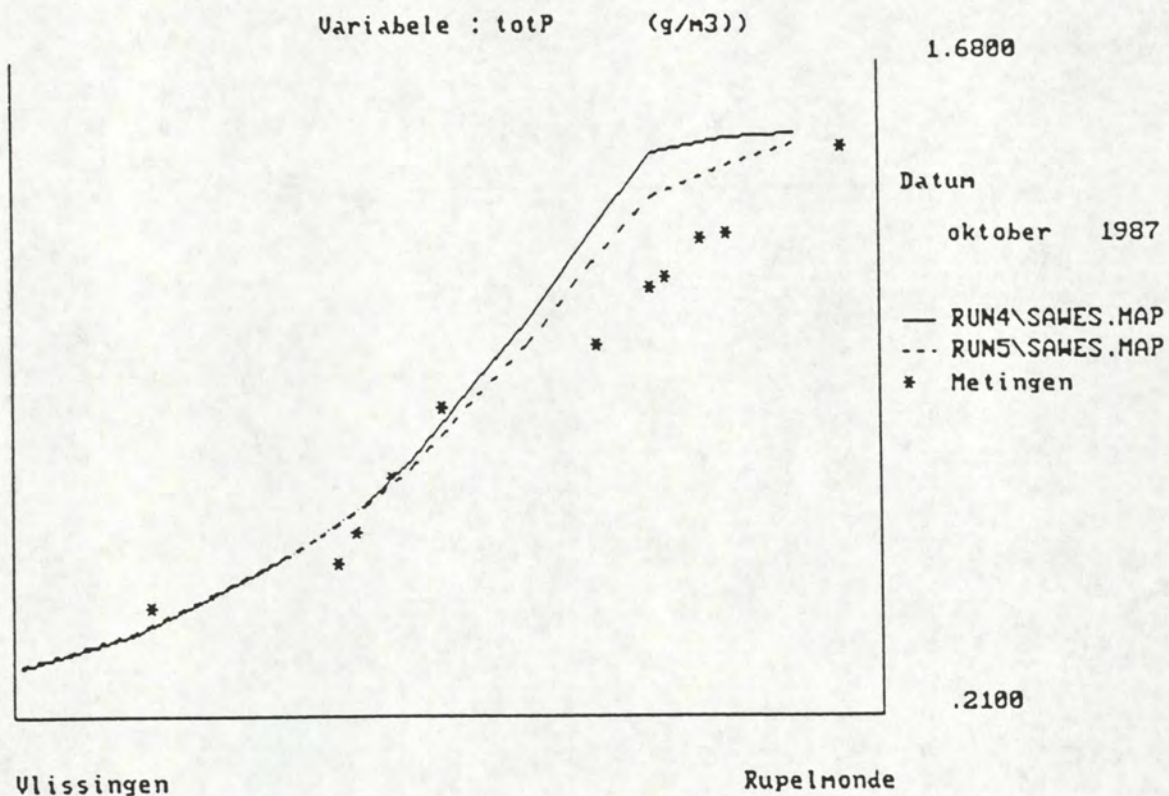
Figuur 6.29 Relatie tussen gemeten pH, de berekende fosfaatspeciatië (mol/m³) en de berekende K_d van fosfaat (m³/kg).



Figuur 6.30 Bij autocalibratie berekende orthofosfaatconcentratie (in mol/m³) voor de 91 monsters uit de SAWES-vaartochten gegroepeerd naar vaartocht, met en zonder precipitatie van adsorbens; telkens is een opeenvolging te zien van monsters vanaf Rupelmonde (hoog orthofosfaat) tot Vlissingen (laag orthofosfaat); de vaartochten zijn chronologisch weergegeven.

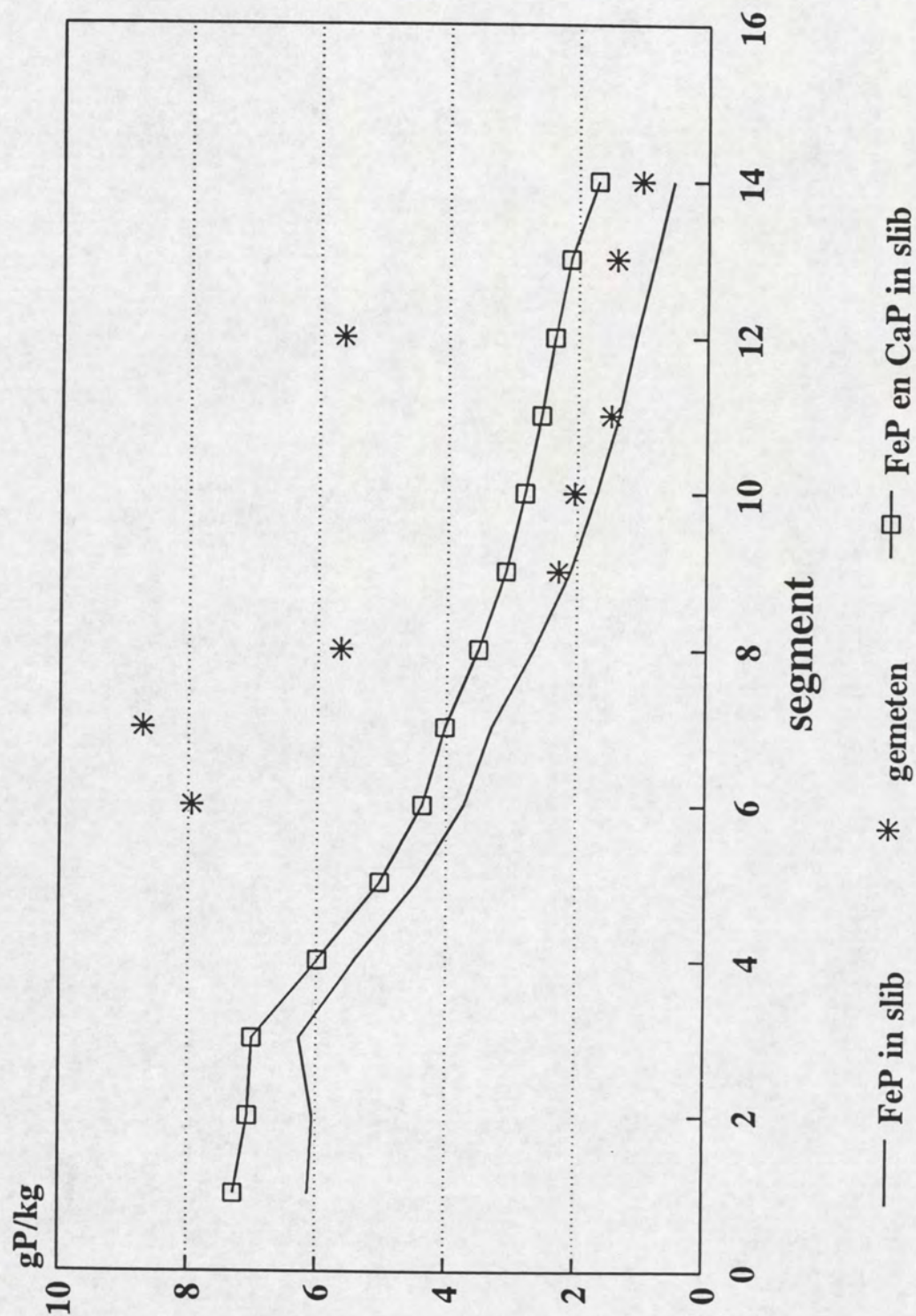


Figuur 6.31 Lengteprofiel van de totaalfosfaatconcentratie (gP/m³) voor 4 tijdstippen met karakteristieke verschillen tussen berekeningen met en zonder bodemwateruitwisseling.

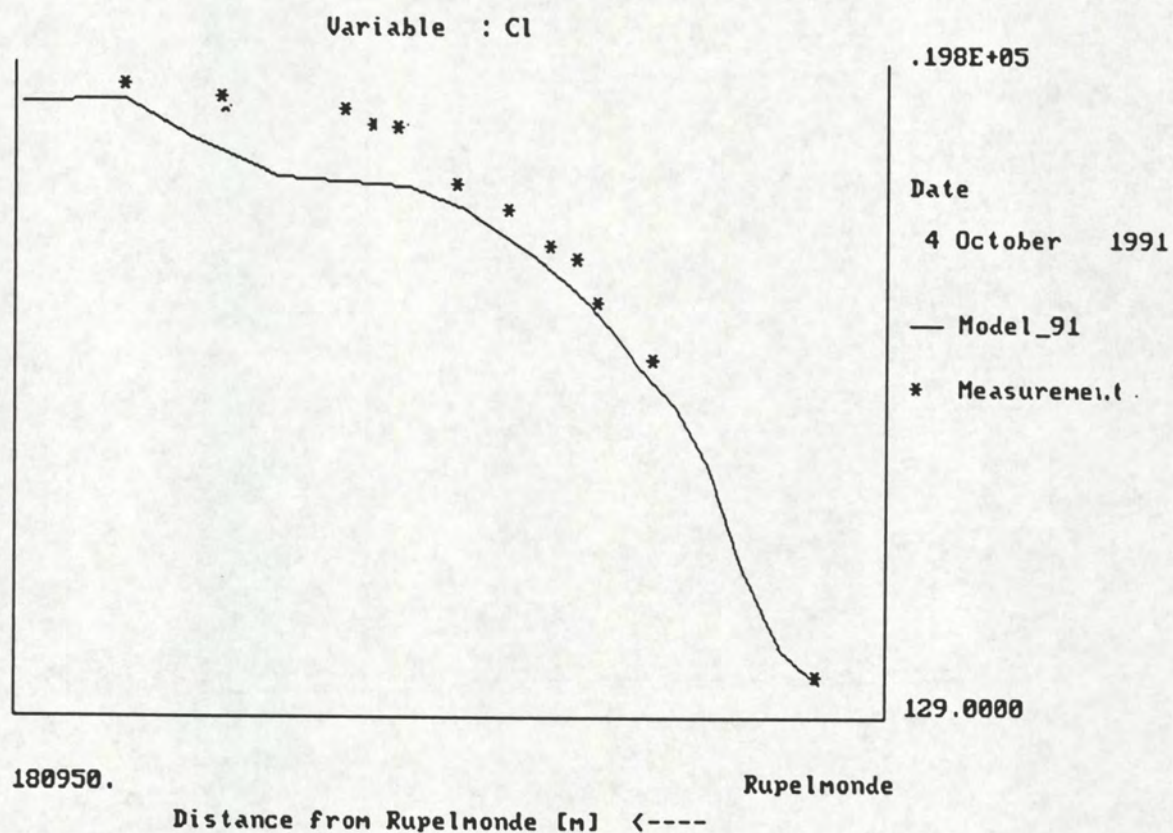
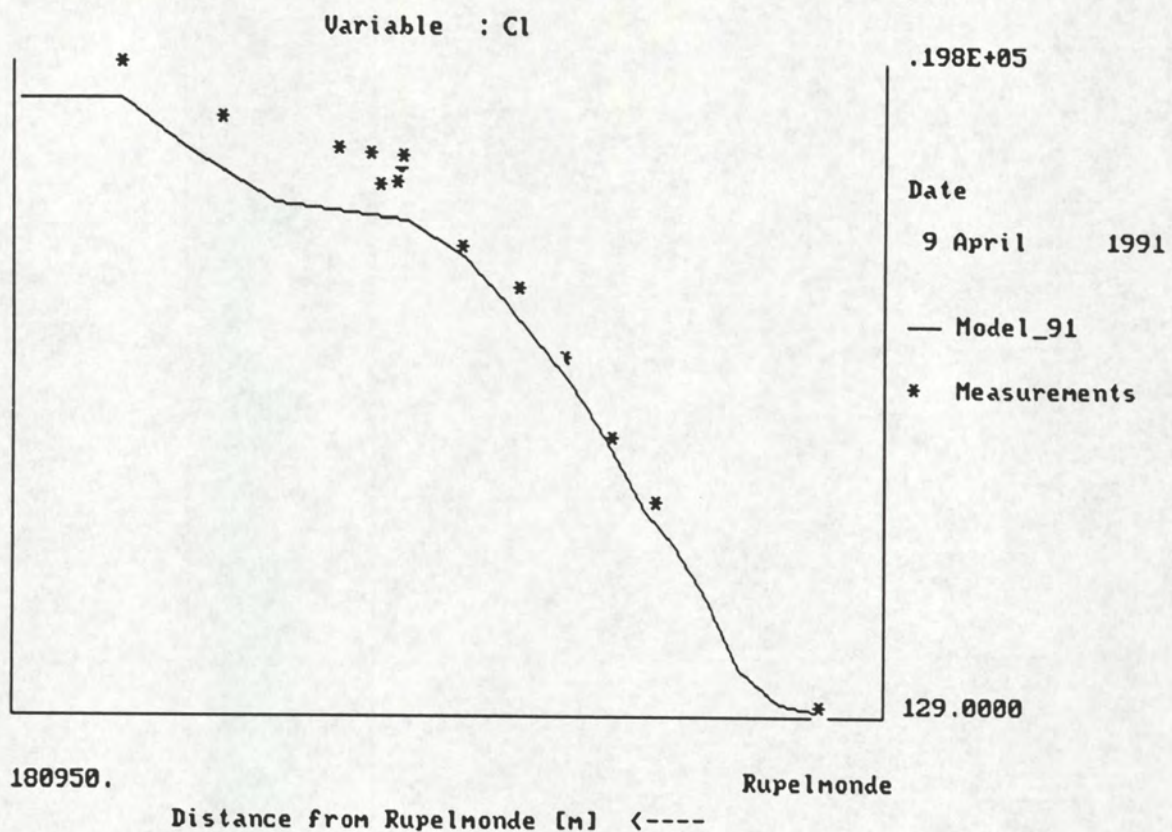


Figuur 6.31 Lengteprofiel van de totaalafosfaatconcentratie (gP/m³) voor 4 tijdstippen met karakteristieke verschillen tussen berekeningen met en zonder bodemwateruitwisseling.

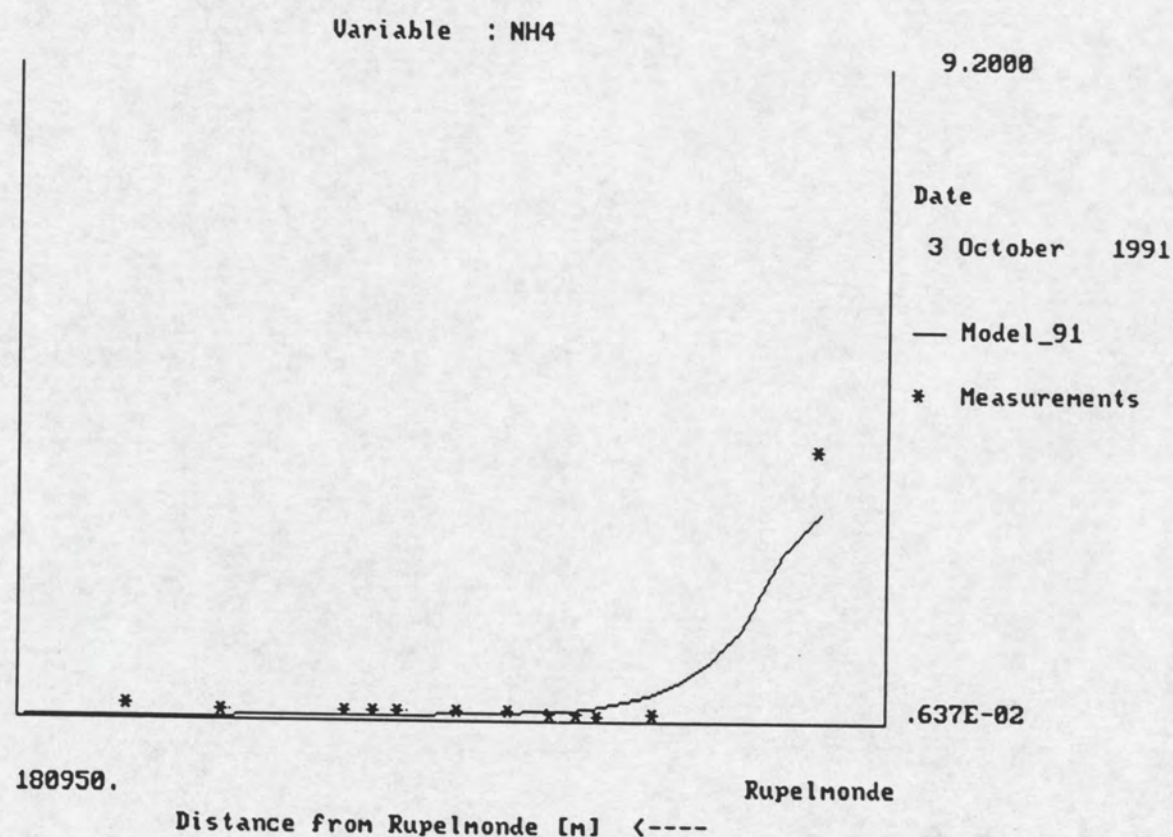
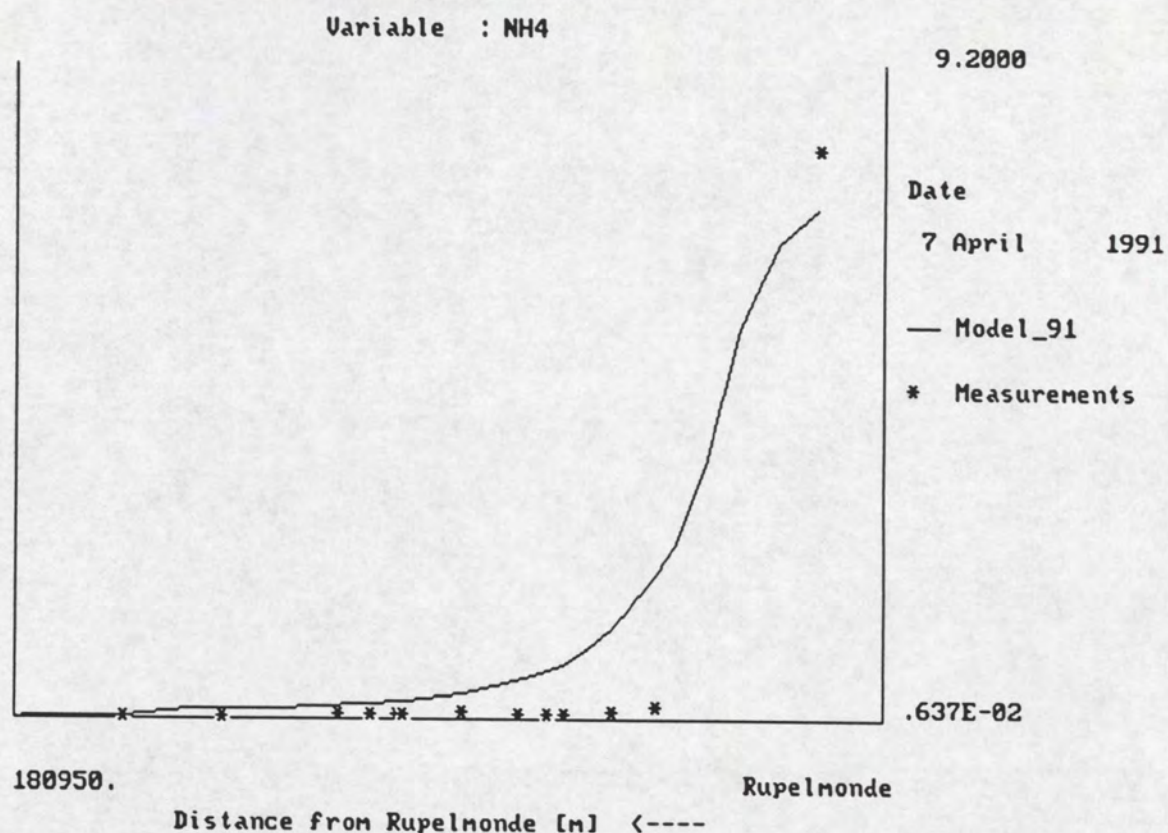
gehalte P in de bodem



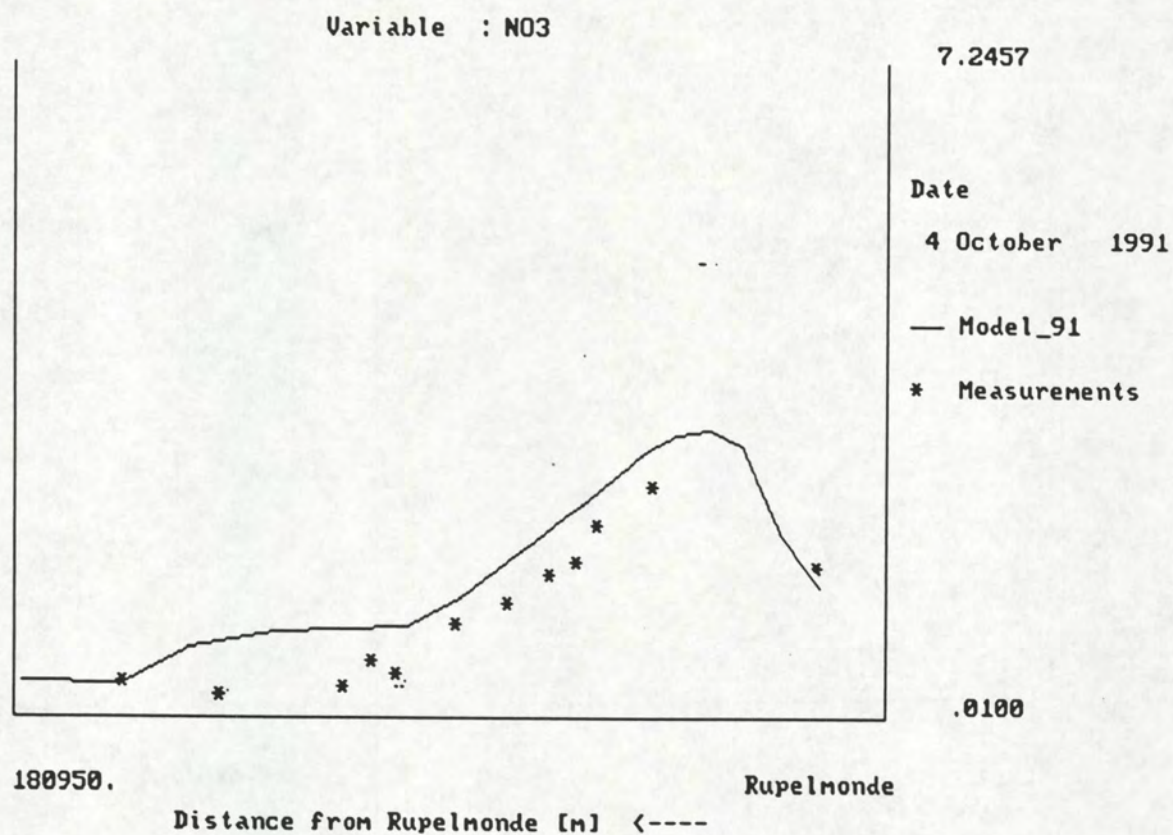
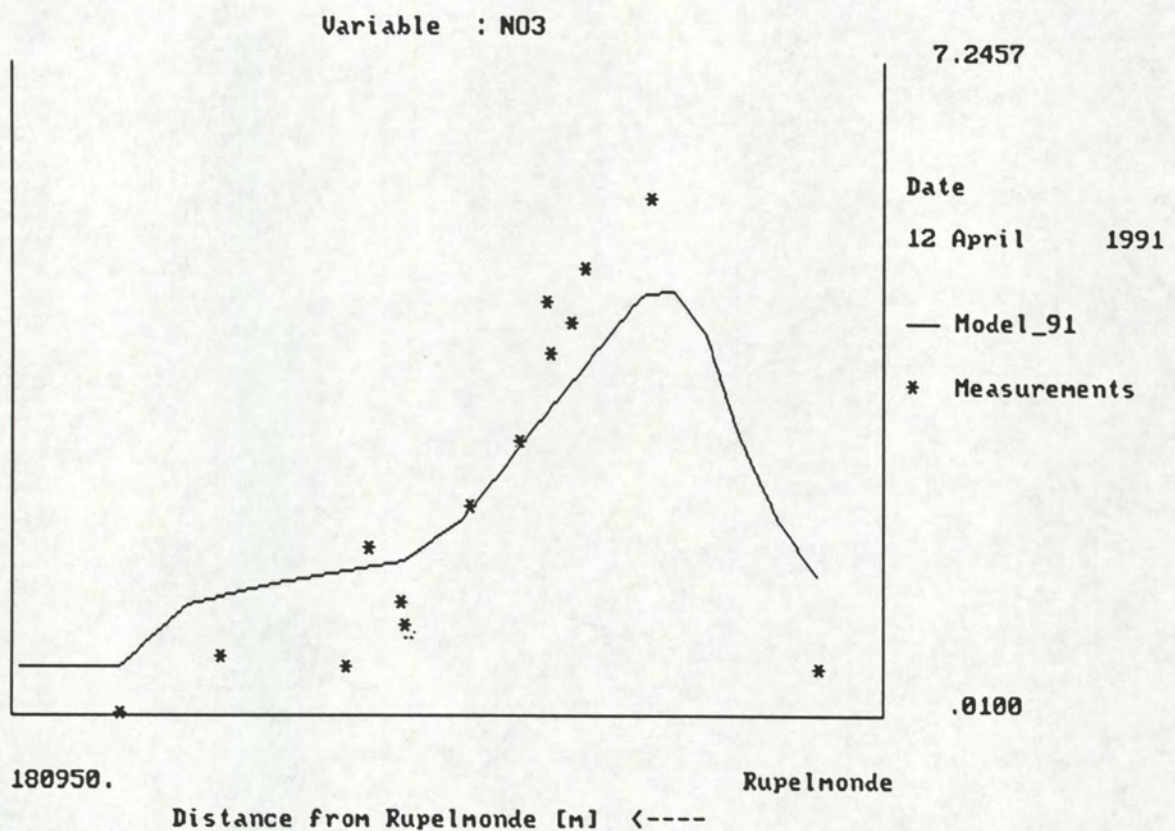
Figuur 6.32 Berekende en het gemeten stationaire bodem-fosfaatgehalte over de lengte-as van het estuarium.



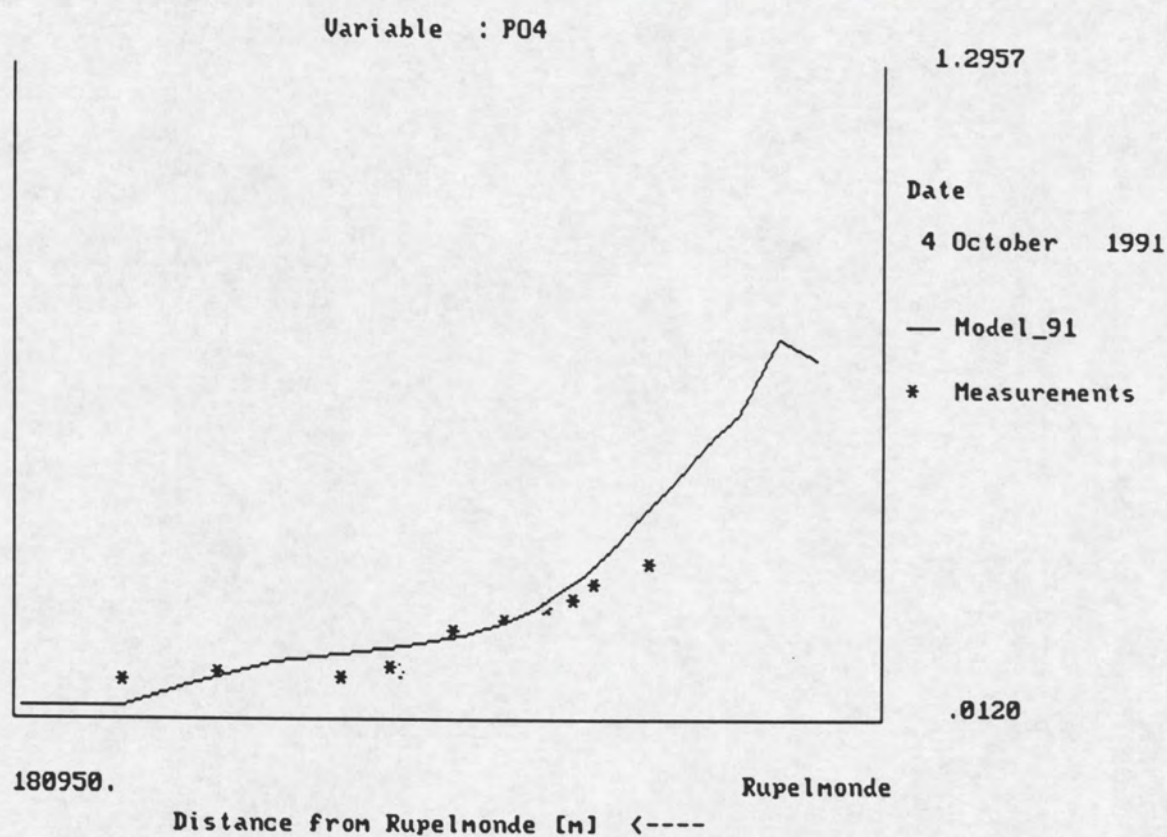
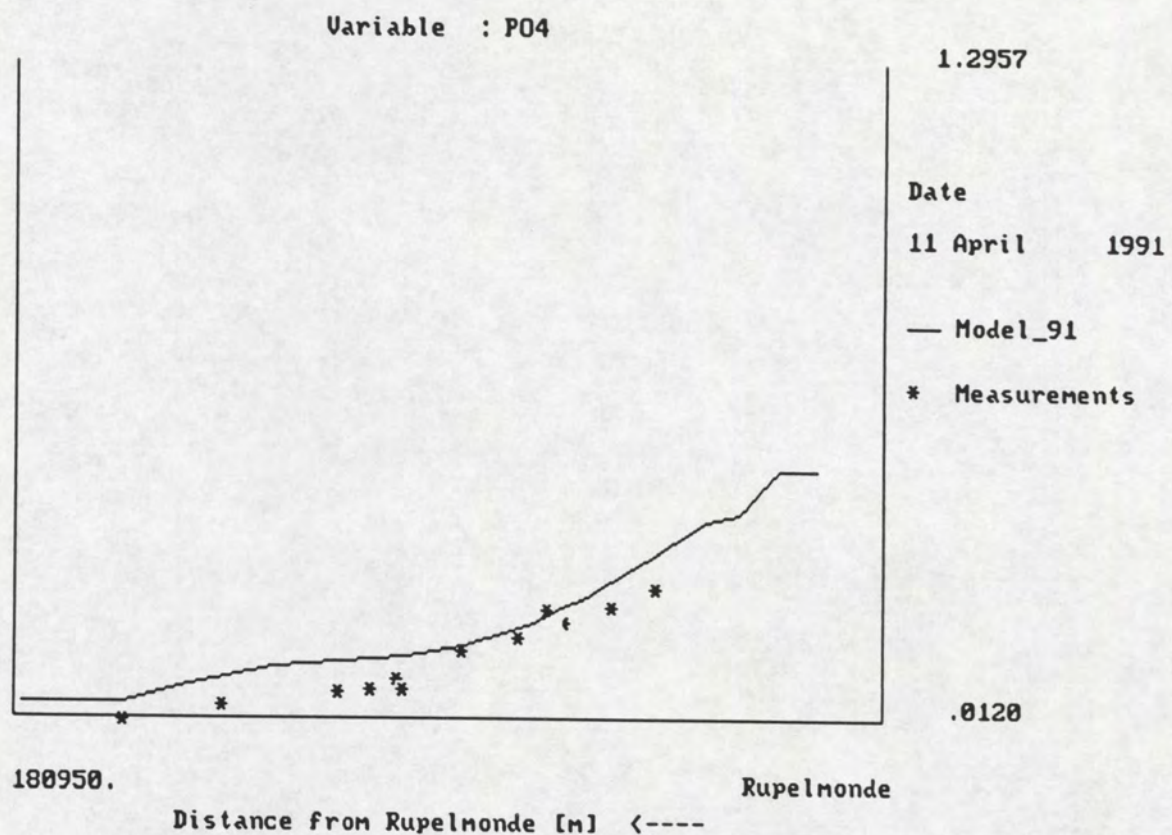
Figuur 6.33 Langsprofiel van berekende en gemeten opgelost chloridegehalten: april 1991 (a) en oktober 1991 (b).



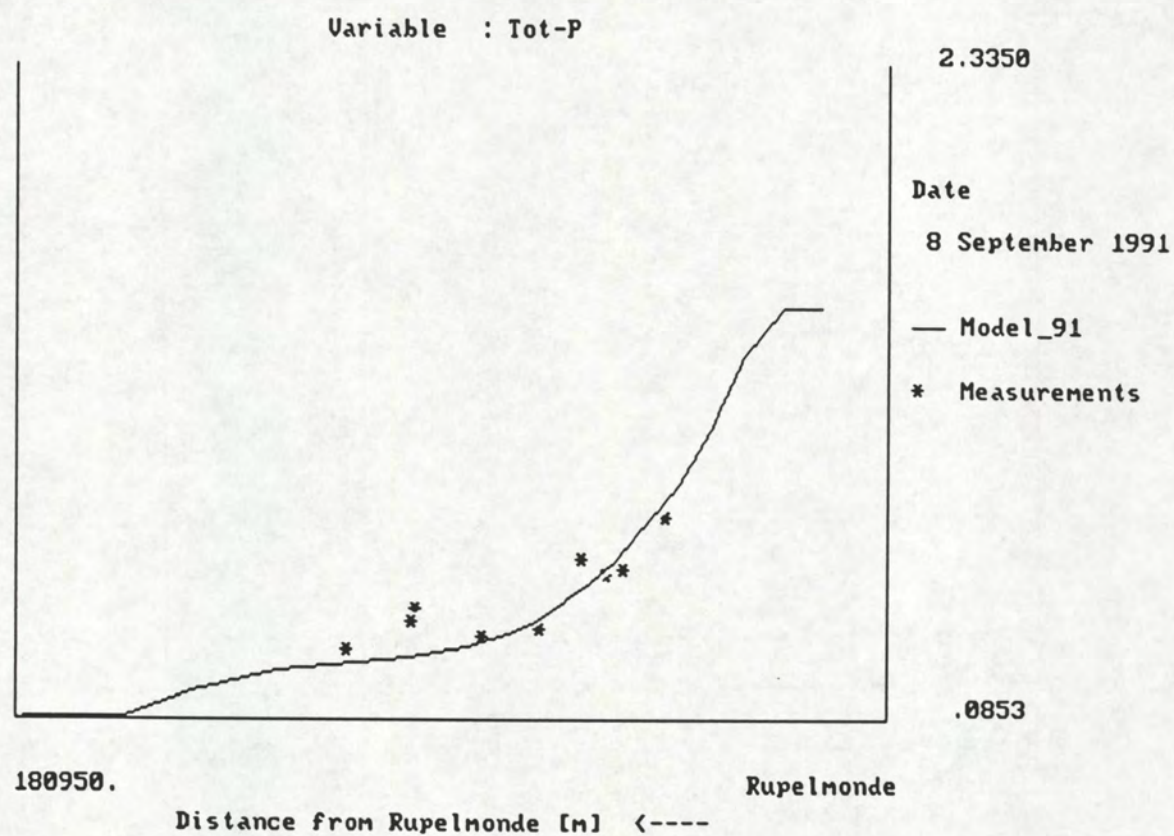
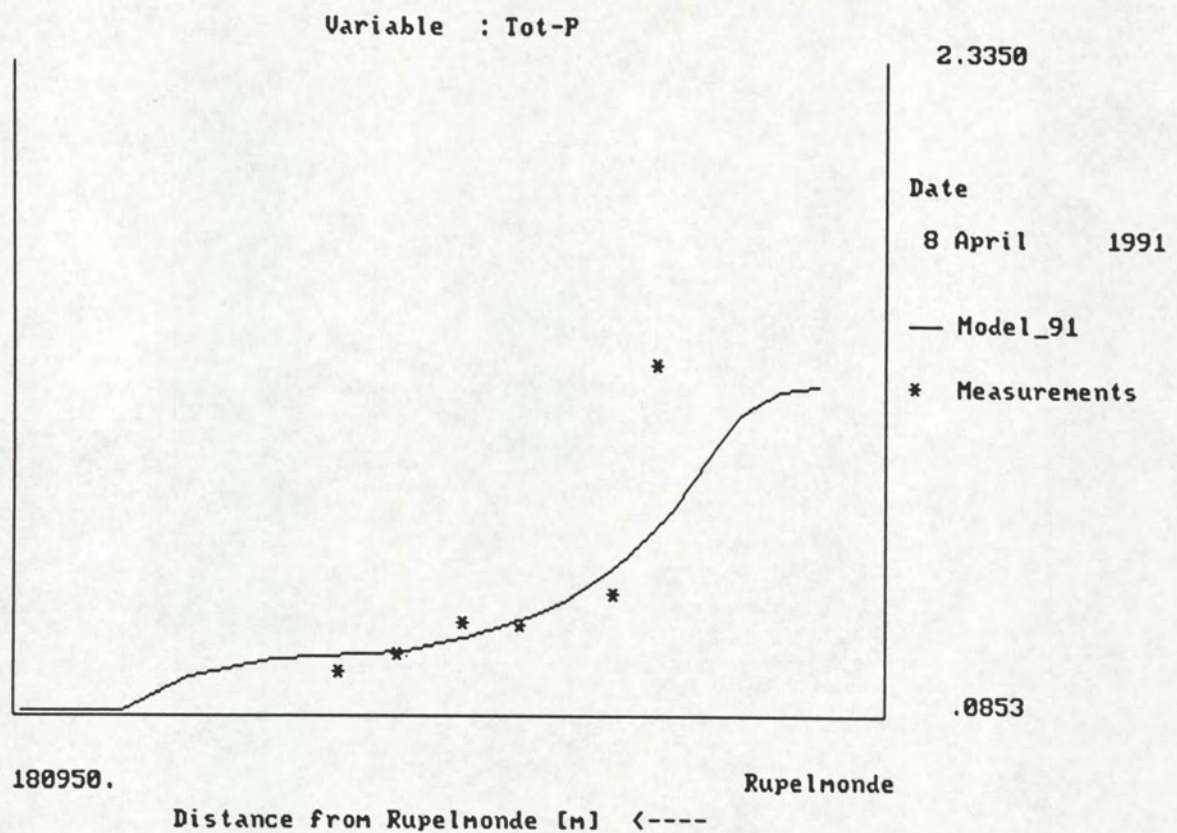
Figuur 6.34 Langsprofiel van berekende en gemeten ammoniumgehalten: april 1991 (a) en oktober 1991 (b).



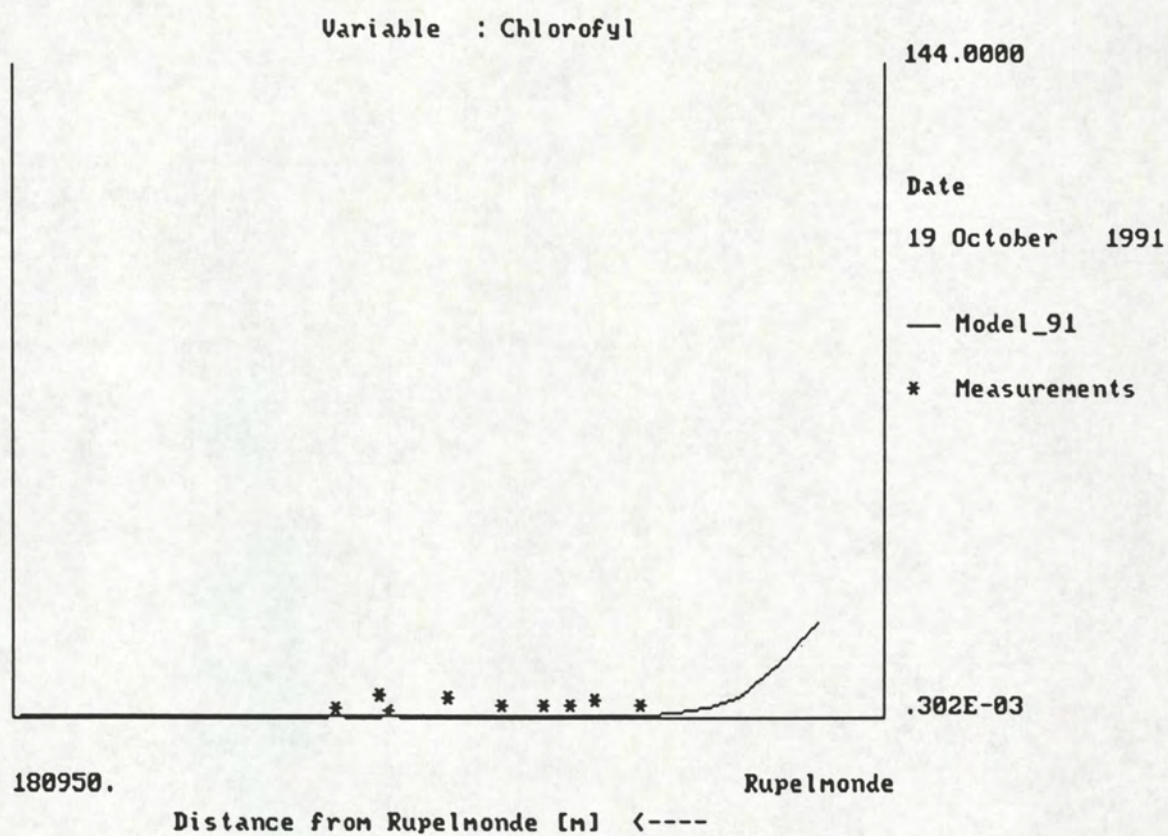
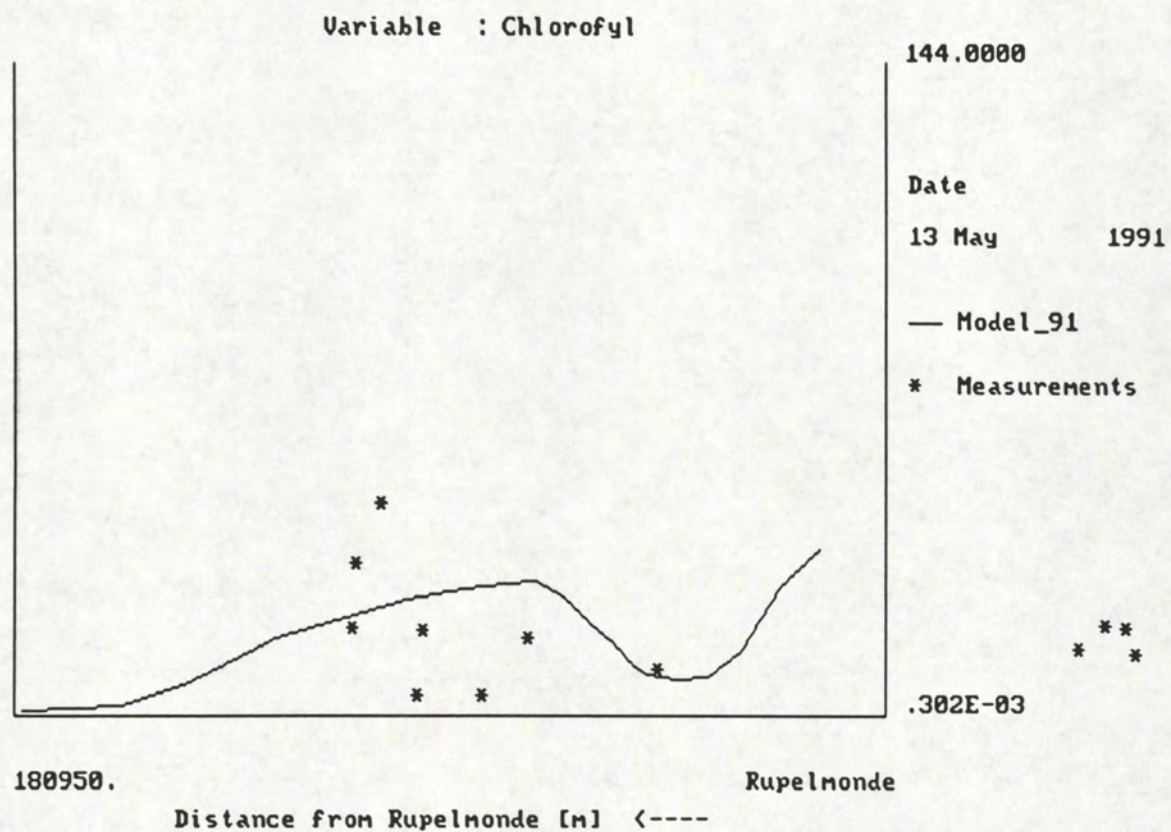
Figuur 6.35 Langsprofiel van berekende en gemeten nitraatgehalten: april 1991 (a) en oktober 1991 (b).



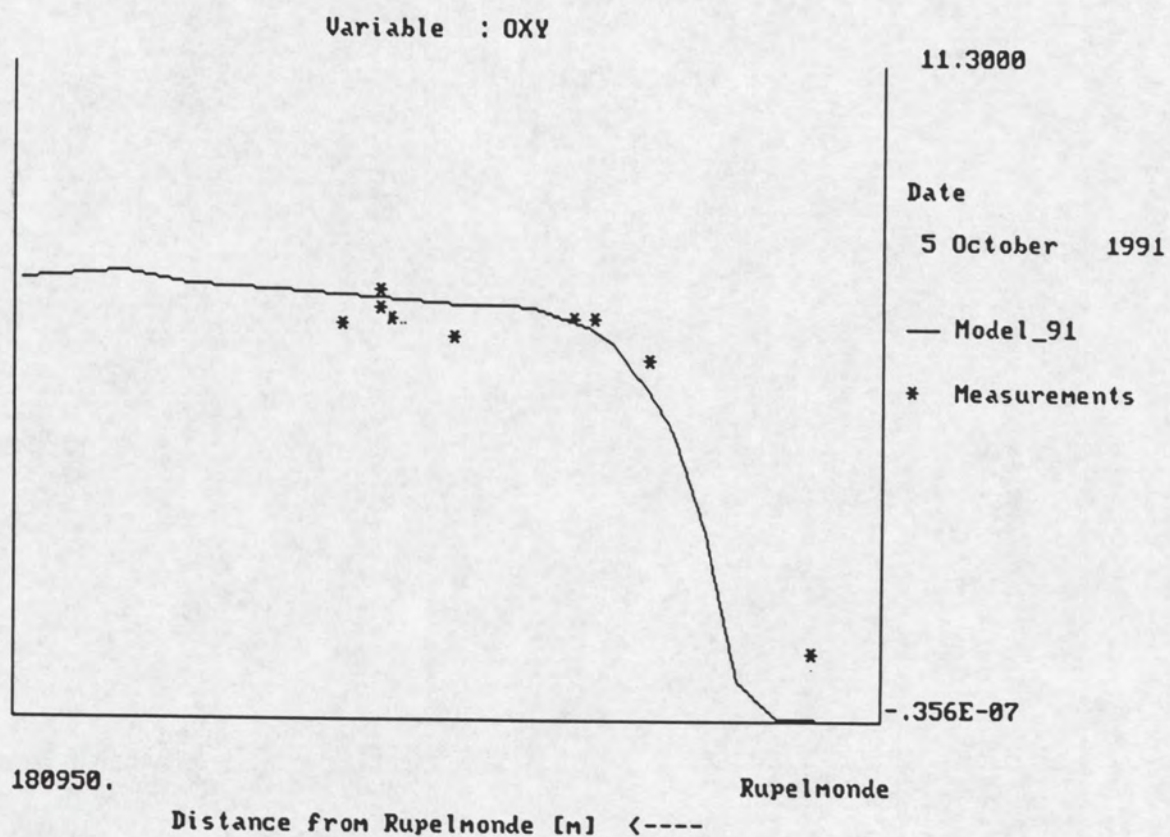
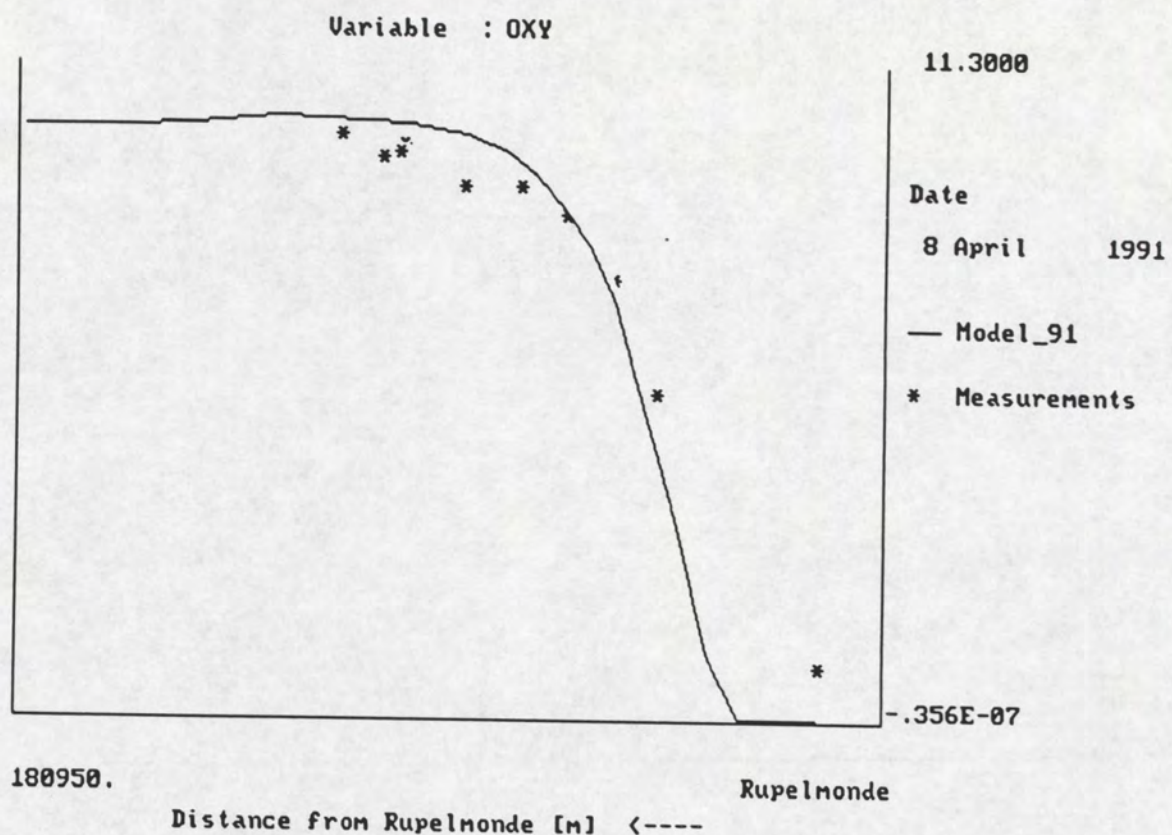
Figuur 6.36 Langsprofiel van berekende en gemeten opgelost fosfaatgehalten: april 1991 (a) en oktober 1991 (b).



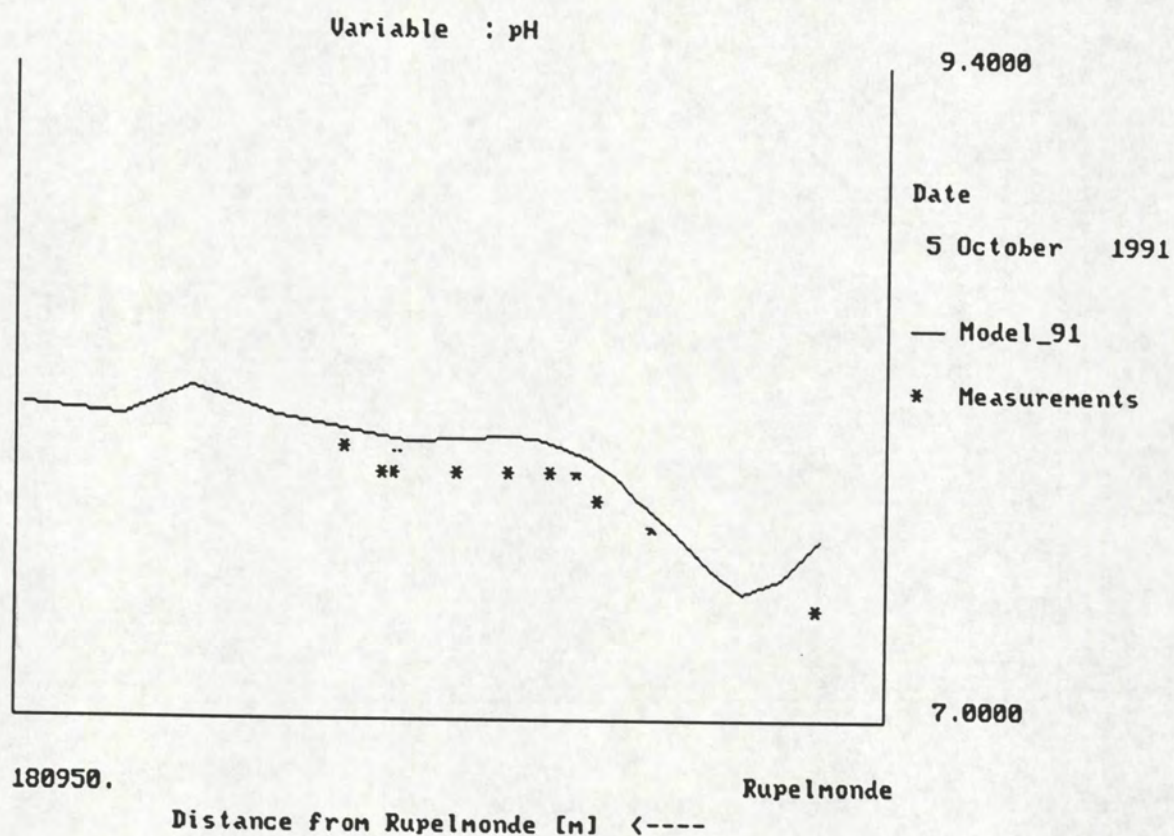
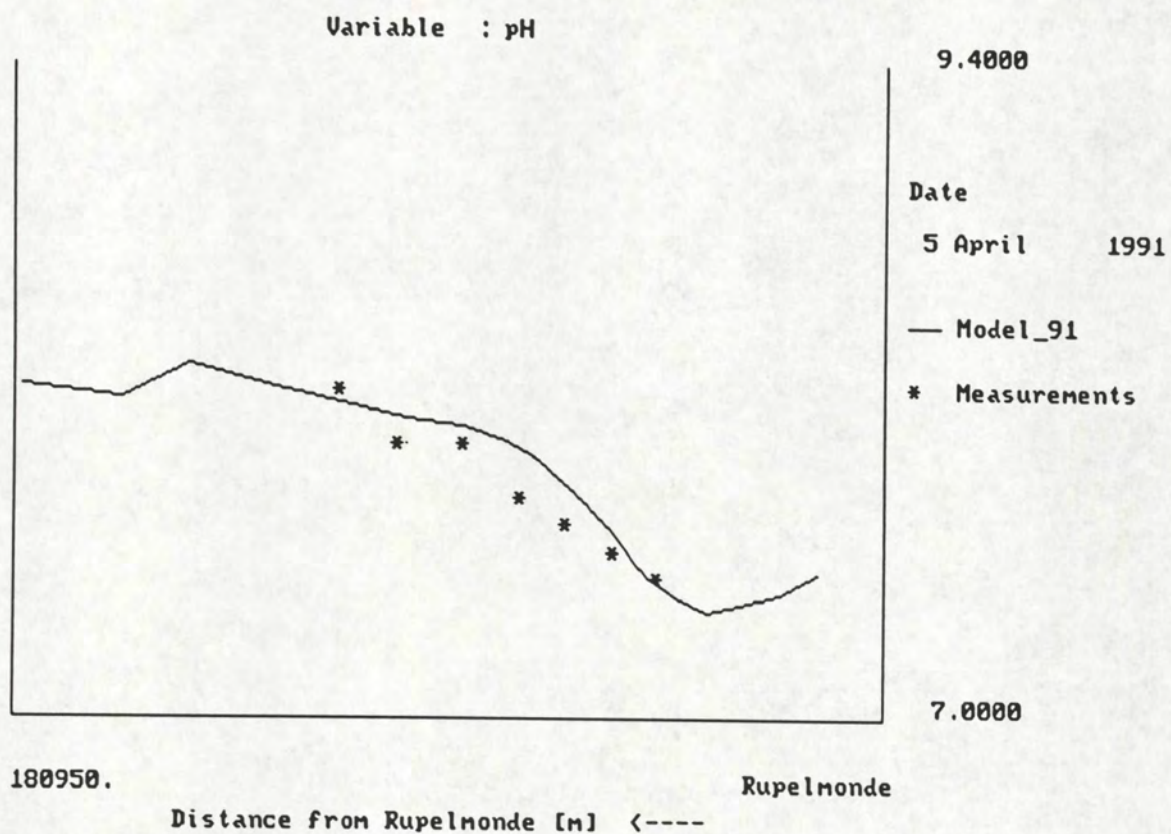
Figuur 6.37 Langsprofiel van berekende en gemeten totaal fosfaatgehalten: april 1991 (a) en september 1991 (b).



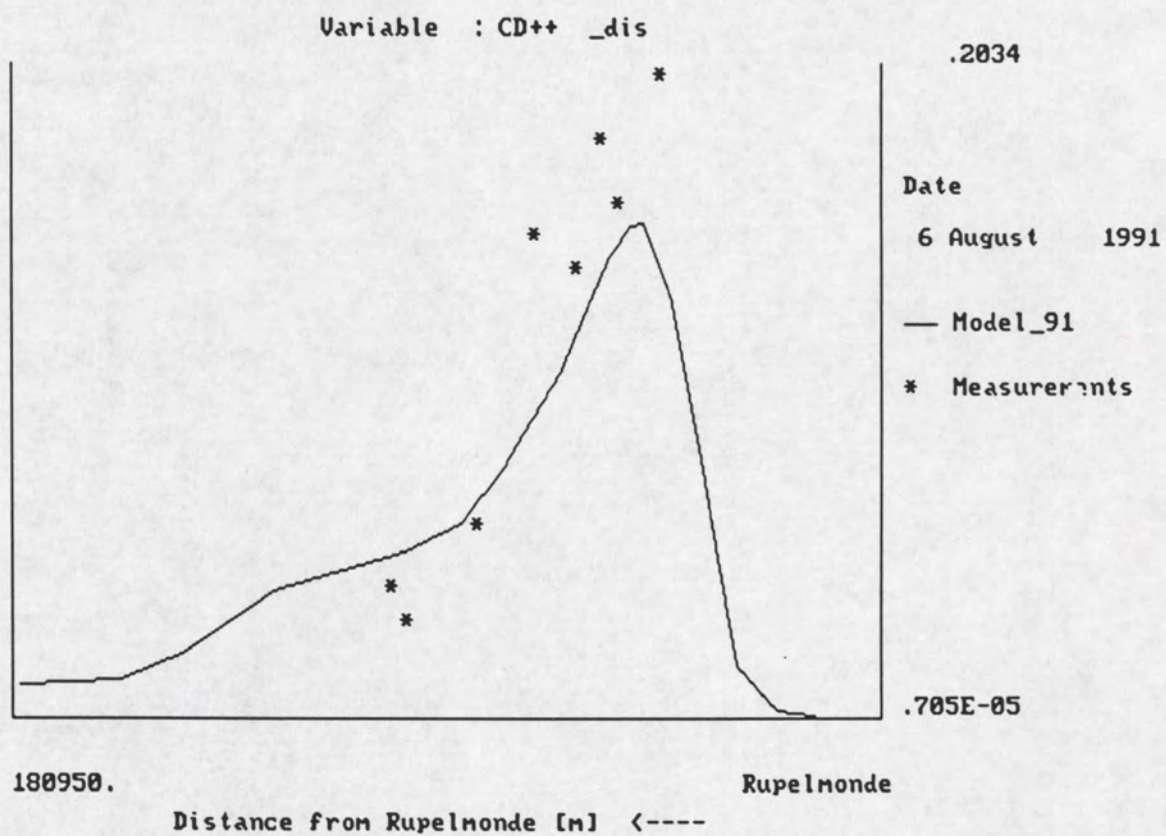
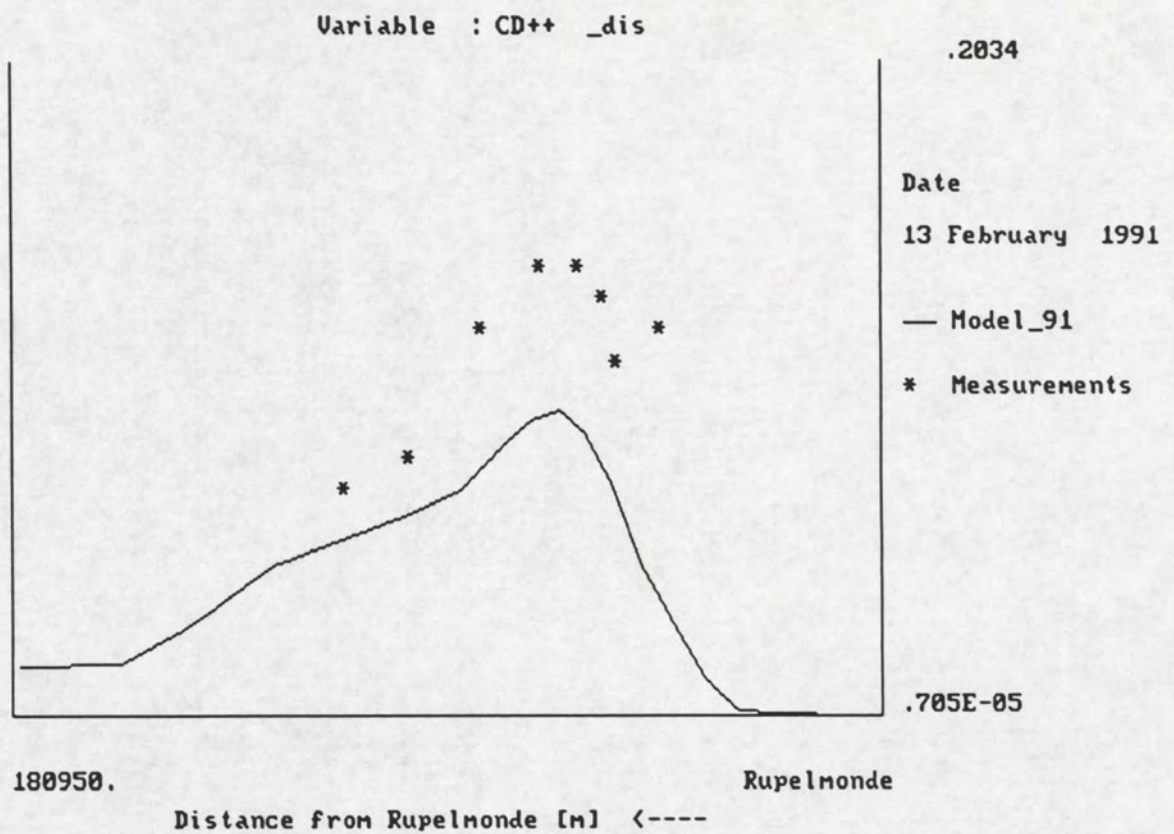
Figuur 6.39 Langsprofiel van berekende en gemeten chlorofyl-a-gehalten: mei 1991 (a) en oktober 1991 (b).



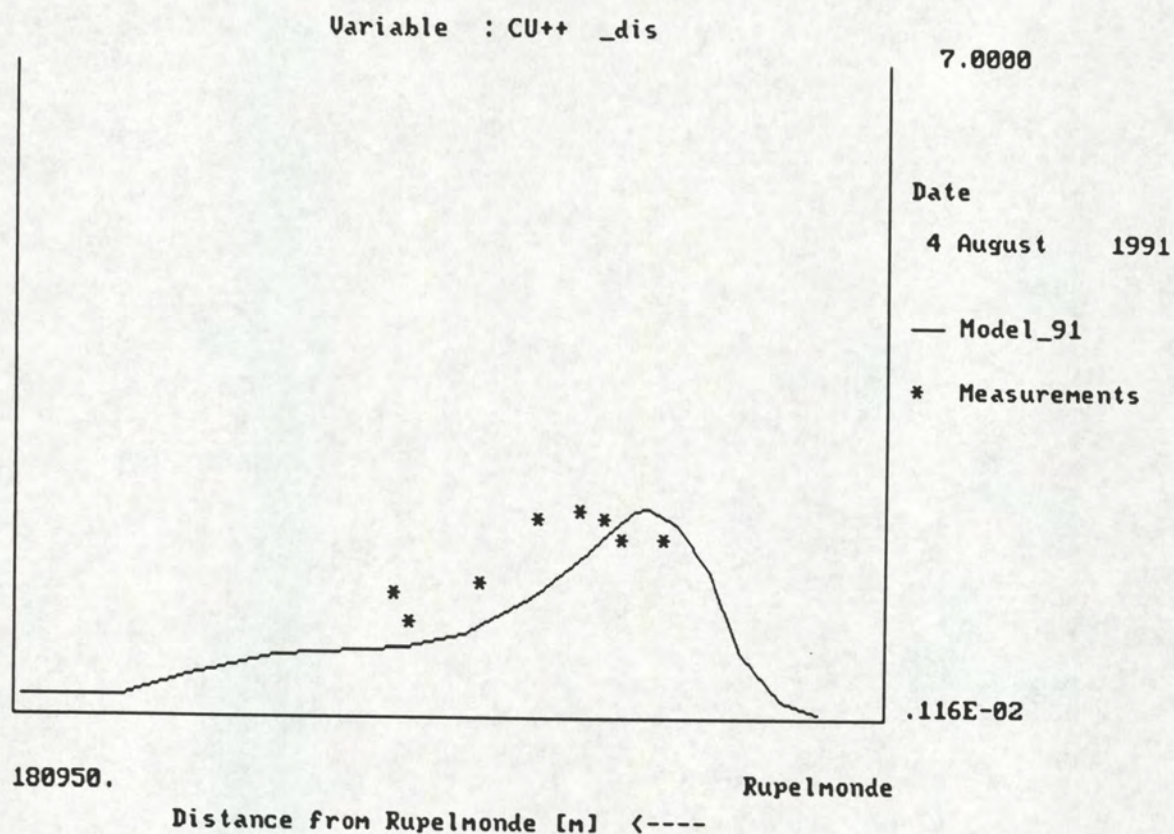
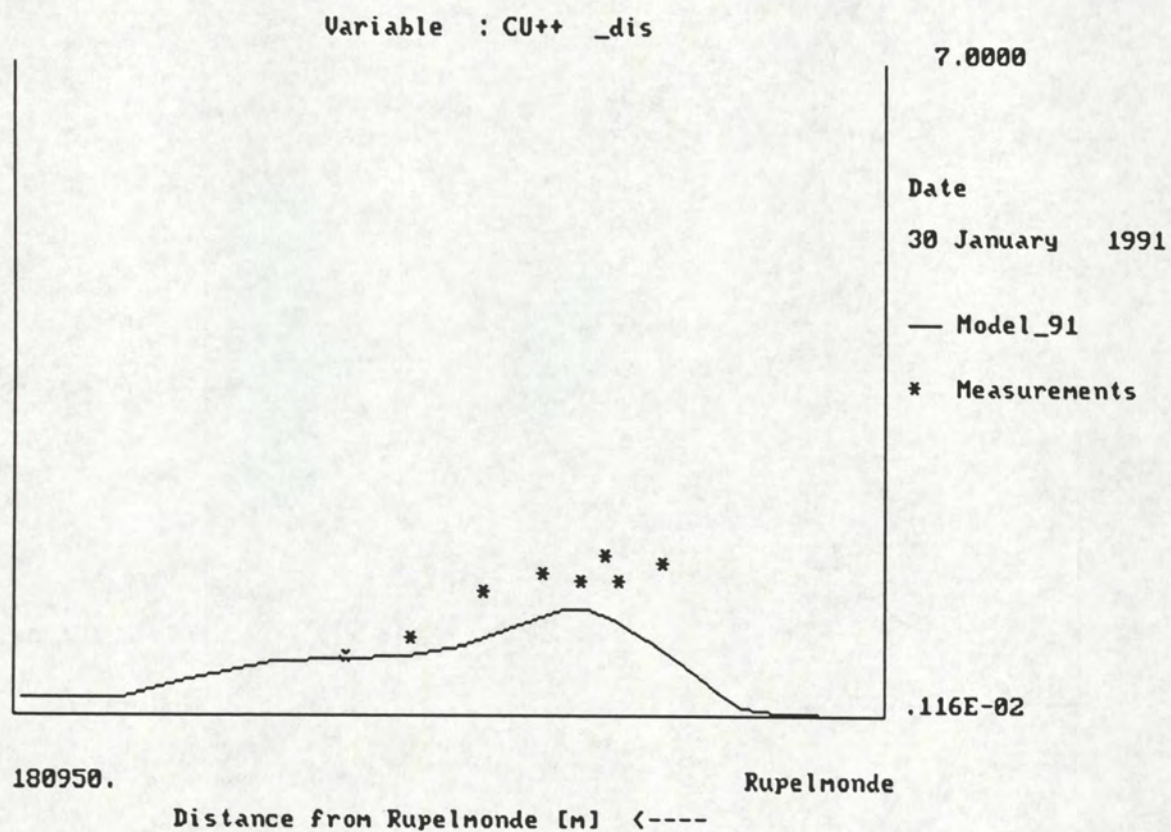
Figuur 6.40 Langsprofiel van berekende en gemeten zuurstofgehalten: april 1991 (a) en oktober 1991 (b).



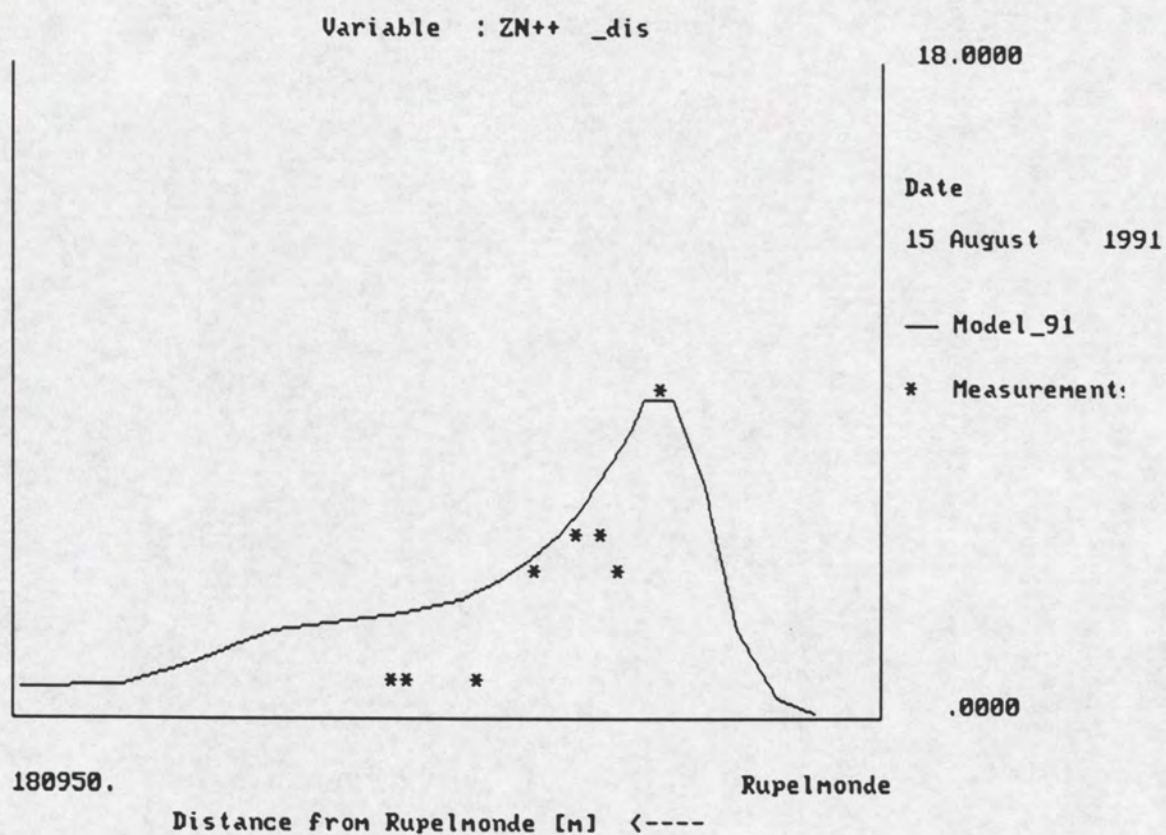
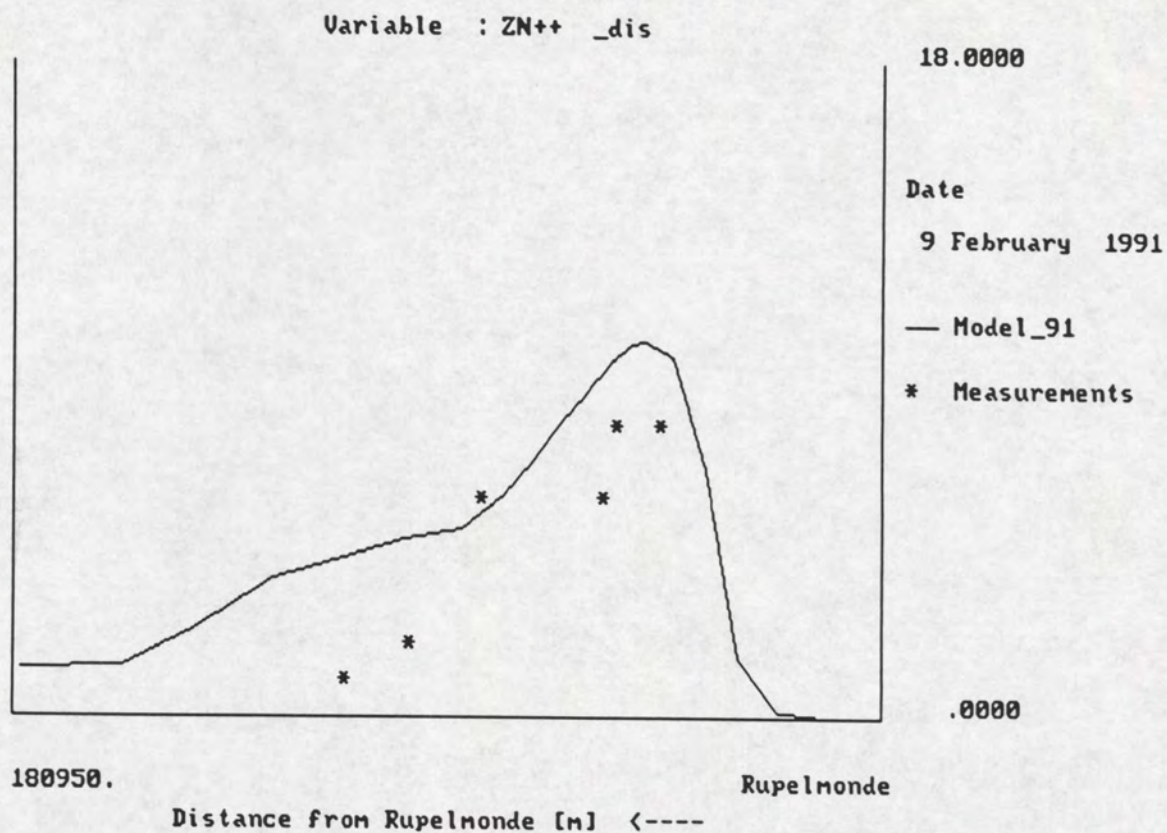
Figuur 6.41 Langsprofiel van berekende en gemeten pH: april 1991 (a) en oktober 1991 (b).



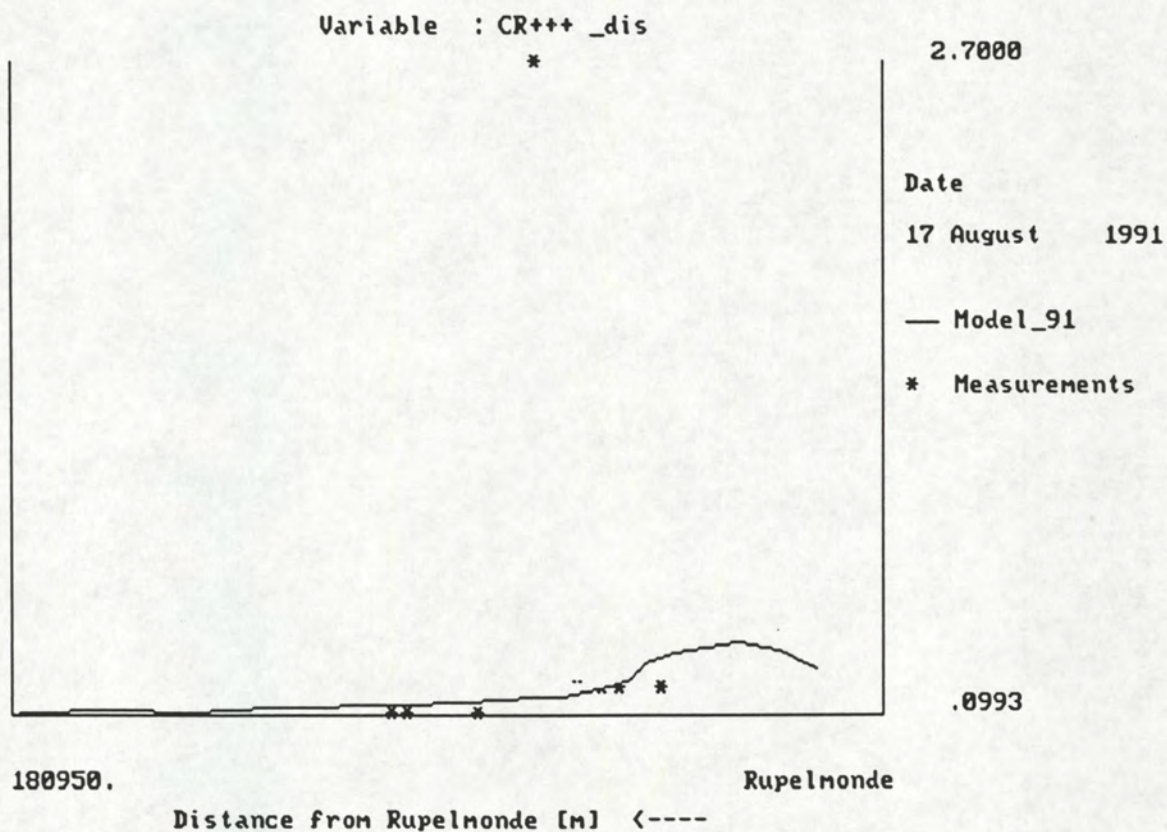
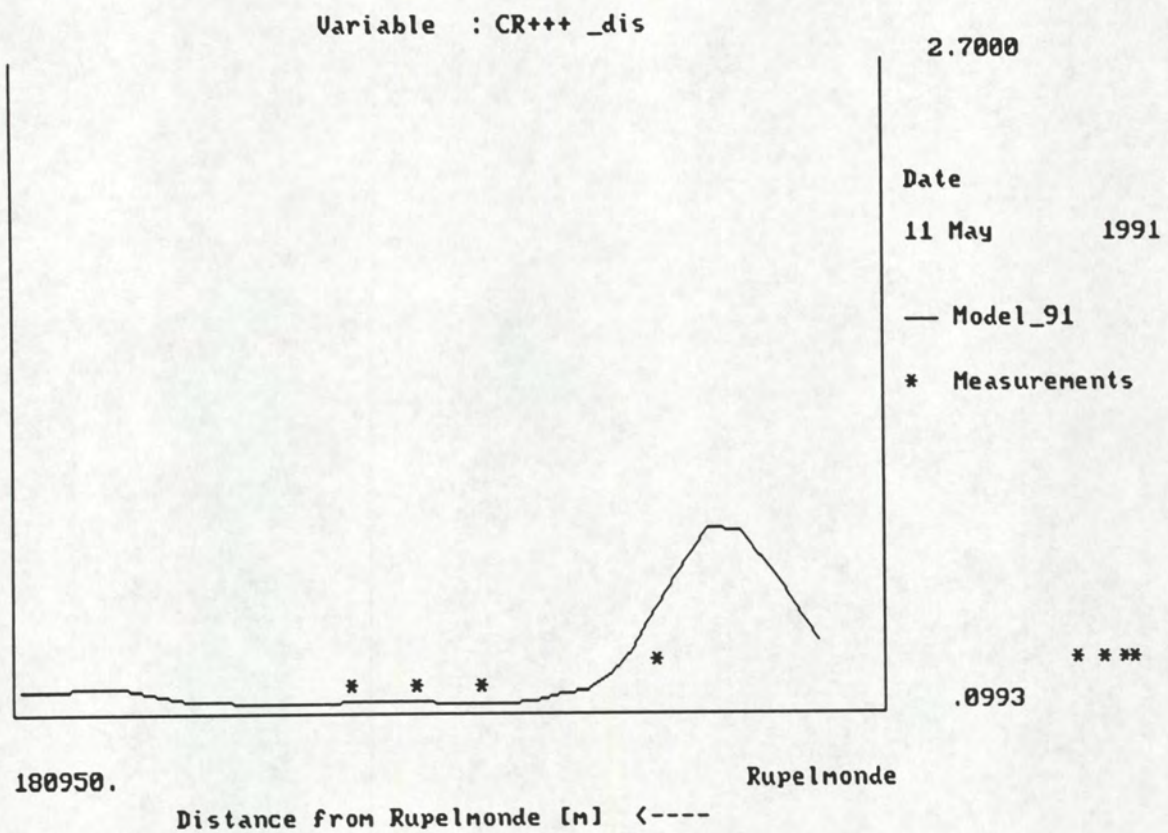
Figuur 6.42 Langsprofiel van berekende en gemeten opgelost cadmiumgehalten: februari 1991 (a) en augustus 1991 (b).



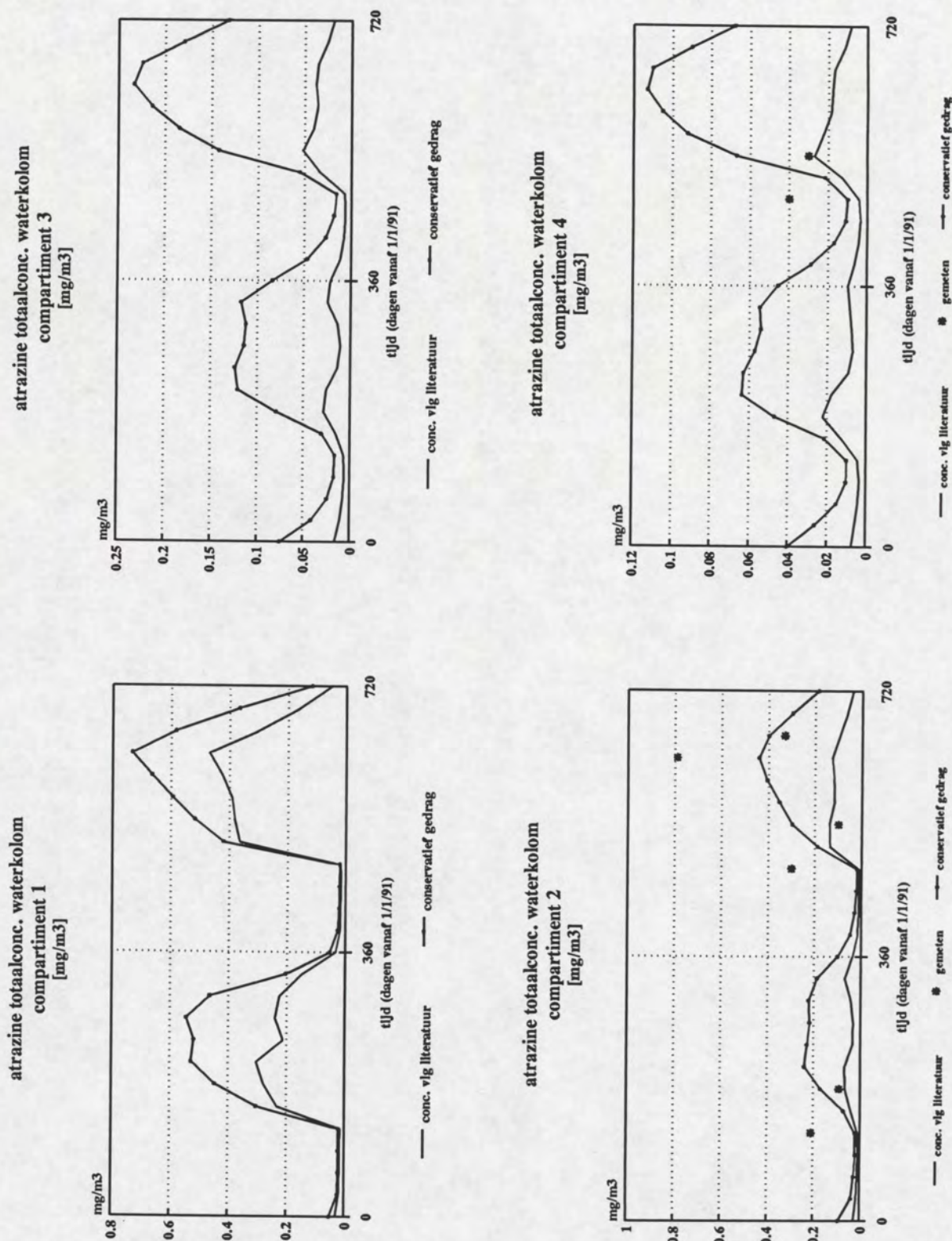
Figuur 6.43 Langsprofiel van berekende en gemeten opgelost kopergehalten: februari 1991 (a) en augustus 1991 (b).



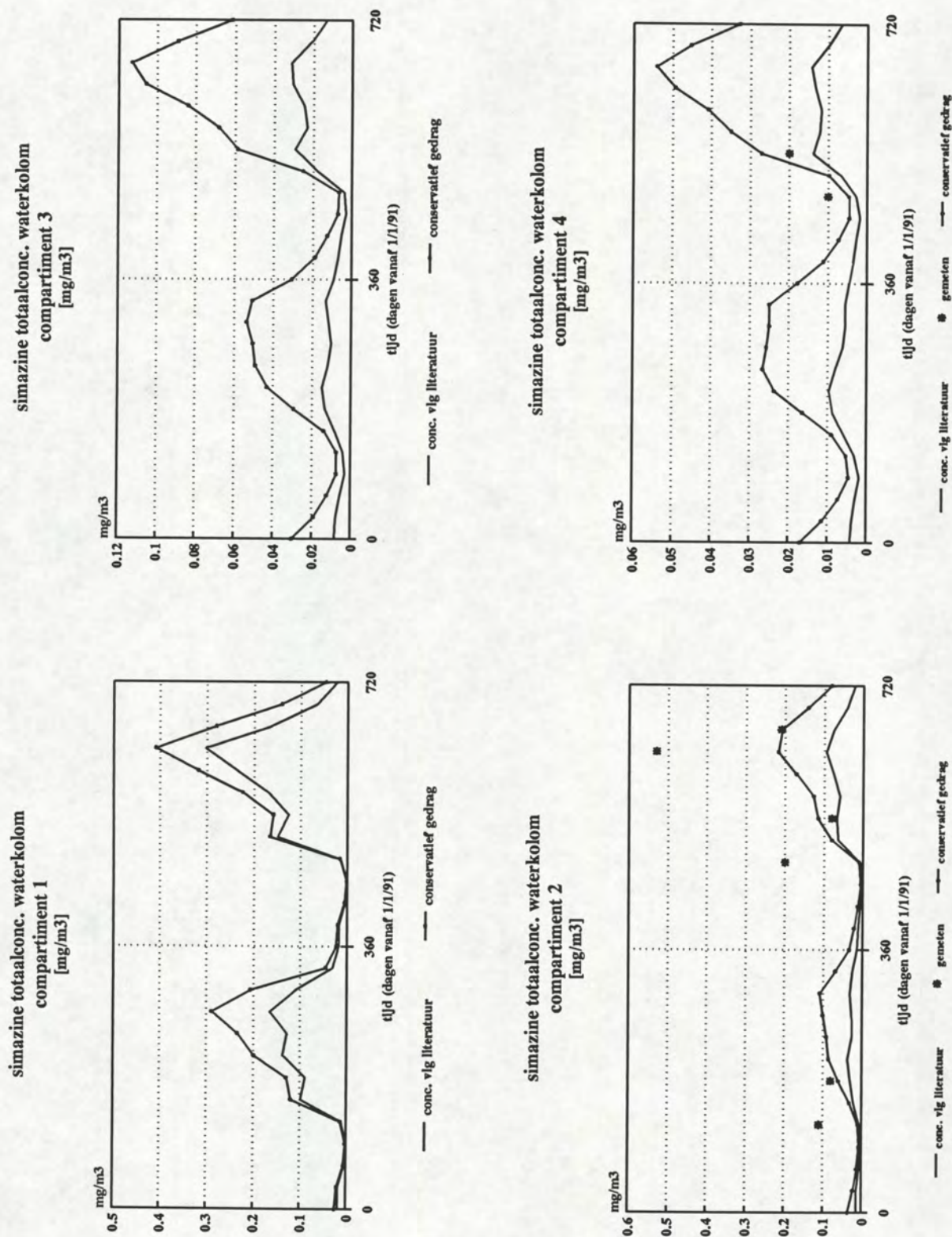
Figuur 6.44 Langsprofiel van berekende en gemeten opgelost zinkgehalten: februari 1991 (a) en augustus 1991 (b).



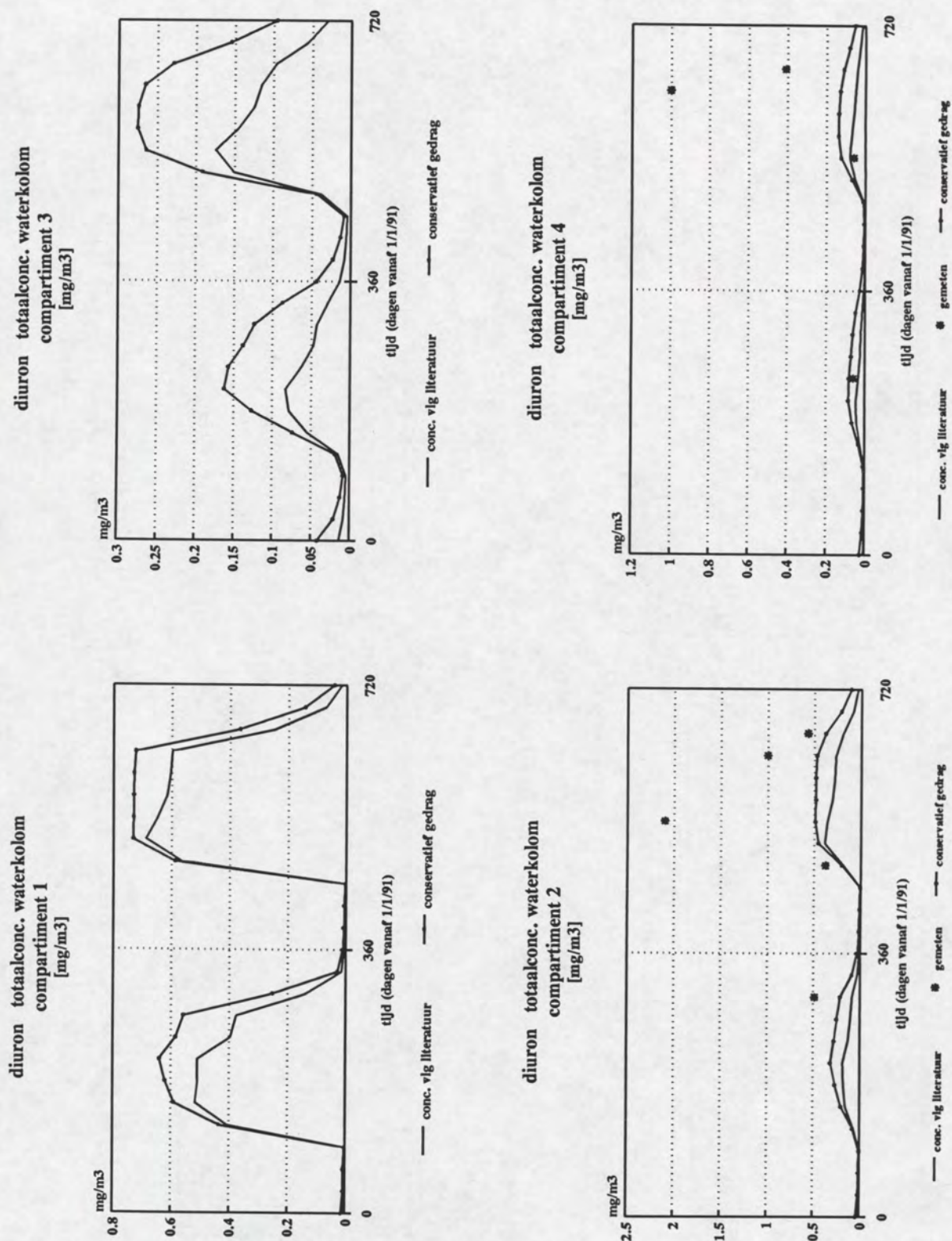
Figuur 6.45 Langsprofiel van berekende en gemeten opgelost chroomgehalten: mei 1991 (a) en augustus 1991 (b).



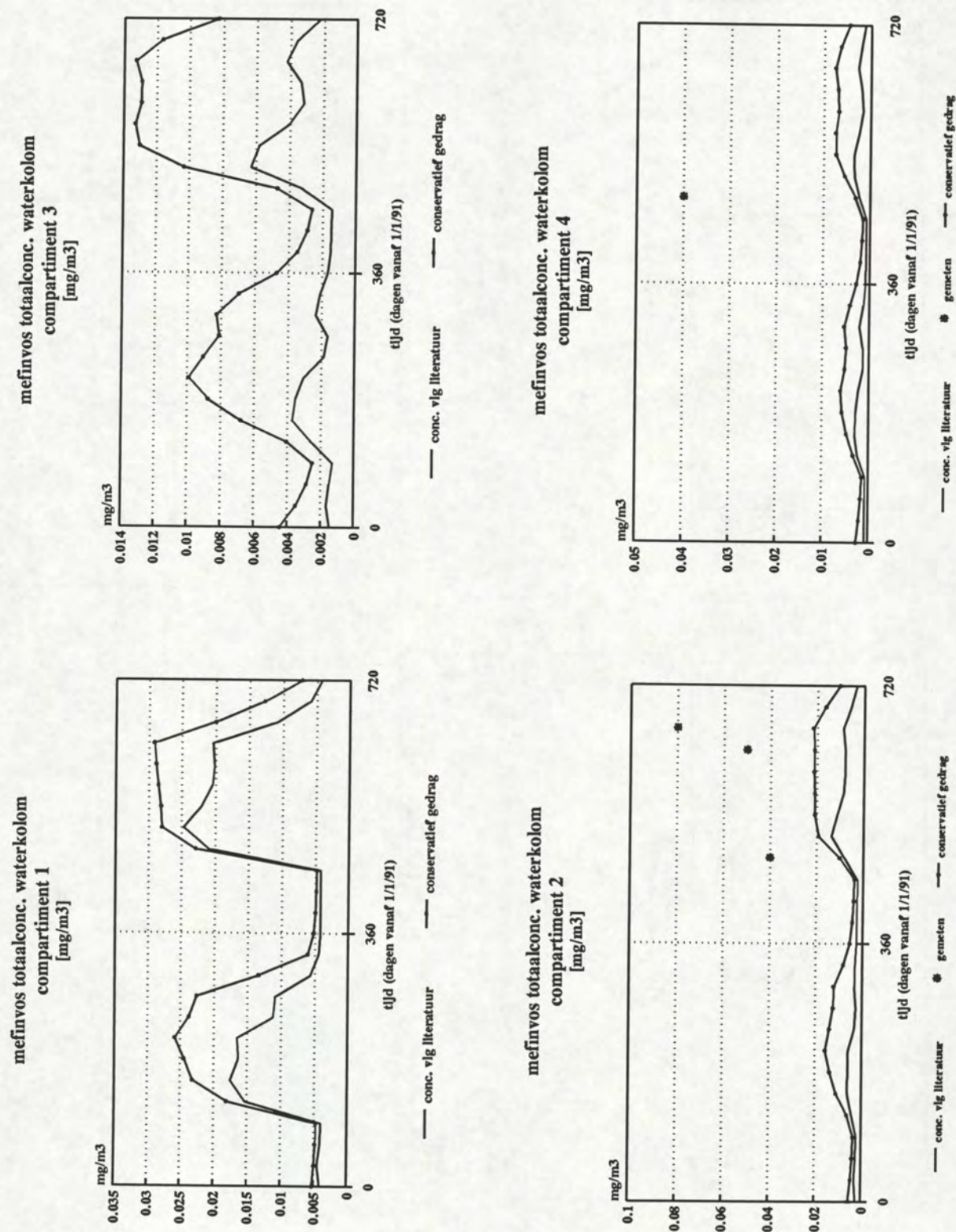
Figuur 6.46 Berekende en gemeten totaalconcentraties in de waterkolom van atrazine: "conservatief gedrag" = berekende concentratie o.i.v. transport, "conc. vlg literatuur" = berekende concentratie o.i.v. alle relevant geachte processen, procesparameters geschat o.b.v. literatuur (compartment 1 is segment 1-4, compartment 2 is segment 5-8, compartment 3 is segment 9-12, compartment 4 is segment 13-14).



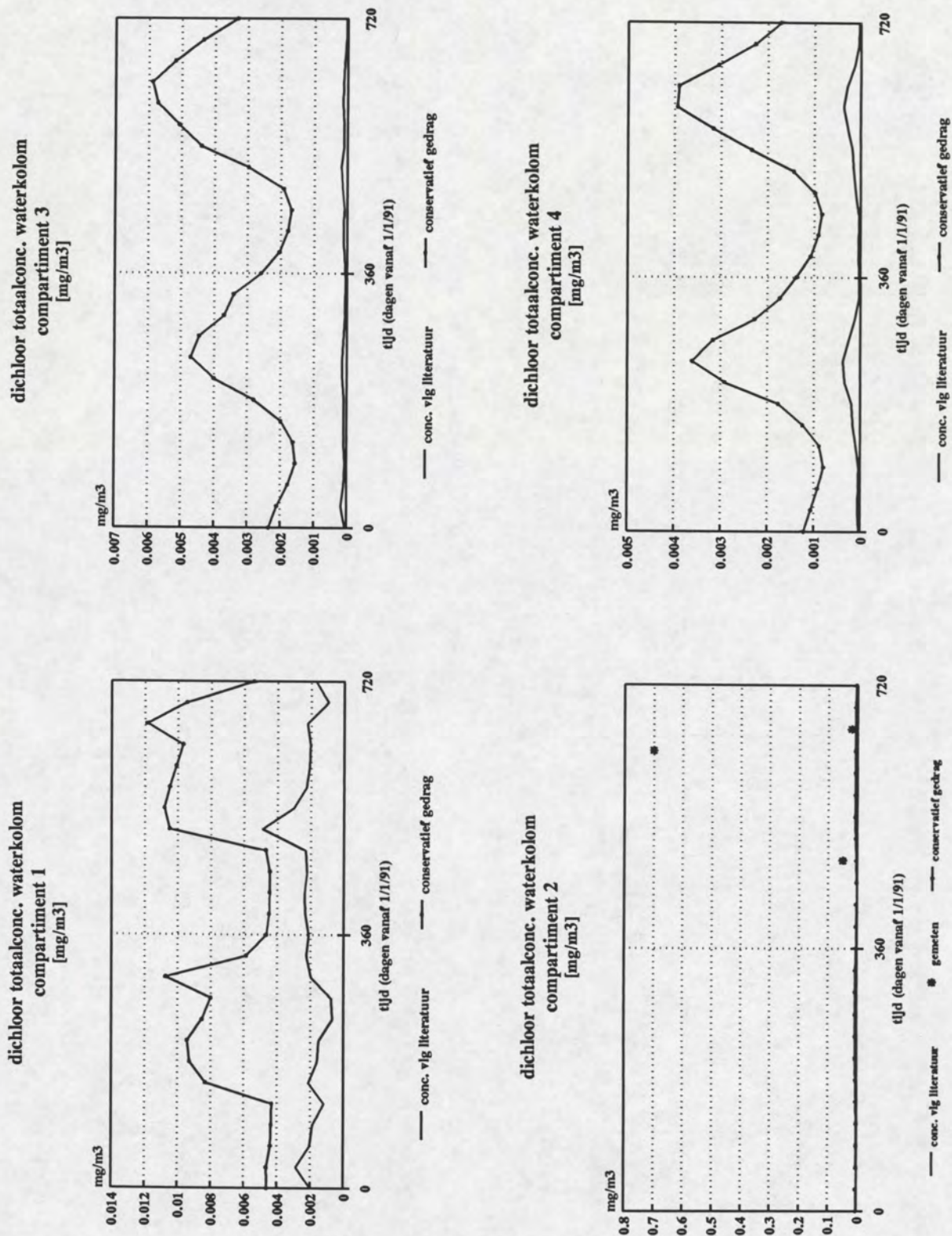
Figuur 6.47 Berekende en gemeten totaalconcentraties in de waterkolom van simazine: "conservatief gedrag" = berekende concentratie o.i.v. transport, "conc. vlg literatuur" = berekende concentratie o.i.v. alle relevant geachte processen, procesparameters geschat o.b.v. literatuur (compartiment 1 is segment 1-4, compartiment 2 is segment 5-8, compartiment 3 is segment 9-12, compartiment 4 is segment 13-14).



Figuur 6.48 Berekende en gemeten totaalconcentraties in de waterkolom van diuron:
 "conservatief gedrag" = berekende concentratie o.i.v. transport, "conc. vlg literatuur" = berekende concentratie o.i.v. alle relevant geachte processen, procesparameters geschat o.b.v. literatuur
 (compartiment 1 is segment 1-4, compartiment 2 is segment 5-8, compartiment 3 is segment 9-12, compartiment 4 is segment 13-14).



Figuur 6.49 Berekende en gemeten totaalconcentraties in de waterkolom van mevinfos:
 "conservatief gedrag" = berekende concentratie o.i.v. transport, "conc. vlg literatuur" = berekende concentratie o.i.v. alle relevant geachte processen, procesparameters geschat o.b.v. literatuur
 (compartiment 1 is segment 1-4, compartiment 2 is segment 5-8, compartiment 3 is segment 9-12, compartiment 4 is segment 13-14).



Figuur 6.50 Berekende en gemeten totaalconcentraties in de waterkolom van dichloorvos:
 "conservatief gedrag" = berekende concentratie o.i.v. transport, "conc. vlg literatuur" = berekende concentratie o.i.v. alle relevant geachte processen, procesparameters geschat o.b.v. literatuur
 (compartment 1 is segment 1-4, compartment 2 is segment 5-8, compartment 3 is segment 9-12, compartment 4 is segment 13-14).

7 Conclusies

Met de toepassing van het waterkwaliteitsmodel op het Schelde-estuarium is gedemonstreerd dat een op een estuarien en kustsysteem toegesneden model een belangrijk hulpmiddel kan zijn bij beheer van het systeem. De bruikbaarheid van een modelsysteem voor een beheerder is in grote mate afhankelijk van beschikbaarheid van gegevens en van een ontwikkeltraject door een gespecialiseerd interdisciplinair team.

Voor het estuarium was een uitgebreide set gegevens beschikbaar, zowel voor de belastingen van het systeem als voor de waterkwaliteit in het systeem. Voor de pesticiden is een eerste aanzet gedaan om gegevens bijeen te brengen.

Voor de kustzone waren veel minder gegevens beschikbaar. Met name voor het gedeelte voor de Belgische kust is het waterkwaliteitsmodel rudimentair te noemen. Het model is daar gebaseerd op grofstoffelijke kennis van transporten, op de proceskennis in het estuarium, op voor een aantal punten 4 waarnemingen van nutriënten, zuurstof en chloride per jaar, en op een aantal bodemwaarnemingen voor zware metalen. Gegevens over metalen in de waterkolom en over organische microverontreinigingen ontbreken geheel. Het is niet uit te sluiten dat meer gegevens over de kustzone aanwezig zijn. Om deze te vergaren dient in België een infrastructuur ontwikkeld te worden voor dataverzameling.

Op basis van de literatuur, de beschikbare gegevens en 15 jaar modelleerervaring zijn processen geselecteerd, geformuleerd en van coëfficiënten voorzien. In onderstaande tabel wordt per stoffengroep een overzicht gegeven van de beoordeling van de verschillende elementen van het waterkwaliteitsmodel.

stoffengroep → criterium ↓	O ₂	N en P	Metalen	PCB en PAK	pesticiden
gedrag gekend	+	+	+	+ / 0	0
processen te formuleren	+	+	+ / 0	+ / 0	0
modelconstanten gekend	+	+	+ / 0	0	0

Verklaring tabel:

gedrag gekend	+	gedrag kon goed uit metingen worden afgeleid en wordt ondersteund door veel literatuur
	0	gedrag kon uit metingen worden afgeleid en wordt ondersteund door enige literatuur
	-	gedrag kon niet uit metingen worden afgeleid en wordt nauwelijks ondersteund door de literatuur
processen te formuleren	+	processen goed te formuleren uit beschikbare modellen en literatuur
	0	processen te formuleren uit beschikbare modellen en literatuur
	-	processen moeilijk te formuleren uit beschikbare modellen en literatuur
constanten	+	modelconstanten goed te bepalen op grond van metingen en literatuur
gekend	0	modelconstanten te bepalen op grond van metingen en literatuur
	-	modelconstanten moeilijk te bepalen op grond van metingen en literatuur

De modelformuleringen voor zuurstof en nutriënten worden als goed beoordeeld. Een kanttekening kan geplaatst worden voor P, waar met name de rol van polyfosfaten en DOP tot op heden verwaarloosd is.

Het gedrag van metalen wordt voor de huidige situatie goed gekend. De processen zijn goed te formuleren met een kanttekening voor sulfide-oxydatie waarvoor de procesformuleringen afgeleid zijn uit de metingen en de exacte formuleringen niet zijn terug te vinden in de literatuur. Voor de metalen moet met name voor een situatie waarin de algemene waterkwaliteit sterk verbetert voorzichtig met de huidige modelformuleringen worden omgesprongen. Met name omdat de sorptie-eigenschappen niet deterministisch gekoppeld zijn aan de samenstelling van de zwevende stof. Onder andere macrochemische condities is te verwachten dat deze samenstelling zal veranderen.

Voor de PCB's en de PAK's is onzeker of desorptie zal optreden als de waterfase uitgeput raakt aan deze stoffen, en wel op een tijdschaal die overeen komt met de verblijftijd van particulier materiaal in het estuarium en onder de condities zoals die gelden in de bodem. Een andere kanttekening is te plaatsen bij de afbraak onder verschillende condities. Hiervoor zijn aannamen te doen op grond van de dataset en van de literatuur, maar ontwikkelingen op dit vlak zijn in de nabije toekomst te verwachten.

De pesticiden vormen een betrekkelijk jong ontwikkelingsveld. Alhoewel de grootste onzekerheden liggen in de belasting, met name vanuit de atmosfeer, zijn ook stofgedrag, procesformulering en coëfficiënten niet uitontwikkeld.

Aanbevelingen op het gebied van de modellering zijn ontleend aan de idee die er is over de aanpassingen waaraan op korte termijn behoefte is.

Om een goede inschatting te kunnen maken over het lot van de metalen bij grootschalige sanering van de lozingen in het Belgische achterland is het noodzakelijk om meer inzicht te krijgen in de sorptie-eigenschappen van de zwevende stof. Geverifieerd dient te worden of het inderdaad vers geprecipiteerd ijzer is dat de affinitet van metalen voor particulier materiaal op dit moment hoog maakt, in vergelijking met bijvoorbeeld de Rijn, en wat de invloed zal zijn van het verdwijnen van de redox-overgang bij sanering van belastingen.

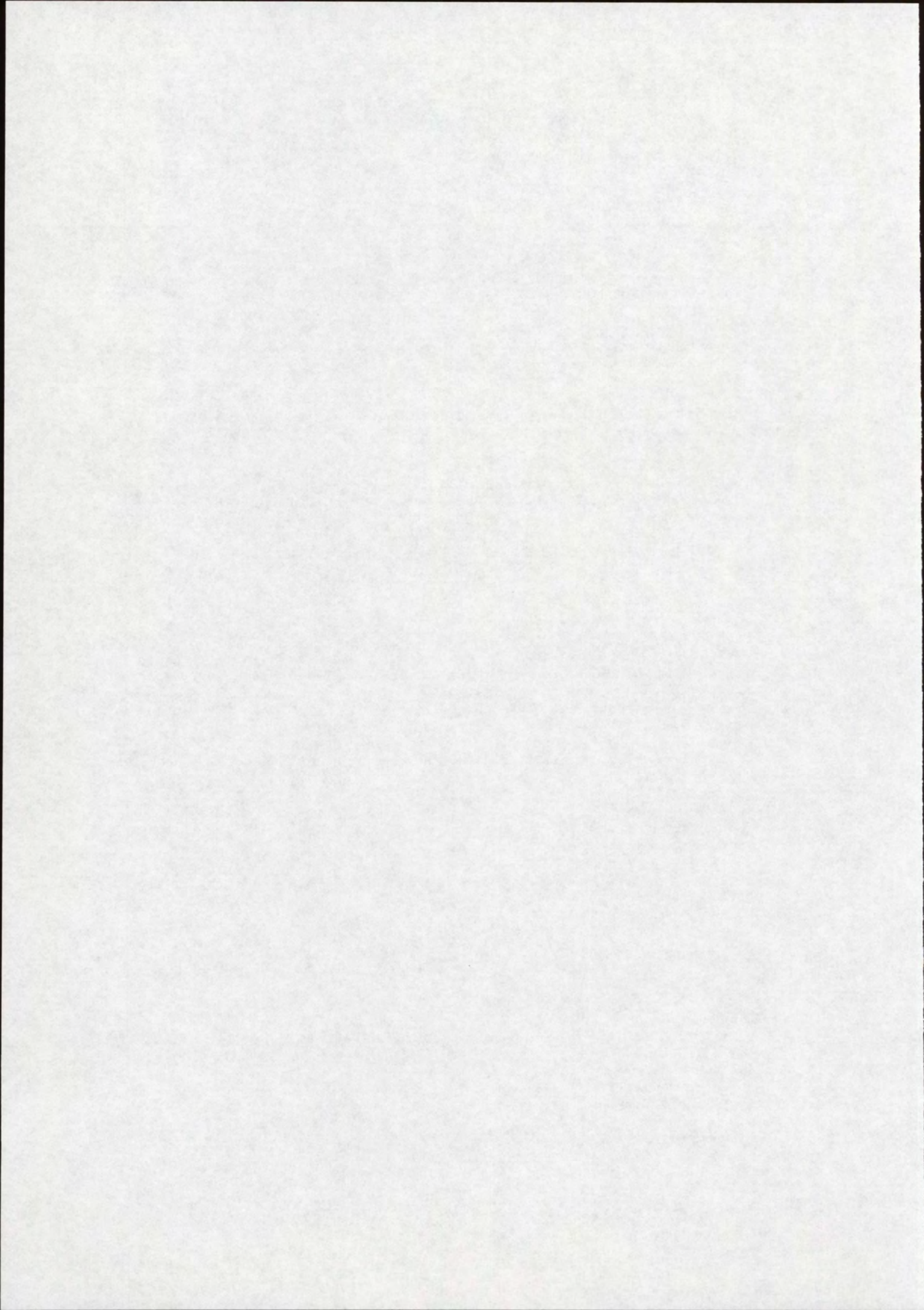
De modellering van organische microverontreinigingen in het algemeen en van pesticiden in het bijzonder zou in relatie met de atmosfeer gebracht moeten worden. De uitdaging ligt hierin dat in de atmosfeer veel grotere ruimte- en tijdschalen spelen dan in het oppervlaktewater. In vervolg hierop verdient ook het gedrag van pesticiden nadere aandacht.

8 Literatuur

- Billen, G. (1978).
Biogeochemistry of estuarine sediments. Proceedings of the UNESCO/SCOR workshop. Melreux, 1976.
- Billen, G., M. Somville, E. de Becker, P. Servais, 1985.
A nitrogen budget of the Schelde hydrographical basin.
Neth. J. Sea Res. 19:223-230.
- Boderie P., J.J.G. Zwolsman, 1993
Uitbreiding model Stofstromen.
Rapport Waterloopkundig Laboratorium T1020.
- Boede, 1983.
Biologisch onderzoek Eems-Dollard estuarium. Boede groep 1983, nummer 1.
- CHARON, 1990.
Manual CHARON, JSBACH, FUN.
Delft Hydraulics, February, 1990.
- DELWAQ, 1995a.
Manual DELWAQ, User's Manual, Version 4.0
Delft Hydraulics, February 1995.
- DELWAQ, 1995b.
Manual DELWAQ, Technical Reference, Version 4.0
Delft Hydraulics, April, 1995.
- van Eck et al., 1991.
Emissies, gehalten, gedrag en effecten van (micro)verontreinigingen in het stroomgebied van de Schelde en Schelde-estuarium. Water nr.60
- Van Eck, 1994.
P-modellering Schelde-estuarium, Werkdocument RIKZ/94.855x
- Harris, G. P. 1978,
Photosynthesis, productivity and growth: The physiological ecology of phytoplankton. Ergebnisse der Limnologie, Heft 10. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- de Jong, 1988.
Berekening van Inhouden en Oppervlakten van de Schelde, en de Westerschelde t.b.v. SAWES, H. de Jong, Rijkswaterstaat, Dienst GetijdeWateren, notitie GWAO-88.1314, september 1988.
- Jorgensen, K. S., Jensen, H. B. and Revsbech, N. P. (1984).
Nitrous oxide production from nitrification and denitrification in marine sediment at low oxygen concentrations. Can. J. Microbiol. 30: 1073-1078.
- Langerak, 1990.
Slibuitwisseling tussen de bodemfase en de waterfase, A. Langerak, Rijkswaterstaat, Dienst GetijdeWateren, notitie GWAO-90.1260, mei 1990.
- van Maldegem, 1988.
Verzeilen van de immissiegegevens van het oppervlaktewater van het Schelde estuarium over de periode 1975 t/m 1986, SAWES-transport, Dirk van Maldegem, notitie GWAO-88.1267, juni 1988.
- van Maldegem, 1991.
Referentie slibbalans.
- MANS, 1995.
Eindrapport mans-eutrofiëring, Rijkswaterstaat, Directie Noordzee, in voorbereiding.

- McCarthy, J.J., 1981.
The kinetics of nutrient utilization.
Can. Bull. Fish. Aquat. Sci., 210, 211-233.
- Morisson KA, Therien N, Marcos B, 1987.
Comparison of six models for nutrient limitations on phytoplankton growth. Can J Fish Aquat Sci, 44, 1278-1288.
- O'Connor e.a., 1987.
European Course on Water Quality and Ecological Modelling. Edited and Arranged by Donald J. O'Connor, Dominic M. DiToro and James A. Mueller. June 1987, Delft, The Netherlands.
- Ouboter M.R.L., de Rooij N.M., 1990.
Use of an autocalibration to evaluate the consistency of a data-set in relation to geochemical model formulations, uit: Calibration and reliability in groundwater modelling, Proceedings Model-Care, IAHS. Publication No. 195. ISBN 0-947571-67-1.
- Pieters J., van Eck B., 1994.
Calibratie IMPAQT; Werkdocument RIKZ/OS-94.811X, project SCHOON
- Pugh CE et al., 1984.
Oxidation rate of iron sulfides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration and autotrophic bacteria, Soil Science.
Vol 137, Nr 5, 1984.
- SAWES-transport, 1987.
Schematisatie Westerschelde, werkgroep SAWES-transport.
Rijkswaterstaat, Dienst GetijdeWateren, notitie GWA0-87.514, mei 1987.
- Smits e.a., 1985.
SMITS, J.C.G., BRIL, J. and DE ROOIJ, N.M., Modelling Heavy Metals in Groundwater near Harbour Sludge Disposal Sites, Env. Tech. Lett. Vol. 6, No. 8, August 1985, ISSN 0143-2060.
- van Steenwijk, J.M., Lourens, J.M., van Meerendonk, J.H., Phernambucq, A.J.W. en Barreveld, H.L., 1992.
Speuren naar sporen I. Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Metingen 1990-1991. Nota RIZA 92.057/ Rapport DGW 92.040.
- Stumm, 1981.
Aquatic Chemistry, Stumm and Morgan, Wiley and sons, 1981.
- Vereeke, 1994.
Geactualiseerde slibbalans Schelde-estuarium. S.J.P. Vereeke. Nota AX 94.065, Rijkswaterstaat Directie Zeeland, augustus, 1994.
- Wetsteyn B, 1984.
Mortaliteit fytoplankton. Interne notitie Rijkswaterstaat TWD.
- WL, 1978a.
Natuurlijke beluchting van open water tengevolge van wind. Verslag onderzoek R 1318-II. Waterlopkundig Laboratorium, mei 1978.
- WL, 1978b.
Zuurstofmodel Zoommeer tijdens ontzilting. Verslag onderzoek R 1318. Waterlopkundig Laboratorium, april 1978.
- WL, 1980.
Natuurlijke beluchting van open water. Verslag literatuuronderzoek R1149. Waterlopkundig Laboratorium, december 1980.
- WL, 1988a.
GREWAQ: An ecological model for lake Grevelingen.
Rapport Waterlopkundig Laboratorium T215-03.

- WL, 1988b.
Zuurstofmodel Westerschelde. SAWES nota 88.02.
Rapport Waterloopkundig Laboratorium T257.
- WL, 1988c.
Thermodynamic database, report on investigations.
Rapport Waterloopkundig Laboratorium T331.
- WL, 1989.
Modellering van nutriëntenkringlopen in de Noordzee: EQUIPMONS en DYNAMO. Rapport Waterloopkundig Laboratorium T0234.01/T0500.03. 2 delen, augustus 1989.
- WL, 1990.
Verkennde berekeningen: menging van baggerspecie met organische stof bevattende afvalstoffen, concept.
Waterloopkundig Laboratorium, T737.
- WL, 1992.
Operationalisering van het waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium, OPERAWES-nota 1a, Waterloopkundig Laboratorium, rapport T941.
- WL, 1993.
Operationalisering van het waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium. Uitbreiding procesformuleringen met denitrificatie waterkolom, rapport T1089 Waterloopkundig Laboratorium, januari 1993.
- WL, 1994a.
Uitbreiding waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium met fosfor, rapport T1460, Waterloopkundig Laboratorium, november, 1994.
- WL, 1994b.
Modellering OMIVE Schelde-estuarium, rapport T1244.10, Waterloopkundig Laboratorium, augustus, 1994.
- WWW, 1989.
Beleidsplan Westerschelde, De ecologische ontwikkeling van de Westerschelde, concept deelrapport 1: Zuurstofhuishouding en Nutriëntenhuishouding. Werkgroep Waterbeheer Westerschelde. Rijkswaterstaat, Dienst Getijdewateren en Directie Zeeland.
- van Zoest, 1988.
OMIVE-invoerfiles voor DELWAQ-IMPACT, deel 2: Stofeigenschappen en procesparameters. DGW notitie GWA0-88.2245.
- van Zoest, R., van Eck, G.T.M., 1990.
Behaviour of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Scheldt estuary. *Netherlands Journal of Sea Research*, 26 (1): 89-96.
- Zwolsman, J.J.G., B.T.M. van Eck en C.H. van der Weijden, 1990.
Seasonal variability of dissolved trace metal behaviour in the Scheldt estuary, s.w. Netherlands, ingediend bij *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Zwolsman, J.J.G., 1991.
Distribution and behaviour of particulate heavy metals in the Scheldt estuary in The Netherlands, ingediend bij *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Zwolsman, J.J.G., 1994a.
Contaminant filtering of North Sea estuaries, Delft Hydraulics report T1233.
- Zwolsman, J.J.G., 1994b.
Seasonal Variability and Biogeochemistry of Phosphorus in the Scheldt Estuary, Southwest Netherlands; in *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 38.
- Zwolsman, J.J.G., 1994c.
Contaminant filtering of North Sea estuaries.
Delft Hydraulics, Delft. Report T1233



Organische microverontreinigingen	
Opgelost benzo(a)pyreen in de waterkolom (BaP-dis) Particulair benzo(a)pyreen in de waterkolom (BaP-par) Benzo(a)pyreen in de actieve bodemlaag (BaPS1)	
Fluorantheen (Flu-dis, Flu-par, FluS1) PCB52 (052-dis, 052-par, 052S1) PCB153 (153-dis, 153-par, 153S1) Lindaan (HCH-dis, HCH-par, HCHS1) Simazine (Sim-dis, Sim-par, SimS1) Atrazine (Atr-dis, Atr-par, AtrS1) Mevinfos (Mef-dis, Mef-par, MefS1) Dichloorvos (Dic-dis, Dic-par, DicS1) Diuron (Diu-dis, Diu-par, DiuS1)	

Bijlage B The water quality module DELWAQ

B1 Introduction

DELWAQ is DELFT HYDRAULICS' generic program for the set up of water quality models. As such, it contributes the water quality module of DELFT HYDRAULICS' integrated modelling systems SOBEK (for one-dimensional modelling) and DELFT3D (for multi-dimensional modelling). Therefore, if in any publication, documentation or description the name DELWAQ is used, the mentioned reference equally holds for the water quality modules of SOBEK and DELFT3D.

The water quality module consists of two main parts: the solver of the equation of transport on one hand and the processes library on the other. The processes library has two parts: transport processes and water quality processes.

The specifications of the water quality module, in as far as they are important for this study, will be provided in this annex. At some points the description in this annex may go further than the topics that are important for this study, for reasons of consistency of the presentation. This annex is also limited in the degree of detail, to the level needed for a good understanding. The exact technical details can be found in the Technical Reference Manuals.

This Annex discusses the general water quality processes library, that has been designed for use in general and toxic pollution and eutrophication studies. The reader should be aware of the fact that dedicated modules exist to model in detail: multi-species algal growth and succession/competition of species; bioaccumulation in the food chain; the full thermodynamic chemical equilibrium of ions. These modules are, due to their complexity and required computation time, mainly suited for specific projects, focusing on these specific items.

When DELWAQ is used as the water quality module of SOBEK or DELFT3D, the user does not specify inputs and steering to the water quality module as such. The user uses the SOBEK or DELFT3D graphical user interface in a way that minimizes the amount of actions needed and that facilitates as much as feasible the ease of use. Nevertheless underneath the water quality module will operate according to the specifications in this Annex.

DELWAQ (and SOBEK and DELFT3D) are products which are also used by DELFT HYDRAULICS for its own assessments and problem solving. This means that they are further developed by DELFT HYDRAULICS to meet the needs of a growing number of applications. This means that incremental upgrades appear on a regular basis. Because the latest release will always be applied to your project, the specifications of this annex may expand over time. Also within your project some additions may be considered beneficial. Because of DELFT HYDRAULICS upgrade policy, backward compatibility will generally exist and at least the present specification will apply.

The solver for the equation of transport of DELWAQ features:

- automatic linkage to the DELFT3D and SOBEK hydrodynamic modules;
- advective transport due to water flow in 1, 2 or 3 spatial dimensions;
- additional advective transport due to settling velocity of particulates, floating velocity of algae;
- dispersive transport due to turbulent diffusion and shear dispersion;
- open boundary conditions with different options for return flow;
- external loads and withdrawals either as mass or as flow and concentration;
- extensive facilities for initial conditions and/or restarts of simulations.

The library of transport processes supplies facilities for:

- determination of the local stream/shear stress velocity;
- determination of the vertical diffusion depending on wind, velocity and density structure;
- determination of the local gradients of scalars in the system;
- settling velocity of suspended sediments;
- all transport flux related items in the equation.

The library of water quality processes supplies facilities for:

- bacterial decay of organic substances;
- growth, autolysis, mortality and grazing of algae;
- sedimentation and resuspension of sediments;
- reaeration, evaporation and volatilization at the water surface;
- bottom oxygen demand and release of substances from the bottom;
- partitioning of micropollutants;
- digging and burial processes between sediment layers;
- all items related to the local water quality in the equation.

The list of substances as supported by the water quality module consists of:

- conservatives, Cl^- , salinity;
- total- and E-coli, and other decaying substances/organisms;
- oxygen and BOD;
- carbon, nitrogen, phosphorus and silica in their fractions;
- algae and dead algal material (detritus) in several species;
- (excess) temperature;
- organic and inorganic suspended sediment in size fractions;
- heavy metals both dissolved and bound to suspended sediment;
- organic micropollutants both dissolved and bound to suspended sediment.

B2 Equation of transport

B2.1 The basic equation

The water quality module DELWAQ solves the 3 dimensional advection-diffusion equation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} - v_x C \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} - v_y C \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} - v_z C \right) + \text{Loads} + \text{Reactions}$$

C denotes the concentration of the transported substance, D the diffusion coefficient and v the water velocities, both in all 3 directions.

For the solution of the equation on a finite computational grid, the equation is integrated over the computational grid cells. This means that the equation remains fully mass conserving.

For substances with velocities other than the water velocity, the v's in the equation represent the net effect of all velocities. This is eg. the case for suspended sediment and other particulates, having a vertical additional velocity downward.

B2.2 Coordinate transformations

In its role as the water quality module in DELFT3D, DELWAQ is closely linked to the hydrodynamic module. This means that the same coordinate transformations apply for the transport equation in the water quality module as for the hydrodynamic model.

This coordinate transform is performed implicitly because of the coupling procedure between the hydrodynamic and the water quality module. At first the transport equation in the water quality module is integrated over the hydrodynamic computational elements. Then the coordinate transformation is performed. The water quality module then computes in the transformed space rather than in the cartesian space. In the transformed space, the advective terms are equal to the advective terms as computed by the hydrodynamic model in the transformed space. Only in the presentation of the final results, the reverse transformation to the world coordinate space takes place.

There is no transformation of the dispersion tensor. This stems from the fact that generally the transformed coordinates are more along stream lines and follow the coastline. This means that in the transformed space the off-diagonal terms of the dispersion tensor are generally smaller than in the original coordinate space.

B2.3 Boundary conditions

The boundary conditions for closed boundaries defined as:

$$\frac{\partial C}{\partial(x|y|z)} = 0.0$$

$$v_{(x|y|z)} = 0.0$$

The boundary conditions for open boundaries are optionally selectable. For the diffusive transport term 2 gradients can be selected:

$$\frac{\partial C}{\partial(x|y|z)} = \frac{C_{bound} - C_{last}}{\Delta x|y|z}$$

or

$$= 0.0$$

For the advective transport the selection options are either the propagation of the numerical scheme across the boundary, using the specified open boundary concentration, or the zeroth order approach of the model concentration for outflow and the boundary concentration for inflow.

The boundary concentration can be specified by the user. The user is however also able to specify a so-called 'return period' for outflowing material, according to Thatcher-Harleman.

$$C_{bound} = C_{inner}(t_{lo}) \cdot \frac{1+f(t)}{2} + C_{bound}^{specified} \cdot \frac{1-f(t)}{2} \quad \text{for } t_{lo} \leq t \leq t_{lo} + t_{TH}$$

$$= C_{bound}^{specified} \quad \text{for } t_{lo} + t_{TH} \leq t \leq t_{li}$$

$$= C_{inner} \quad \text{for } t_{li} \leq t \leq t_{lo}$$

$$f(t) = \cos\left(\frac{t - t_{lo}}{t_{TH}} \pi\right)$$

with t_{lo} = time of last outflow and t_{li} = time of last inflow and t_{TH} the return period, accounting for the return of part of the material that previously left. For $t_{TH} = 0.0$ just the specified concentration is used.

B2.4 Loads and external forcings

The 'loads' are described by the Dirac function being zero everywhere except at the location of the load. The integral of this function equals the magnitude of the mass put into the system. Negative loads are treated as withdrawals. It is possible to withdraw with the current model concentration.

The 'processes' are described in the form of time derivatives of the reacting substance. The processes are described in more detail in the section on the processes library. It will do here to state that they can be dependent on any external and/or internal state variable of the model.

In general, all boundary conditions, wasteloads and any external forcing acting in the water quality processes can individually be specified as a time function in one of 4 forms:

- block function specified at breakpoints
- linearly interpolated function specified at breakpoints
- a Fourier series expansion
- a set of harmonic functions

Spatially distributed external forcings and spatially distributed time functions are possible. Within DELFT3D they are supported in a manageable way through the graphical user interface.

B2.5 Initial conditions

DELWAQ 's initial conditions may be prescribed by the user, either homogeneous or non-homogeneous, or can be read from a restart file from a previous comparable model run.

The DELFT3D user interface enables the selection of initial conditions per substance from the following options:

- a specified constant
- a graphically specified spatially distributed field
- a result from a previous run with the water quality module
- a result from a previous run with the hydrodynamic module (with eg salinity)
- a dilution curve, interpolating between salt and fresh water on the basis of a salinity field

B2.6 Numerical solutions

As indicated, the DELWAQ transport equations are integrated over the gridcells to obtain the numerical discretization on finite volumes. Since there exist different ways to evaluate the time derivative (explicit or implicit) and to approximate the spatial concentration function and its derivatives, over 15 solution techniques are available. Among them are:

- a) First order Euler, backward in space, explicit
- b) First order, backward in space, implicit
- c) Second order Lax Wendroff, central in space, explicit
- d) Flux Corrected Transport, explicit
- e) Alternate Direction Implicit (the same scheme as used for the hydrodynamic module in DELFT3D)
- f) First order Euler, vertical direction implicit

All of these alternative numerical schemes have their own specific range of applications. A proper choice is made during the set-up of the water quality model in question. All schemes may be used in 1-, 2- and 3-dimensional problems.

The "Reactions" source term in the transport equation is in all the cases mentioned above integrated by a first order explicit method.

B2.7 Accuracy

The accuracy of the computation results is determined by the selected numerical method to solve the model equations, by the selected spatial resolution and by the selected time step. In many practical cases a formal accuracy analysis is problematic, for example due to irregularity of the grid, the time-dependency of model coefficients and parameters and the complexity of process formulations. A practical check on accuracy may be performed by halving the spatial grid size and/or the time step. This should not significantly change the model results.

B2.8 Stability

The explicit methods to integrate the transport equations over time are subject to a stability criterium: the time step should be small enough to avoid that more than half of the mass of a substance in a computational element is transported per time step. Depending on the level of accuracy, some of the numerical methods in DELWAQ have an even more severe stability criterium. If the stability criterium is violated, an alternatively positive and negative result is found with a boundlessly increasing absolute value, which finally results in an uncontrolled end of the simulation. The problem can be solved either by decreasing the time step or by increasing the volume of the (most critical) computational element(s).

The implicit methods to integrate the transport equations over time are not subject to such a stability criterium.

The integration of the "reactions" term in the model equation is explicit in time and is therefore also subject to a stability criterium. This may be formulated as follows: the time step should be small enough to avoid that more than half of the mass of a substance in a computational element is degraded or removed per time step.

B3 Basic water quality processes library

The general water quality processes library supports an extensive set of substances and processes. Suspended sediments are available in different size fractions (and so are the sediment bound pollutants). Organic matter is available in fractions with different decay rates. Algae are available as different species. Up to two bottom layers are distinguished.

In the following chapters the Nitrogen, Phosphorus, Silica and Carbon cycles are described in general, as well as the processes associated with heavy metals and organic micropollutants.

The kinetic parts of the equations are built from processes from the processes library. Many processes are used identically with different coefficients. The process of 'partitioning of micropollutants in the water column' works e.g. with different coefficients for all selected combinations of micropollutants and sediment fractions in an identical way. A list of available generic processes completes the general description of the water quality processes part. Detailed descriptions per substance and per process together with default settings of coefficients are provided in the model Technical Reference Manual.

B3.1 Cycles for nutrients and (organic) micro pollutants

The following sections provide some details on these cycles and the related processes.

B3.2 Nitrogen cycle

The nitrogen cycle consists of dissolved and particulate Nitrogen in the water and in the bottom. Inorganic Nitrogen consists of Ammonia and Oxydised Nitrogen (Nitrite plus Nitrate). There is Nitrogen in Green algae, Diatoms, and dead organic material in 2 pools, the faster decaying detritus and the more refractory other material (eg melamines). The 4 organic fractions are also modelled in the bottom sediment layers.

In the water column:

1. Ammonia (NH_4),
2. Nitrate (NO_3),
3. Nitrogen in non-diatoms (Green),
4. Nitrogen in diatoms (Diat),
5. Suspended detritus (DetN),
6. Suspended other organic nitrogen (OON)

In the bottom sediment layers:

7. Nitrogen in Diatoms (Diat),
8. Nitrogen in non-diatoms (Green),
9. Bottom detritus (DetN),
10. Bottom other organic nitrogen (OON).

In the water column, the total nitrogen (TOTN) budget is as follows:

$$\text{TOTN} = \text{NH}_4 + \text{NO}_3 + \text{Green(N)} + \text{Diat(N)} + \text{DetN} + \text{OON}$$

The mass balance for total nitrogen in the water can be written:

$$\begin{aligned} \frac{d \text{TOTN}}{dt} &= \text{resuspension (Green, Diat, DetN, OON)} \\ &+ \text{mineralization (bottom DetN, bottom OON)} \\ &- \text{sedimentation (Green, Diat, DetN, OON)} \\ &- \text{denitrification water - denitrification bottom} \end{aligned}$$

In the bottom sediment, the total nitrogen (BotN) budget is as follows:

$$\text{BotN} = \text{Diat(N)} + \text{Green(N)} + \text{DetN} + \text{OON}$$

A mass balance can also be written:

$$\begin{aligned} \frac{d \text{BotN}}{dt} &= \text{sedimentation (DetN, Green, Diat, OON)} \\ &- \text{mineralisation (bottom detritus, bottom OON)} \\ &- \text{mortality (bottom green algae and bottom diatoms)} \\ &- \text{resuspension (DetN, green algae, diatoms, OON)} \\ &- \text{burial (DetN, green algae, diatoms, OON)} \\ &+ \text{digging (DetN, green algae, diatoms, OON)} \end{aligned}$$

It is important to note that TOTN and BotN are not model variables and are only calculated as the sum of model variables.

B3.3 Phosphorus cycle

The phosphorus cycle has only one dissolved pool (ortho phosphorus) and only one removal process (burial). Inorganic phosphorus can be present in dissolved ortho-phosphate form (PO_4) or can be reversibly adsorbed to inorganic suspended sediment. The adsorbed form of PO_4 is modelled explicitly and is called inorganic adsorbed phosphorus (AAP).

The phosphorus cycle considers the following state (model) variables:

In the water column:

1. Ortho Phosphate (PO_4),
2. Phosphorus in algae (Green),
3. Phosphorus in diatoms (Diat),
4. Suspended detritus (DetP),
5. Suspended Other organic phosphorus (OOP),
6. Inorganic Adsorbed Phosphorus (AAP).

In the bottom sediment layers:

7. Phosphorus in diatoms (Diat),
8. Phosphorus in algae (Green),
9. Bottom detritus (DetP),
10. Bottom other organic phosphorus (OOP),
11. Bottom inorganic adsorbed phosphorus (AAP).

In the water column, the total phosphorus (TOTP) budget is as follows:

$$TOTP = PO_4 + Green(P) + Diat(P) + DetP + OoP + AAP$$

The mass balance for total phosphorus in the water can be written:

$$\begin{aligned} \frac{d \text{TOTP}}{dt} &= \text{resuspension (Green, Diat, DetP, OOP, AAP)} \\ &+ \text{mineralization (bottom DetP, bottom OOP)} \\ &- \text{sedimentation (Green, Diat, DetP, OOP, AAP)} \end{aligned}$$

In the bottom sediment, the total phosphorus (BotP) budget is as follows:

$$BotP = Diat(P) + Green(P) + Det(P) + Oop + AAP$$

A mass balance for bottom phosphorus can also be written:

$$\begin{aligned} \frac{d \text{BotP}}{dt} &= \text{sedimentation (DetP, green algae, diatoms, OOP, AAP)} \\ &- \text{mineralisation (bottom detritus, bottom OOP)} \\ &- \text{resuspension (DetP, green algae, diatoms, OOP, AAP)} \\ &- \text{burial (DetP, green algae, diatoms, OOP, AAP)} \\ &+ \text{digging (DetP, green algae, diatoms, OOP, AAP)} \end{aligned}$$

It is important to note that TOTP and BotP are not model variables and are only calculated as the sum of model variables.

B3.4 Silicon cycle

The silicon cycle is limited to dissolved silica, silica in diatoms and a more refractory fraction. As with Nitrogen and Phosphorus, the particulate fractions are modelled also in the bottom sediment.

The silicon cycle considers the following state (model) variables:

In the water column:

1. Dissolved silica (Si),
2. Silicon in Diatoms (Diat),
3. Suspended detritus (DetSi),
4. Suspended Other organic silica (OoSi),

In the bottom sediment layers:

5. Silicon in Diatoms (Diat),
6. Bottom detritus (DetSi),
7. Bottom other organic silicon (OoSi).

In the water column, the total silicon (TOTSi) budget is as follows:

$$TOTSi = Si + Diat(Si) + DetSi + OoSi$$

The mass balance for total silicon in the water can be written:

$$\begin{aligned} \frac{d \text{TOTSi}}{dt} &= \text{resuspension (Diat, DetSi, OoSi)} \\ &+ \text{mineralization (bottom DetSi, bottom OoSi)} \\ &- \text{sedimentation (Diat, DetSi, OoSi)} \end{aligned}$$

In the bottom sediment, the total silicon (BotSi) budget is as follows:

$$BotSi = Diat(Si) + DetSi + OoSi$$

A mass balance can also be written:

$$\begin{aligned} \frac{d \text{BotSi}}{dt} &= \text{sedimentation (DetSi, diatoms, OoSi)} \\ &- \text{mineralisation (bottom detritus, bottom OoSi)} \\ &- \text{resuspension (bottom detritus, diatoms, OoSi)} \\ &- \text{burial (DetSi, diatoms, OoSi)} \\ &+ \text{digging (DetSi, diatoms, OoSi)} \end{aligned}$$

It is important to note that TOTSi and BotSi are not model variables and are only calculated as the sum of model variables.

B3.5 Carbon cycle

The carbon cycle consists of the carbon in the Algae and in dead algal material (detritus). Also here there is the more refractory 'Other organic Carbon'. Additionally comes DOC, dissolved organic carbon as a decay product and, most important in many pollution studies' the Carboneous BOD. Note that the Nitrogen and Phosphorus associated with waste water effluent is considered equivalent to dead algae (detritus). The philosophy here is that the N and P fractions of wastewater and dead algae decay slower and about as fast. The rapid release of N and P from algae is in the autolysis. Carboneous BOD however decays faster (generally within 5 days) and may have a distinct impact on the Oxygen concentrations.

All 6 pools are modelled in the bottom as well. Up to now, it is assumed that there is always sufficient inorganic Carbon in the water, so this pool is not modelled. The modelled fractions are:

In the water column:

1. Carbon in non-diatoms (Green),
2. Carbon in Diatoms (Diat),
3. Suspended detritus (DetC),
4. Suspended Other organic Carbon (OOC),
5. Carbon contributing specifically to BOD5
6. Dissolved organic carbon (DOC).

In the bottom sediment layers:

7. Carbon in Green Algae (Green),
8. Carbon in Diatoms (Diat),
9. Bottom detritus (DetC),
10. Bottom other organic carbon (OOC),
11. Carbon contributing specifically to BOD5
12. Dissolved organic carbon (DOC).

In the water column, the total carbon (TOTC) budget is as follows:

$$TOTC = Green(C) + Diat(C) + DetC + OOC + DOC + BODC$$

The mass balance for total carbon in the water can be written:

$$\frac{d \text{ TOTC}}{dt} = \begin{array}{l} \text{resuspension (Green, Diat, DetC, OOC, BODC)} \\ - \\ \text{sedimentation (Green, Diat, DetC, OOC, BODC)} \end{array}$$

In the bottom sediment, the total carbon (BotC) budget is as follows:

$$BotC = Green(C) + Diat(C) + DetC + OoC + BODC + DOC$$

A mass balance can also be written:

$$\begin{array}{rcl} \frac{d \text{ BotC}}{dt} & = & \text{sedimentation (DetC, green, diatoms, ooc)} \\ & - & \text{mineralisation (bottom detritus, bottom ooc)} \\ & - & \text{resuspension (bottom detritus, green, diatoms, ooc)} \\ & - & \text{burial (DetC, green, diatoms, ooc)} \\ & + & \text{digging (DetC, green, diatoms, ooc)} \end{array}$$

It is important to note that TOTC and BotC are not model variables and are only calculated as the sum of model variables. DOC is a forcing function, not modelled in DELWAQ 4.0.

It is also important to note that the carbon cycle is not closed in the model. Inorganic carbon is almost always present in plenty, so that it will never be a limiting factor.

B3.6 Heavy Metals

For the process descriptions of heavy metals (such as cadmium, copper and lead) the following principles apply:

- The heavy metal is divided into a dissolved fraction and a particulate fraction.
- The heavy metal adsorbs to inorganic suspended matter and is also contained in phytoplankton.
- In the water column and in the sediment there are a maximum of three different fractions of inorganic particulate matter (IM1, IM2, IM3) to which heavy metals can adsorb. These represent different size fractions of suspended matter.
- In the water column and in the sediment there are two different fractions of organic particulates (POC (being the sum of the relevant fractions) and phytoplankton) to which heavy metals can adsorb.
- The adsorption to particulates is described by means of partition coefficients. For each different particulate phases, a different partition coefficient is defined. Thus, a total of 5 partition coefficients must be defined if all particulate fractions are present in the model.
- The adsorption/desorption process is instantaneous.
- The adsorption/desorption process is completely reversible.
- The adsorbed fraction in the water column is subject to sedimentation.
- The adsorbed fraction in the sediment is subject to resuspension. In the sediment, the adsorbed fraction can also be buried to a deep sediment pool or be transported upward from a deep sediment layer in a process known as 'digging'.

The above principles allow a general mass balance for heavy metals to be written.

In the water column:

$$\frac{dC_t}{dt} = \text{loads} + \text{transport} + \text{resuspension} - \text{sedimentation}$$

In the bottom sediment:

$$\frac{dC_t}{dt} = \text{sedimentation} - \text{resuspension} - \text{burial} + \text{digging}$$

B3.7 Organic Micro-pollutants

For the process description of organic micro-pollutants such as lindane, BaP, fluoranthene, and PCB the following principles apply:

- The organic micro-pollutants adsorb to dissolved organic carbon (DOC), particulate organic carbon (POC being the sum of the relevant fractions) and phytoplankton (diatoms and non-diatom algae).
- A separate partition coefficient defines the adsorption to each different type of organic carbon.
- The adsorption/desorption process is instantaneous.
- The adsorption/desorption process is completely reversible.
- The dissolved organic micro-pollutants in the water column can volatilize.
- The fraction adsorbed to phytoplankton and POC is subject to sedimentation and resuspension.
- In the bottom sediment, the adsorbed fraction can be buried to a deeper sediment pool, or transferred upward from a deep to a surface sediment layer (in a process known as digging).
- all fractions are subject to degradation in both the water column and bottom sediment.
- The degradation rate is the same for all dissolved and particulate fractions.

The above principles allow a general mass balance for organic micro-pollutants to be written:

In the water column:

$$\frac{dOMP_t}{dt} = \text{loads} + \text{transport} + \text{resuspension} - \text{sedimentation} - \text{decay} - \text{volatilization}$$

In the bottom sediment:

$$\frac{dOMP_t}{dt} = \textit{sedimentation} + \textit{digging} - \textit{resuspension} - \textit{burial} - \textit{decay}$$

The organic micro-pollutants are divided into a dissolved fraction, a fraction adsorbed to particulate organic material (detritus carbon, other organic carbon, diatoms and non-diatom phytoplankton), and a fraction adsorbed to dissolved organic material (DOC).

Bijlage C Beschrijving van de koppeling tussen DELWAQ en CHARON

C1 Begrippen

<i>stof:</i>	toestandsvariabele van DELWAQ
<i>component:</i>	denkbeeldige chemische "bouwsteen" van CHARON
<i>verbinding:</i>	chemische verbinding in CHARON, een lineaire combinatie van componenten
<i>systeem-definitie:</i>	hoeveelheid informatie in CHARON, bevat onder meer een lijst van componenten, een lijst van verbindingen en een matrix die de relatie tussen beide vastlegt
<i>transportvector:</i>	lijst van stoffen in DELWAQ die het evenwichts-systeem bevat
<i>stoichiometrische coëfficiënt:</i>	verhoudingsgetal waarmee een berekende flux invloed heeft op de massa van een toestandsvariabele

C2 Principe van de koppeling

DELWAQ is een numeriek waterkwaliteitsmodel. Het model houdt de massa's bij van een verzameling toestandsvariabelen en de verandering van die massa's door transport, waterkwaliteitsprocessen en lozingen.

CHARON is een chemisch evenwichtsmodel. Uitgaande van bepaalde hoeveelheden chemische bouwstenen of "componenten" wordt, gegeven de omgevingstemperatuur, bepaald in welke hoeveelheid bepaalde "verbindingen" (combinaties van componenten) aanwezig zullen zijn. De door CHARON berekende evenwichtstoestand voldoet aan de wet van behoud van massa en aan de hoofdwetten der thermodynamica. Het is belangrijk de begrippen "component" en "verbinding" goed te onderscheiden. De componenten zijn de bouwstenen, de verbindingen zijn combinaties van componenten zoals ze zich in het gemodelleerde systeem manifesteren. Een component bestaat alleen in het model, de verbinding bestaat (in de meeste gevallen) ook in werkelijkheid.

Er is gekozen voor een zeer flexibele koppeling tussen DELWAQ en CHARON. We werken met in DELWAQ met een "transportvector" die bestaat uit een verzameling componenten en/of verbindingen van CHARON. De eis aan de samenstelling van deze vector is dat de volledige hoeveelheid componenten van CHARON getransporteerd kan worden (massa-behoud!!). Dit laat zich vertalen in:

iedere CHARON-verbinding die een CHARON-component bevat die niet als zodanig in de transportvector voorkomt, moet zelf in de transportvector worden opgenomen

Een CHARON-component heeft een naam bestaande uit 6 letters (bbbbbb). Hij kan in de transportvector voorkomen in drie vormen:

- bbbbbbb_tot: de totale hoeveelheid
- bbbbbbb_dis: de opgeloste fractie
- bbbbbbb_par: de particulaire fractie

Het onderscheid particulier/opgelost is gemaakt om in DELWAQ een verschillend transportgedrag te kunnen simuleren. De opgeloste fractie komt per definitie overeen met de eerste fase in de CHARON-invoerfile, de particulaire fractie met de tweede en volgende fasen. Dit onderscheid in fracties heeft invloed op de eisen die aan de samenstelling van de transportvector worden gesteld:

iedere CHARON-verbinding, particulier of opgelost, die een CHARON-component bevat die niet als totaal c.q. particulier of opgelost in de transportvector voorkomt, moet zelf in de transportvector worden opgenomen

De gekozen koppeling kan ontaarden in een koppeling via verbindingen of een koppeling via componenten. De aanpak combineert de voordelen van beide benaderingen:

- het totaal aantal te transporteren stoffen kan beperkt blijven (gunstig voor de performance!);
- waar randvoorwaarden, lozingen en initiële condities gedefinieerd zijn voor verbindingen kan men die betreffende verbindingen in de transportvector zetten.

De gekozen aanpak heeft de volgende consequenties:

1. De gebruiker van DELWAQ moet de transportvector definiëren in de invoerfile van CHARON. Als hij dat niet doet is de default: alle componenten bbbbbbb_tot.
2. Omdat DELWAQ in grammen werkt en CHARON in molen, wordt CHARON voorzien van een array "molmassa componenten".

C3 Interactie tussen processen-bibliotheek en CHARON

Interacties waarbij verbindingen van CHARON de snelheid van processen in DELWAQ beïnvloeden, moeten in principe worden gerealiseerd door dezelfde naam te kiezen voor de CHARON-verbinding en de betreffende invoerparameter voor het proces in kwestie. Omdat zowel DELWAQ als CHARON hun eigen traditie in naamgeving hebben, kunnen we het beste met een synoniemenlijst werken.

De volgende synoniemen zijn in de praktijk relevant:

verbinding CHARON	toestandsvariabele DELWAQ
O2	OXY
CO2	CO2
CL-	CL
NO3-	NO3
som van NH4+ en NH3	NH4
som van PO4---, HPO4-- en H2PO4-	PO4

Interacties waarbij processen in DELWAQ de hoeveelheden van de verbindingen en/of componenten van CHARON beïnvloeden, kunnen we in principe herkennen doordat stoffen waarvoor een stoichiometrische coëfficiënt is gedefinieerd voorkomen als CHARON-verbinding. Indien CHARON-verbindingen aan de orde zijn die niet in de transportvector voorkomen, moet de stoichiometrische coëfficiënt worden geconverteerd naar de betrokken componenten, die dan wel in de transportvector moeten voorkomen.

Bovendien moeten voor de koppeling in kwestie de in DELWAQ bestaande processen worden uitgebreid met:

- de anorganische koolstof-kringloop: het opnemen c.q. vrijkomen van CO2 bij primaire productie resp. de afbraak van organisch koolstof;
- het pH-effect van de stikstofkringloop: het toevoegen van -1/14 gH+ per gNH4 (eq. met 1 mol H+ per mol NH4) aan alle processen in DELWAQ die NH4 beïnvloeden;
- het pH-effect van de fosforkringloop: het toevoegen van 3/31 gH+ per gPO4 (eq. met 3 mol H+ per mol PO4) aan alle processen die nu PO4 beïnvloeden;
- een volledige beschrijving van de processen nitrificatie en denitrificatie.

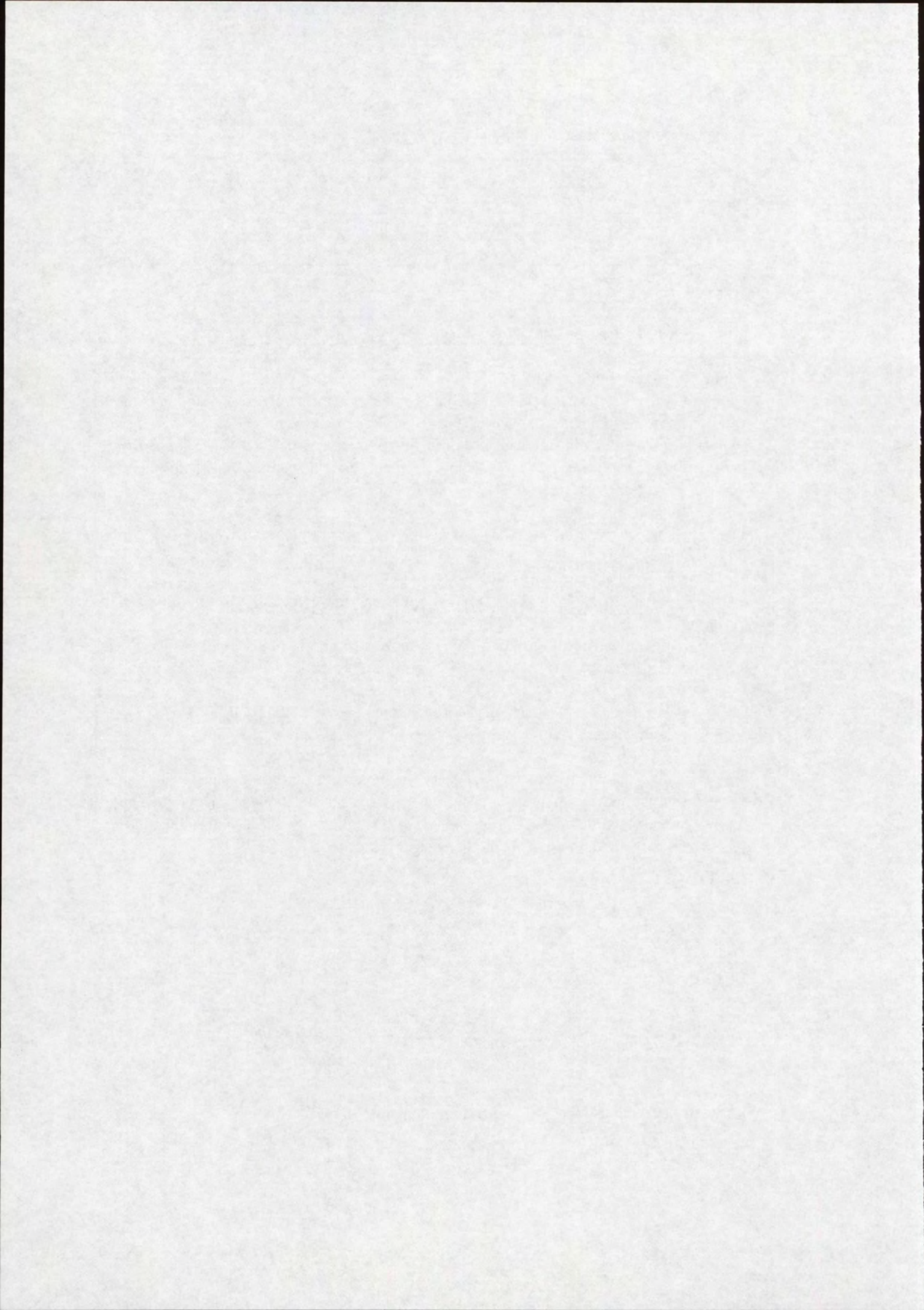
De pH en de alkaliteit zijn uitvoerparameters van het proces CHARON, alsmede de kwaliteit van de vaste fase en de fractie in de opgeloste fase. Dit gebeurt in potentie voor alle stoffen die in DELWAQ 4.0 "bestaan". Op dit moment zijn dat de zware metalen Hg, Cu, Cd, Zn, Ni, Cr, Pb en P. De opgeloste fractie berekenen we als volgt:

$$\text{opgeloste fractie} = \frac{\text{hoeveelheid binnen eerste fase CHARON}}{\text{totale hoeveelheid}}$$

En de kwaliteit van de vaste fase:

$$\text{kwaliteit vaste fase} = \frac{\text{hoeveelheid binnen tweede e.v. fase CHARON}}{\text{totale hoeveelheid zwevendestof}}$$

De totale hoeveelheid zwevend stof is de grootte ss binnen DELWAQ.



Bijlage D Overzicht van de fysische schematisatie

Zie ook Figuur 5.1.

Tabel D.1: Geometrie van de rekenelementen

Segment	Volume (10 ⁶ m ³)	Hor. oppervlak (10 ⁶ m ²)	Diepte (m)
1	26.649	2.973	9.0
2	31.957	3.075	10.4
3	59.460	6.387	9.3
4	28.807	2.854	10.1
5	69.830	7.772	9.0
6	73.576	9.780	7.5
7	57.552	6.640	8.7
8	86.636	14.380	6.0
9	106.008	14.380	7.4
10	158.476	13.360	11.9
11	312.588	34.600	9.0
12	300.120	30.300	9.9
13	593.684	49.360	12.0
14	873.080	63.620	13.7
15	2005	216	9.5
16	2200	200	11.0
17	4250	354	12.0
18	5700	455	12.5
19	10200	425	24.0
20	8700	380	22.9
21	6400	292	21.9

Gegevens ontleend aan (de Jong, 1988) voor segment 1 tot en met 14, aan de nautische kaart "Noordzee Vlaamse Banken - Hydrografische Dienst der Kust" voor de overige segmenten.

Tabel D.2: Verbindingen tussen de rekenelementen

van-element	naar-element	contact -oppervlak (10 ³ m ²)	afstand van-element tot grensvlak (m)	afstand naar-element tot grensvlak (m)
-1	1	4.0	3975	3975
1	2	4.0	3975	4150
2	3	5.0	4150	4800
3	4	7.0	4800	2550
4	5	11.0	2550	4850
5	6	14.5	4850	1175
6	7	16.5	1175	1800
7	8	25.0	1800	2850
8	9	33.5	2850	2650
9	10	37.0	2650	2950
10	11	42.0	2950	3450
11	12	47.5	3450	3100
12	13	67.5	3100	6050
13	14	77.5	6050	6650
14	16	48.0*	6650	14500
15	16	297.0	4000	4500
16	15	297.0	4500	4000
16	17	165.0	7700	11700
17	18	180.0	11700	15000
18	19	652.5	7500	7500
19	20	337.5	14000	12500
20	21	352.5	12500	10000
21	15	219.0	7500	7000
17	20	376.6	7000	7500
18	-3	187.5	14500	14500
19	-4	352.5	14000	14000
19	-5	799.5	7500	7500
20	-6	585.0	7500	7500
21	-7	288.8	7000	7000
21	-8	277.5	8800	8800
15	-9	60.5	7000	7000
14	15	32.0	6650	21000

* In de invoerfile staat hier de totale dwarsdoorsnede benedenstrooms van element 14!

Gegevens ontleend aan (de Jong, 1988) voor segment 1 tot en met 14, aan de nautische kaart "Noordzee Vlaamse Banken - Hydrografische Dienst der Kust". Zie ook Figuur D.1.

Tabel D.3: Overzicht van de open modelranden

Rand-nummer	Segment-nummer(s)	Omschrijving	Code project-database
-1	1	bovenstroomse modelrand Rupelmonde	S00090 ¹
-2	1 t/m 14	slibputten	²
-3	18	instroomrand Duinkerken, kustvak	S00101
-4	19	instroomrand Duinkerken, zeevak	S00101
-5	19	niet gebruikt	³
-6	20	niet gebruikt	³
-7	21	niet gebruikt	³
-8	21	uitstroomrand Noordzee	²
-9	15	instroomrand bij Walcheren	S09211/ S00374 ⁴

Noten:

- ¹ Tijdens de calibratieruns voor 1987 is niet gebruik gemaakt van de gegevens die onder station S00090 in de database zijn opgenomen. In plaats daarvan is gebruik gemaakt van de meest bovenstroomse monsters uit de 8 vaartochten die in het kader van het project SAWES hebben plaatsgevonden.
- ² Betreft een uitstroomrand waarop geen dispersie is gedefinieerd. Omdat het rekenschema gebruik maakt van een achterwaartse ruimtelijke discretisatie is de randvoorwaarde op dergelijke randen niet relevant. Om die reden zijn alle randvoorwaarden gelijk aan 0.0.
- ³ De betreffende rand wordt niet gebruikt: er is geen advectief en geen dispersief transport gedefinieerd. Om die reden zijn alle randvoorwaarden gelijk aan 0.0.
- ⁴ Het tweede station wordt alleen gebruikt als voor het eerste station geen informatie voorhanden is.

Tabel D.4a: Overzicht van de lozingspunten

Lozings-nummer	Segment-nummer	Omschrijving	Code project-database
Schelde:			
1	1	Schelde	-
Atmosf.dep.:			
31	1	Atm.depositie segment 1	S01001/S66600 ²
32	2	Atm.depositie segment 2	S01002/S66600
33	3	Atm.depositie segment 3	S01003/S66600
34	4	Atm.depositie segment 4	S01004/S66600
35	5	Atm.depositie segment 5	S01005/S66600
36	6	Atm.depositie segment 6	S01006/S66600
37	7	Atm.depositie segment 7	S01007/S66600
38	8	Atm.depositie segment 8	S01008/S66600
39	9	Atm.depositie segment 9	S01009/S66600
40	10	Atm.depositie segment 10	S01010/S66600
41	11	Atm.depositie segment 11	S01011/S66600
42	12	Atm.depositie segment 12	S01012/S66600
43	13	Atm.depositie segment 13	S01013/S66600
44	14	Atm.depositie segment 14	S01014/S66600
45	15	Atm.depositie segment 15	S01015/S66600
46	16	Atm.depositie segment 16	S01016/S66600
47	17	Atm.depositie segment 17	S01017/S66600
48	18	Atm.depositie segment 18	S01018/S66600
49	19	Atm.depositie segment 19	S01019/S66600
50	20	Atm.depositie segment 20	S01020/S66600
51	21	Atm.depositie segment 21	S01021/S66600
Huishoudens B			
2	1	Communale lozingen segment 1	s01810
3	2	Communale lozingen segment 2	s01820
4	3	Communale lozingen segment 3	s01830
5	4	Communale lozingen segment 4	s01840
6	5	Communale lozingen segment 5	s01850
86	1	Effl. zuiveringsinst. segment 1	s01810
87	2	Effl. zuiveringsinst. segment 2	s01820
88	4	Effl. zuiveringsinst. segment 4	s01840

Noot:

- ¹ Bepaalde lozingspunten zijn niet in alle gesimuleerde jaren ook daadwerkelijk aanwezig. Voor dergelijke jaren is het betreffende lozingspunt in het model wel aanwezig, maar de ermee samenhangende stoflozingen zijn gelijk aan nul.
- ² De eerste code geldt voor de kwantiteitsgegevens, de tweede voor de kwaliteitsgegevens.

Tabel D.4b: Overzicht van de lozingspunten

Lozings-nummer	Segment-nummer	Omschrijving	Code project-database
Huishoudens NL			
53	14	Vlissingen Paardestraat	s00005
55	14	Vlissingen Buitenhaven	s00045
56	14	Middelburg Fort Rammekens	s00070
63	11	WAP	s00150
64	11	Kapelle Biezelinge	s00182
66	11	Hansweert	s00186
68	10	Kruiningen	s00204
69	9	Krabbendijkw	s00206
70	7	Rilland	s00208
71	10	RWZI Waarde Effluent	s00210
72	10	Waarde	s00211
80	14	Hoofdplaat	s00638
98	14	Sloehaven	s00085
99	14	RWZI-Walcheren	S00075
101	13	RWZI-Terneuzen	S00415
Industrie B			
89	1	Bedrijfsloz. via riolen segment 1	s01810
90	2	Bedrijfsloz. via riolen segment 2	s01820
91	3	Bedrijfsloz. via riolen segment 3	s01830
92	4	Bedrijfsloz. via riolen segment 4	s01840
93	5	Bedrijfsloz. via riolen segment 5	s01850
94	1	Directe bedrijfsloz. segment 1	s01810
95	3	Directe bedrijfsloz. segment 3	s01830
96	4	Directe bedrijfsloz. segment 4	s01840
97	5	Directe bedrijfsloz. segment 5	s01850
106	5	Antwerpen	S01850

Noot:

- ¹ Bepaalde lozingspunten zijn niet in alle gesimuleerde jaren ook daadwerkelijk aanwezig. Voor dergelijke jaren is het betreffende lozingspunt in het model wel aanwezig, maar de ermee samenhangende stoflozingen zijn gelijk aan nul.

Tabel D.4c: Overzicht van de lozingspunten

Lozings-nummer	Segment-nummer	Omschrijving	Code project-database
Industrie NL			
54	14	SBV Vlissingen	s00040
57	14	Pechiney A2	s00090
58	14	M&T International	s00100
59	14	Hoechst PWF	s00110
60	14	Hoechst P.blok	s00111
61	14	TOTAL raffinaderij	s00130
62	11	SVZ Baarland	s00140
65	11	Oostrom	s00185
67	10	Meyer	s00200
73	10	Waarde-mosselen	s00212
74	10	AWP Waarde	s00220
75	10	RWZI Bath (AWP) effluent	s00390
76	10	GEP-AWP	s00400
77	13	AWL-Terneuzen	s00410
78	13	DOW totaal	s00590
79	13	PZEM waterfabriek brijnspui	s00630
100	11	WAP-effl	S00155
102	13	ACZC	S00420
103	13	Broomchemie	S00430
104	13	Engelhard	S00445
105	13	Hydro Agri	S00460
Opp.water:			
8	13	Kanaal Gent-Terneuzen	s04003
7	9	Kanaal door Zuid-Beveland	s04121
9	14	Kanaal door Walcheren	s04050
52	6	Zoommeer (Bathse spuikanaal)	s04055

Noot:

- ¹ Bepaalde lozingspunten zijn niet in alle gesimuleerde jaren ook daadwerkelijk aanwezig. Voor dergelijke jaren is het betreffende lozingspunt in het model wel aanwezig, maar de ermee samenhangende stoflozingen zijn gelijk aan nul.

Tabel D.4d: Overzicht van de lozingspunten

Lozings-nummer	Segment-nummer	Omschrijving	Code project-database
Polders NL:			
10	14	Ritthem	s61401
11	14	Sloekreek	s61600
12	13	Borssele	s61801
13	12	Hellewout	s62000
14	11	Groenwege	s62200
15	11	Maelstede	s62400
16	10	Kruiningen	s63800
17	9	Waarde	s64400
18	6	Ossendrecht	s75601
19	6	Bath	s75602
20	6	Hedwigepolder	s75603
21	8	Paal	s68401
22	9	Kruispolder	s68400
23	9	Walsoorden	s68000
24	11	Zeedorp	s67800
25	12	Campen	s68202
26	13	Kraagbrug	s67602
27	13	West RWL	s67200
28	13	Braakman	s66600
29	14	NOL 7	s66400
30	14	Brug nr 1	s66201
107	16	Polder Cadzand Bad	S66909
Polders B:			
81	1	Polderlozingen segment 1	s01810
82	2	Polderlozingen segment 2	s01820
83	3	Polderlozingen segment 3	s01830
84	4	Polderlozingen segment 4	s01840
85	5	Polderlozingen segment 5	s01850
108	17	Oostende	VMM7700
109	17	Zeebrugge	VMM7650
110	17	Blankeberge	VMM8770
111	18	IJzer	VMM9100

Noot:

- ¹ Bepaalde lozingspunten zijn niet in alle gesimuleerde jaren ook daadwerkelijk aanwezig. Voor dergelijke jaren is het betreffende lozingspunt in het model wel aanwezig, maar de ermee samenhangende stoflozingen zijn gelijk aan nul.

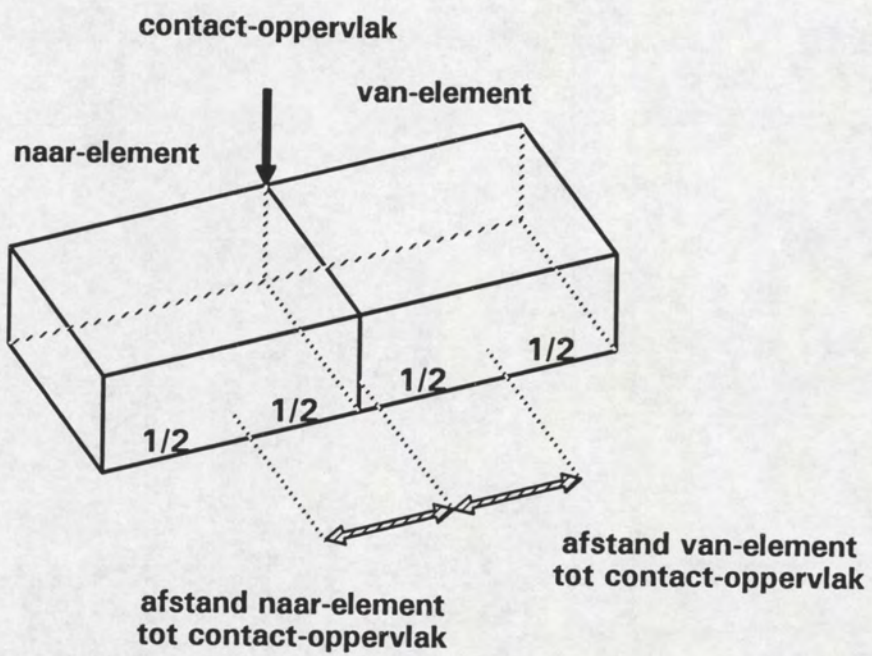
Tabel D.5: Overzicht van de gebruikte stations voor immissie-gegevens per segment

Segment	Station voor bepaling temperatuur		
1	S00090		
2	S00090		
3	S00090		
4	S00090		
5	S00090		
6	S00090		
7	S00111		
8	S00113		
9	S00113		
10	S00120		
11	S00122		
12	S00130		
13	S00130		
14	S00136		
15	S00136		
16	S00136		
17	S00136		
18	S00136		
19	S00136		
20	S00136		
21	S00136		

Tabel D.6: Kwantitatieve beschrijving van de actieve bodemlaag

Segment	Oppervlak (10 ⁶ m ²)	Porositeit (-)	Dikte (m)	Slibfractie vaste stof (%)	Slibinhoud (1000 ton)
1	2.973	0.5	0.5	5	97
2	3.075	0.5	0.5	5	100
3	6.387	0.5	0.5	5	208
4	2.854	0.5	0.5	5	93
5	7.772	0.5	0.5	5	253
6	9.780	0.5	0.5	5	318
7	6.640	0.5	0.5	5	216
8	14.380	0.5	0.5	5	467
9	14.380	0.5	0.5	5	467
10	13.360	0.5	0.5	5	434
11	34.600	0.5	0.5	5	1125
12	30.300	0.5	0.5	5	985
13	49.360	0.5	0.5	5	1604
14	63.620	0.5	0.5	5	2068
15	216	0.5	0.5	5	7020
16	200	0.5	0.5	5	6500
17	354	0.5	0.5	5	11505
18	455	0.5	0.5	5	14788
19	425	0.5	0.5	5	13813
20	380	0.5	0.5	5	12350
21	292	0.5	0.5	5	9490
Som estuarium (seg.1-14)	259				8433
Som kustzone (seg.15-21)	2322				75465
Totaal	2581				83898

N.B. De dichtheid van de droge stof is op 2600 kg/m³ gesteld.



Figuur D.1 Hulpfiguur voor de definitie van verbindingen tussen de rekenelementen

Bijlage E Berekening debieten in de kustzone

De debieten in de kustzone worden zodanig uitgerekend dat ze resulteren in het gewenste zoutgehalte. We nemen aan dat dit zoutgehalte de juiste mix van zout, relatief schoon water met zoet, vervuild water vertegenwoordigt voor het waterkwaliteitsmodel. Omdat de debieten alleen de beoogde netto transporten van zout en zoet water vertegenwoordigen is geen extra dispersie meer nodig.

De debieten in de kustzone (rekenelementen 15 tot en met 21) worden berekend op grond van de volgende parametrisatie (zie ook Figuur E.1):

- Het rivierwater (Q_f) verlaat het gemodelleerde gebied via de elementen 16, 17, 20 en 21.
- Er is een instroming via de noordelijke modelrand ("Walcheren") naar element 15, die deels direct (Q_2) en deels via element 14 (Q_1) naar element 16 gaat. Het ingestroomde water stroomt voor het grootste deel uit via de elementen 17, 20 en 21, terwijl een klein deel (Q_{2a}) vanuit element 16 terugstroomt naar element 15 en weer uitstroomt.
- Er is noordwaarts transport langs de kust: instroming via elementen 18 (Q_4) en 19 (Q_3) en uitstroming via 17, 20 en 21.
- Door de grensvlakken 15->21 en 18->19 en door de gehele westelijke zeerland van de elementen 19-20-21 vindt in het model geen netto watertransport plaats.

De bovengenoemde veronderstellingen komen neer op het vastleggen van de volgende debieten:

• van element 15 naar element 14:	Q_1
• van element 14 naar element 16:	$Q_1 + Q_f$
• van element 15 naar element 16:	Q_2
• van element 16 naar element 15:	Q_{2a}
• van de zuidrand naar element 18:	Q_4
• van de zuidrand naar element 19:	Q_3
• van de westrand naar elementen 19, 20 en 21:	0
• van element 15 naar element 21:	0
• van element 18 naar element 19:	0

Daarmee blijven 7 onbekende debieten over, die volgen uit een waterbalans voor de 7 rekenelementen in de kustzone:

• van de rand bij Walcheren naar element 15	$Q_1 + Q_2 - Q_{2a}$
• van element 16 naar element 17	$Q_1 + Q_f + Q_2 - Q_{2a}$
• van element 18 naar element 17	Q_4
• van element 17 naar element 20	$Q_1 + Q_f + Q_2 - Q_{2a} + Q_4$
• van element 19 naar element 20	Q_3
• van element 20 naar element 21	$Q_1 + Q_f + Q_2 - Q_{2a} + Q_3 + Q_4$
• van element 21 naar de noordrand	$Q_1 + Q_f + Q_2 - Q_{2a} + Q_3 + Q_4$

De 5 onbekende debieten in het geparametriseerde stromingsveld worden afgeleid uit zoutbalansen voor de rekenelementen 14, 15, 16, 17 en 20. Gegeven de gebruikte parametrisatie is de zoutbalans voor de elementen 18, 19 en 21 triviaal: element 18 en element 19 hebben de zoutconcentratie van de instroomrand, terwijl de zoutconcentratie van element 21 gelijk is aan die van element 20.

Het resultaat van het opstellen van de zoutbalansen is (Cl = chloride-concentratie):

$$Q_1 = (Q_f + Q_{diff,13-14}) \frac{Cl_{14} - Cl_{13}}{Cl_{15} - Cl_{14}}$$

$$Q_2 = (Q_1 + Q_f) \frac{Cl_{16} - Cl_{14}}{Cl_{15} - Cl_{16}}$$

$$Q_{2a} = (Q_1 + Q_2) \frac{Cl_{Walcheren} - Cl_{15}}{Cl_{Walcheren} - Cl_{16}}$$

$$Q_4 = (Q_1 + Q_f + Q_2 - Q_{2a}) \frac{Cl_{17} - Cl_{16}}{Cl_{18} - Cl_{17}}$$

$$Q_3 = (Q_1 + Q_f + Q_2 - Q_{2a} + Q_4) \frac{Cl_{20} - Cl_{17}}{Cl_{19} - Cl_{20}}$$

Een voorwaarde voor het juist oplossen van deze onbekende debieten is dat alle chloride-verschillen in de tellers groter of gelijk aan nul zijn en alle chloride-verschillen in de noemers groter dan nul. Zoutgehalten die niet aan deze randvoorwaarden voldoen zijn niet consistent met de gehanteerde parametrisatie van de netto watertransporten.

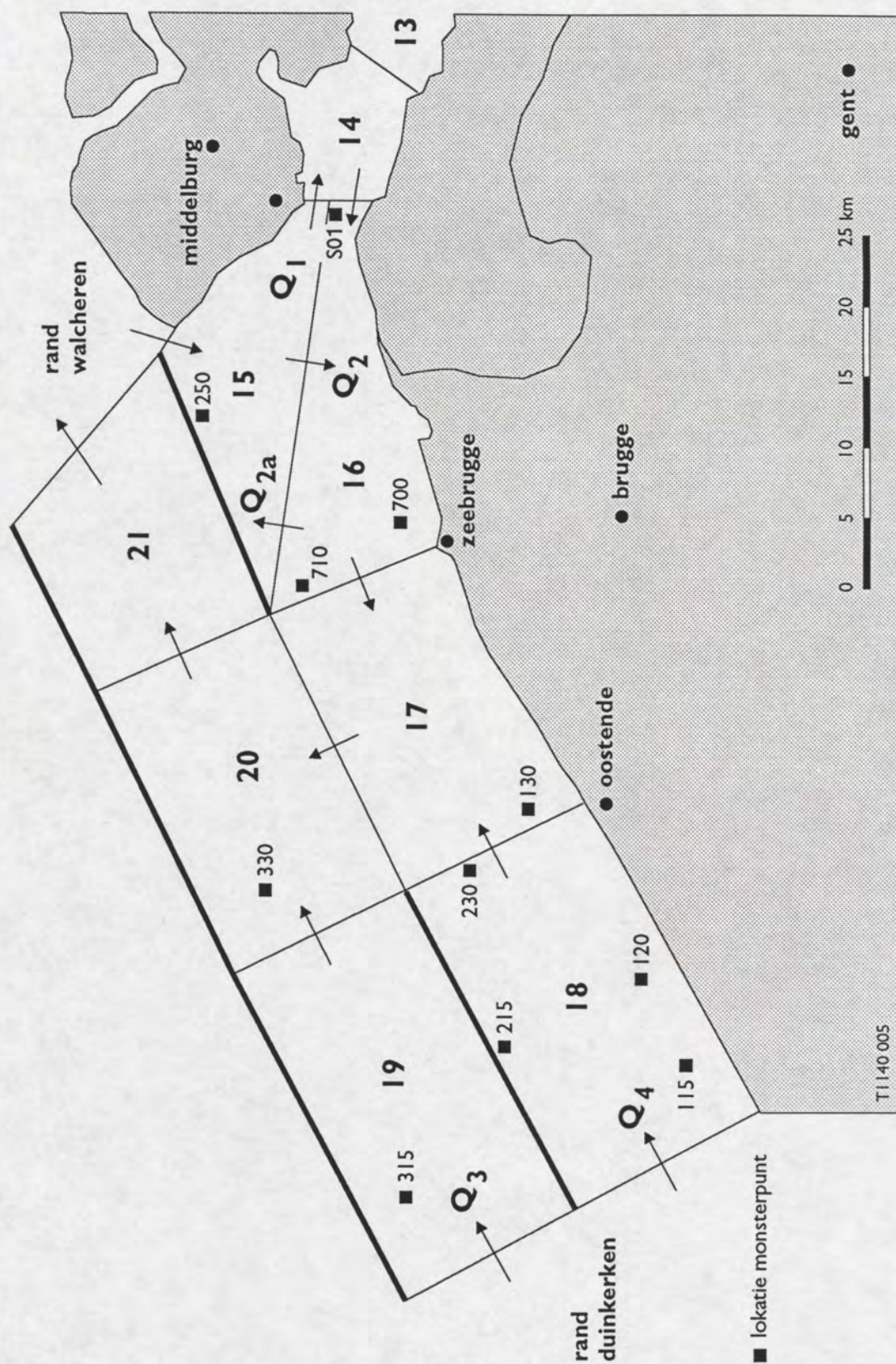
Het transport van particulaire stoffen wordt in het estuarium anders afgehandeld dan dat voor opgeloste stoffen (zie paragraaf 5.3 en 5.4). Dit is niet zo in de kustzone. Om beide gebieden op consistente wijze te koppelen zijn twee dingen noodzakelijk:

- voor de particulaire stoffen moet Q_f worden vervangen door het fluviatiele slibtransport vanuit het Schelde-estuarium;
- voor de particulaire stoffen moet de import van marien slib naar het Schelde-estuarium worden toegevoegd aan de uitwisselingen van de rand bij Walcheren naar element 15 en van element 15 naar element 14.

De gebruikte zoutconcentraties zijn als vaste getallen opgenomen in het model. De gekozen waarden zijn samengevat in Tabel E.1.

Tabel E.1: Typische chloridegehalten, gebruikt voor de berekening van de debieten in de kustzone

Segment	Typisch chloridegehalte (mg/l)
13	12952.
14	14199.
15	17000.
16	14916.
17	15999.
18	17800.
19	18000.
20	17198.
21	17191.
rand Walcheren	17000.



Figuur E.1 Overzicht van de onbekenden in de berekening van de debieten in de kustzone.

Bijlage F Slibtransport van en naar de slikken

In het waterkwaliteitsmodel wordt de kwaliteit van het slib op de slikken niet expliciet gemodelleerd. Voor de slikken is er sprake van een jaarcyclus: sedimentatie in de zomer, erosie in de winter. Het model laat in de winter 'schoon' slib van de slikken eroderen, omdat het de werkelijke kwaliteit van het slib niet kent. Op grond van informatie in (Langerak, 1990) is de grootte van de gemaakte fout te schatten. De geschatte teruglevering in de winter vanaf de slikken bedraagt circa 1.5 cm materiaal met een slibgehalte van 30%. Per jaar introduceren we ten onrechte een hoeveelheid schoon slib in plaats van verontreinigd slib dat in de zomer is gesedimenteerd. Voor een rekenelement is deze hoeveelheid per jaar gelijk aan (uitgedrukt in kg/m²/j, gemiddeld over het hele oppervlak van het element):

$$\frac{Opp_{slik}}{Opp_{element}} E (1-P) \rho f_{slik}$$

- f : fractie slib (-)
 E : erosie (m/j)
 Opp : oppervlak (m²)
 P : porositeit (-)
 ρ : dichtheid van het vaste bodemmateriaal (kg/m³)

Het totale slibtransport per jaar van en naar de actieve bodemlaag (dikte ca. 50 cm met een slibpercentage van ca 10%, zie Tabel 5.1) is gelijk aan de slibmassa in deze laag gedeeld door de verblijftijd (ca. 0,5 jaar):

$$\frac{H (1-P) \rho f_{actieve bodemlaag}}{T}$$

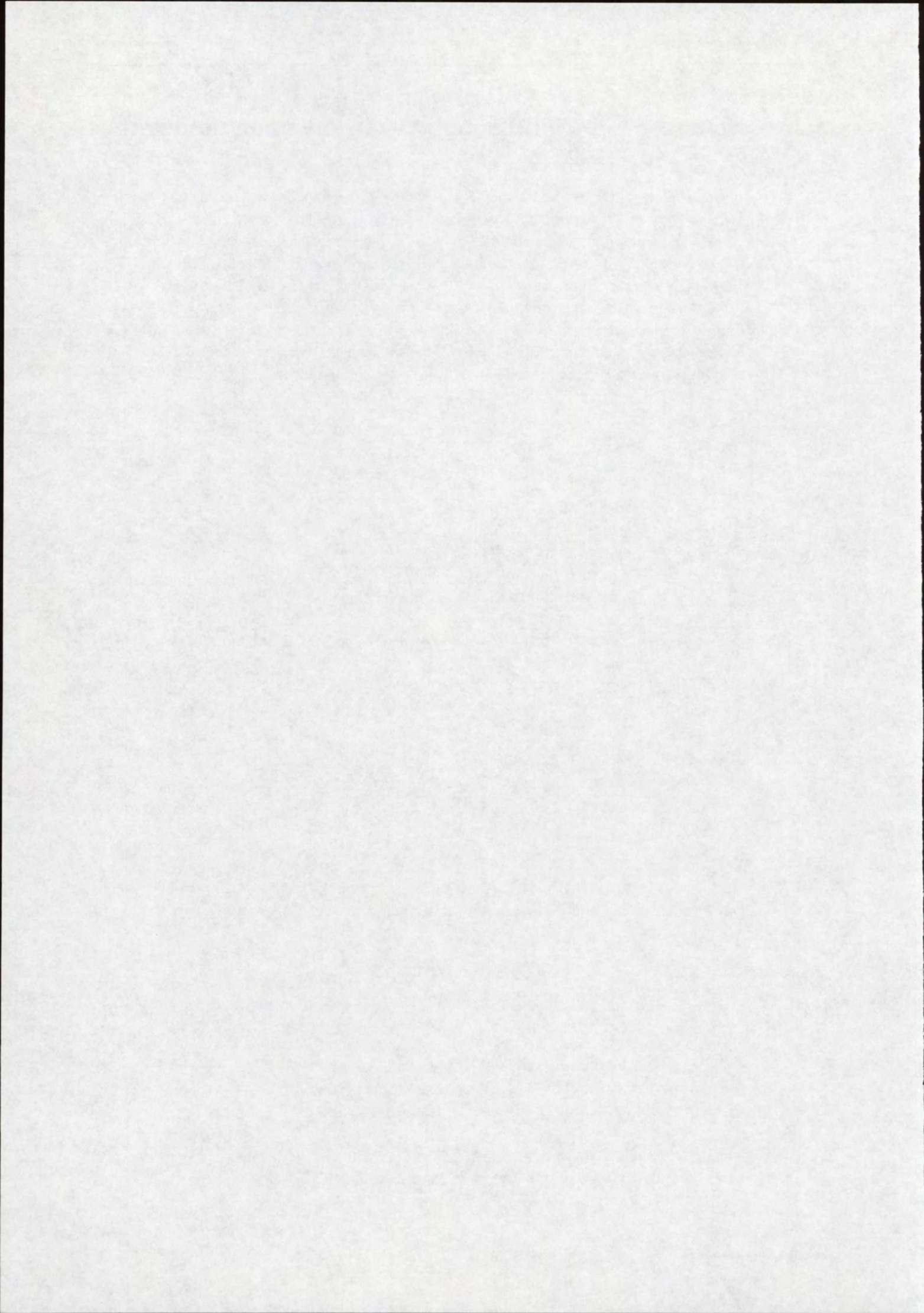
- H : laagdikte (m)
 T : verblijftijd (jaar)

Dit transport is uitgedrukt in kg/m²/jaar. Delen we beide op elkaar om de relatieve grootte van het verwaarloosde slibtransport te bepalen dan is het resultaat:

$$\frac{Opp_{slik}}{Opp_{element}} \frac{E T}{H} \frac{f_{slik}}{f_{actieve bodemlaag}}$$

Op basis van de genoemde numerieke waarden bedraagt in een element met een sliboppervlak gelijk aan 50% van het wateroppervlak de relatieve fout 0.023 of ca 2%. In de meeste elementen is het oppervlak van de slikken veel kleiner en we mogen dus concluderen dat het verwaarloosde transportmechanisme inderdaad van ondergeschikt belang is.

N.B. In de hier gegeven beschouwing zijn de porositeit en de dichtheid van het materiaal op de slikken en het materiaal in de actieve bodemlaag gelijk verondersteld.



Bijlage G Procesformuleringen voor zuurstof en stikstof

De in deze Bijlage gegeven formuleringen zijn in eerste instantie ontwikkeld en op hun geschiktheid voor gebruik in het Schelde-estuarium getest tijdens het project SAWES (WL, 1988b). In een later stadium zijn deze formuleringen iets uitgebreid (WL, 1993). De Bijlage is een samenvatting van beide referenties.

G.1 Reaeratie van zuurstof

De uitwisseling van zuurstof (O_2) tussen de atmosfeer en het oppervlaktewater is het resultaat van een over- of onderverzadiging in het water. De formulering luidt:

$$dO_2/dt = K_L (O_{2,sat} - O_2) / H$$

H : gemiddelde waterdiepte (m)

K_L : transportcoëfficiënt (m/dag)

t : tijd (dag)

De verzadigingsconcentratie berekenen we als volgt (WL, 1978b):

$$O_{2sat} = (0,680 - 6 \cdot 10^{-4} T) (755,4 - 0,032 T^2) / (1 - 9 \cdot 10^{-6} Cl) / (T + 35)$$

Cl : chlorideconcentratie (g/l)

T : temperatuur (°C)

Er zijn vele verschillende empirische en semi-empirische formuleringen bekend die een schatting opleveren voor de transportcoëfficiënt K_L . We maken hier onderscheid tussen twee basismechanismen, te weten de windgeïnduceerde en de stromingsgeïnduceerde reaeratie. Uit een studie naar reaeratie in meren (WL, 1978a) is gebleken dat de volgende formule zich goed leent voor de berekening van de windgeïnduceerde transportcoëfficiënt:

$$K_L = 0.026 \text{ à } 0.052 W_{10}^2$$

W_{10} : de windsnelheid op tien meter hoogte (m/s)

Bij een gemiddelde windsnelheid van 5 m/s levert deze formule voor het Schelde-estuarium een waarde van 0.65 tot 1.30 op.

Een vervolgstudie van (WL, 1978a), te weten (WL, 1980), beschouwt ook de stromingsgeïnduceerde reaeratie en adviseert voor een afschatting van de transportcoëfficiënt het gebruik van de volgende empirische relatie:

$$K_L = 5.32 U^{0.67} H^{-0.85}$$

U : stroomsnelheid (m/s)

H : diepte (m/s)

De stroomsnelheden in het Schelde-estuarium zijn in overheersende mate het gevolg van de getijbeweging, de stroomsnelheden samenhangend met de netto rivierafvoer zijn veel geringer. Een typische getijweg voor het Schelde-estuarium van 5 à 10 km komt overeen met een gemiddelde stroomsnelheid van 0.23 tot 0.45 m/s. De gemiddelde diepte per rekenelement varieert tussen 6 en 14 m. Als resultaat vinden we een stromingsgeïnduceerde transportcoëfficiënt van 0.21 tot 0.68 m/dag.

Samenvattend mogen we in het Schelde-estuarium een transportcoëfficiënt K_L verwachten die varieert tussen 0.9 en 2.0. Deze coëfficiënt is een invoerparameter voor het model.

G.2 Reaeratie van kooldioxide

De modellering van de uitwisseling van kooldioxide (CO_2) tussen de atmosfeer en het oppervlaktewater is dezelfde als voor zuurstof. De formulering luidt:

$$dCO_2/dt = K_r (CO_{2,sat} - CO_2) / H$$

De verzadigingsconcentratie berekenen we als volgt (Stumm, 1981):

$$CO_{2,sat} = 1000 P_{CO_2} 10^{C^1}$$

$$C^1 = -(-2385.73/T_a + 14.0184 - 0.0152642 T_a + R_{ion} (0.28569 - 0.6167 \cdot 10^{-5} T_a))$$

$$R_{ion} = 0.00147 + 0.03592 Cl + 0.68 \cdot 10^{-4} Cl^2$$

$$T_a = T + 273.15$$

P : partiële druk in de atmosfeer, voor $CO_2 \cdot 10^{-3.5}$ (atm) (Stumm, 1981, pagina 180)

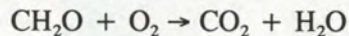
Cl : chlorideconcentratie (g/l)

T : temperatuur ($^{\circ}C$)

Voor de transportcoëfficiënt maken we op dezelfde wijze een schatting als bij de reaeratie van zuurstof is gedaan. Deze coëfficiënt is eveneens een invoerparameter voor het model.

G.3 Afbraak van organisch koolstof

De afbraak van organische koolstofverbindingen kunnen we als volgt weergeven:



De hoeveelheid afbreekbaar organisch koolstof wordt bepaald door experimenteel het zuurstofverbruik van een watermonster te meten. We duiden dit aan als BOD (Biological Oxygen Demand in mgO_2/l). Bij de bepaling van BOD worden zeer uiteenlopende verbindingen afgebroken. Verschillende typen stoffen hebben elk hun eigen afbraaksnelheid. Om deze reden is BOD een moeilijk grijpbare parameter.

De snelheid van de afbraak van BOD beschrijven we met een eerste orde vergelijking, beïnvloed door de temperatuur en het zuurstofgehalte:

$$\frac{\partial(\text{BOD})}{\partial t} = -RC_{\text{BOD}} \cdot (\text{BOD}) \cdot f(T) \cdot g_B(\text{O}_2)$$

$$f(T) = a^{(T-20)}$$

$$g_B(\text{O}_2) = (1 - F_{\text{BOD}}) \cdot \left(\frac{\text{O}_2}{10}\right)^{10^{a_{\text{BOD}}}} + F_{\text{BOD}}$$

waarin:

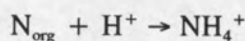
BOD	= concentratie BOD	(mg.l^{-1})
RC_{BOD}	= afbraaksnelheid BOD	(d^{-1})
$f(T)$	= standaard temperatuurfunctie	(-)
T	= temperatuur	($^{\circ}\text{C}$)
a_{BOD}	= constante in de temperatuurfunctie	(-)
$g_B(\text{O}_2)$	= zuurstoffunctie voor BOD afbraak	(-)
10	= zuurstofconcentratie waarbij de zuurstoffunctie waarde 1.0 heeft	($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)
F_{BOD}	= waarde zuurstoffunctie in zuurstofloze toestand	(-)
G_{BOD}	= krommingsfactor voor zuurstoffunctie, rechte lijn als $G_{\text{BOD}} = 0$, maximale kromming bij $G_{\text{BOD}} = -1$	(-)

De invoerparameters voor het model zijn RC_{BOD} , a_{BOD} , F_{BOD} en G_{BOD} .

N.B. In het model is de variabele BOD_5 (het zuurstofverbruik in een watermonster na 5 dagen) een afgeleide grootheid die berekend wordt als een functie van alle toestandsvariabelen die organisch koolstof bevatten. Behalve BOD zijn dat de algen en het detritus.

G.4 Ammonificatie

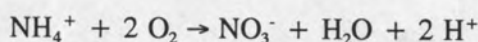
Bij de afbraak van organische stof komt ammonium vrij. We kunnen deze reactie als volgt weergeven:



We modelleren de afbraak van de stikstofinhoud van organisch materiaal (OON) precies analoog aan die van het koolstof in organisch materiaal (zie paragraaf G.3 hierboven). De afbraak van OON beschrijven we met een eerste orde vergelijking, beïnvloed door de temperatuur en het zuurstofgehalte. De zuurstof- en temperatuurfunctie zijn van hetzelfde type als die voor de afbraak van BOD. De invoerparameters voor het model zijn RC_{OON} , a_{OON} , F_{OON} en G_{OON} .

G.5 Nitrificatie

We kunnen de nitrificatiereactie, de omzetting van ammonium (NH_4) naar nitraat (NO_3) als volgt weergeven:

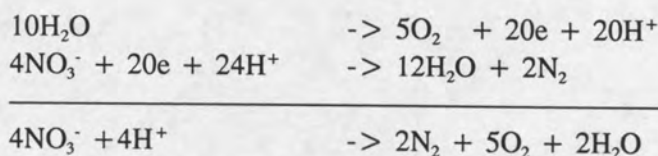


Merk op dat deze reactie in werkelijkheid via een tussenstap verloopt waarbij nitriet (NO_2^-) wordt gevormd. Omdat de omzetting van nitriet in nitraat een zeer snelle reactie is in vergelijking tot de vorming van nitriet uit ammonium, verwaarlozen we deze tussenstap in de praktijk. Dit is een gangbare aanpak, tenzij men specifiek geïnteresseerd is in de concentratie van nitriet.

We modelleren de nitrificatie precies analoog aan die van het koolstof in organisch materiaal (zie paragraaf G.3 hierboven). De nitrificatie beschrijven we met een eerste orde vergelijking, beïnvloed door de temperatuur en het zuurstofgehalte. De zuurstof- en temperatuurfunctie zijn van hetzelfde type als die voor de afbraak van BOD. De invoerparameters voor het model zijn RC_{NIT} , a_{NIT} , F_{NIT} en G_{NIT} .

G.6 Denitrificatie

We kunnen de denitrificatiereactie, de omzetting van naar nitraat (NO_3) naar stikstofgas (N_2) als twee halfreacties als volgt weergeven:



Denitrificatie treedt op onder anoxische omstandigheden. In de (water)bodem vindt het proces reeds op zeer geringe diepte plaats ten gevolge van de gereduceerde omstandigheden aldaar. Denitrificatie kan ook optreden in de waterkolom als de zuurstofconcentratie laag is. De literatuur biedt geen eenduidige zuurstofconcentratie tot welke denitrificatie plaatsvindt: waarden tussen 0 en 3 mgO₂.l⁻¹ worden gevonden (Billen, 1978; Jorgensen, 1984).

In het waterkwaliteitsmodel worden denitrificatie in de waterkolom en in de waterbodem afzonderlijk behandeld. Voor de waterkolom is de kritische zuurstofconcentratie voor denitrificatie als invoerparameter in het model opgenomen. Belangrijk om op te merken is dat de zuurstofconcentratie in het model een kolomgemiddelde waarde vertegenwoordigd.

Beide denitrificatie-formuleringen zijn als volgt geïmplementeerd:

Bodemdenitrificatie

$$\frac{\partial(NO_3^-)}{\partial t} = -RC_{BDEN} \cdot \frac{(NO_3^-)}{H} \cdot f(T) \cdot g_N(O_2)$$

$$f(T) = a^{T-20}$$

$$g_N(O_2) = \frac{O_2 + \infty}{10 + \infty}$$

waarin:

NO ₃ ⁻	= nitraatconcentratie in waterkolom	(mg.l ⁻¹)
RC _{BDEN}	= denitrificatie snelheid	(m.d ⁻¹)
H	= gemiddelde waterdiepte	(m)
f(T)	= standaard temperatuurfunctie	(-)
a	= constante in de temperatuurfunctie	(-)
g _N (O ₂)	= zuurstoffunctie denitrificatie (waarde 0 tot 1)	(-)
∞	= constante die mede de waarde van de functie bij zuurstofloosheid bepaalt	(-)
10	= zuurstofconcentratie waarbij de functie waarde 1.0 heeft	(mgO ₂ .l ⁻¹)

N.B. De zuurstoffunctie (g_N(O₂)) heeft in genoemde studies altijd de waarde 1 gehad. Ook in de huidige studie is dat het geval. Een argument om de zuurstoffunctie af te laten wijken van 1 is dat het transport van nitraat de bodem in afhankelijk is van de nitraatgradiënt, en daarmee van de dikte van de oxysche toplaag. Bij een lage zuurstofconcentratie in de waterkolom is de bodemdenitrificatie groter.

De invoerparameters zijn RC_{BDEN} en a_{BDEN}.

Denitrificatie in de waterkolom

$$\frac{\partial(NO_3^-)}{\partial t} = -RC_{W DEN} \cdot (NO_3^-) \cdot f(T) \cdot g_N(O_2)$$

$$f(T) = a^{(T-20)}$$

$$g_N(O_2) = 0 \quad \text{if } O_2 \geq Croxde$$

$$= \frac{(1 - O_2/Croxde)}{(1 + kf' \cdot O_2/Croxde)} \quad \text{if } O_2 < croxde$$

$$kf' = 2.7 + \exp(kf)$$

waarin:

NO_3^-	=	nitraatconcentratie	(mg.L ⁻¹)
$RC_{W DEN}$	=	denitrificatiesnelheid in de waterkolom	(d ⁻¹)
$f(T)$	=	standaard temperatuurfunctie	(-)
a	=	constante in de temperatuurfunctie	(-)
$g_N(O_2)$	=	zuurstoffunctie denitrificatie (waarde 0 tot 1)	(-)
$croxde$	=	kolomgemiddelde kritische zuurstofconcentratie waaronder denitrificatie plaatsvindt	(mgO ₂ .L ⁻¹)
kf	=	kromming waarmee de zuurstoffunctie van 1 naar 0 afneemt. De expressie in kf' is toegepast om een linearisatie te benaderen ten behoeve van de exercities in SENECA	(-)

Er is aangenomen dat denitrificatie in de waterkolom altijd plaatsvindt als de zuurstofconcentratie lager is dan de kolomgemiddelde kritische zuurstofconcentratie voor denitrificatie ($croxde$). Het verloop van de functie tussen zuurstofconcentratie is 0 en $croxde$ wordt bepaald door de krommingsfactor kf ($1 < kf < 4$). Een gelijkvormig verloop van de zuurstofafhankelijkheid wordt door Billen (1978) experimenteel gevonden.

De invoerparameters zijn $RC_{W DEN}$, $a_{W DEN}$, $croxde$ en kf .

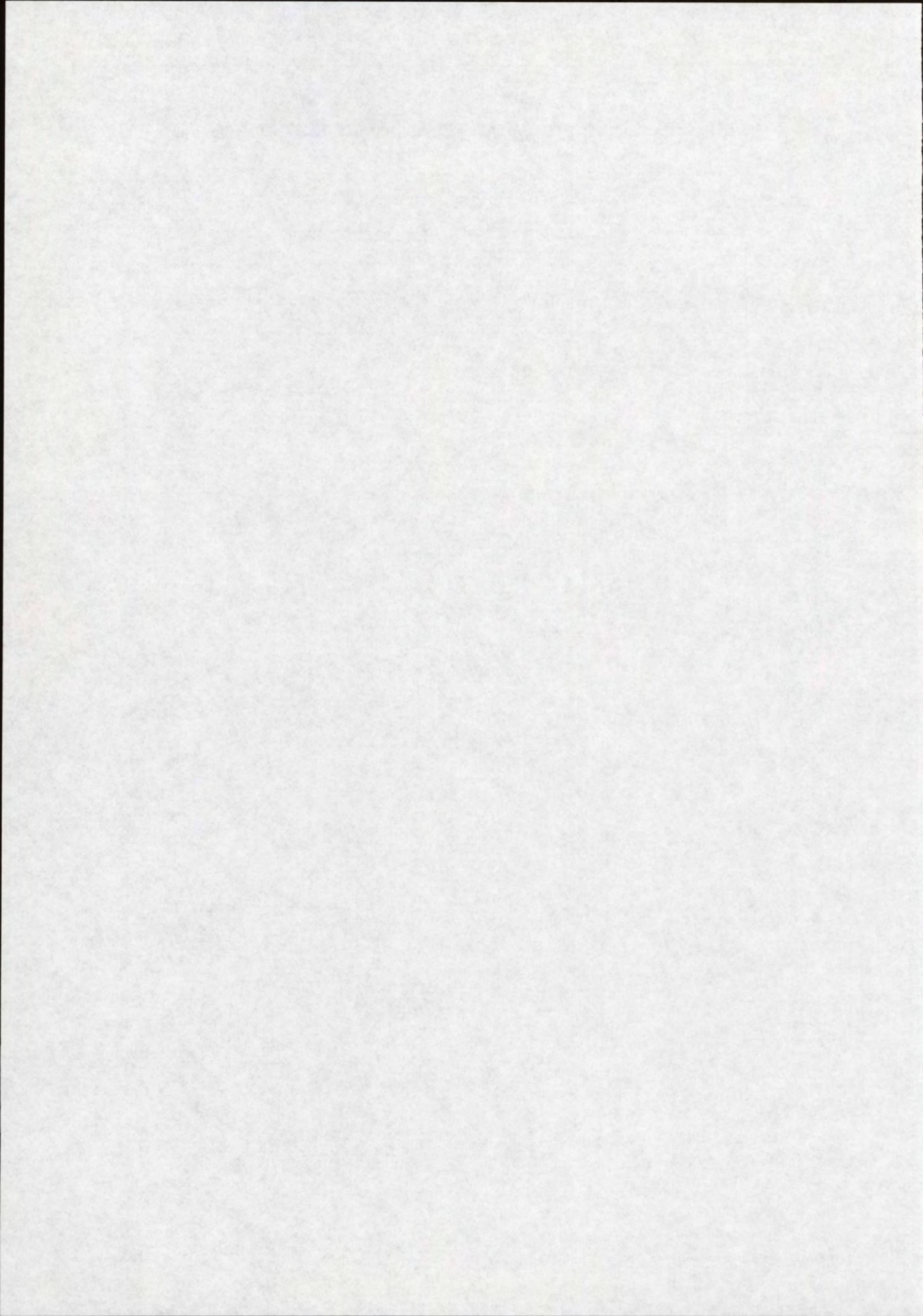
G.7 Gereduceerde verbindingen

In het model is een voorziening opgenomen om de zuurstofschuld die ontstaat onder (kolomgemiddeld) zuurstofloze condities, in rekening te brengen. Deze zuurstofschuld wordt getransporteerd en opgeheven als er een netto zuurstofproductie in de waterkolom optreedt.

G.8 Effect van processen op de toestandsvariabelen

De onderstaande tabel geeft de beïnvloeding weer van de toestandsvariabelen door verschillende processen in de stikstof- en zuurstofkringloop (mol.mol^{-1}).

Proces	NO_3^-	NH_4^+	H^+	O_2	BOD	CO_2
denitrificatie bodem	-1	0	-1	+1.25	0	0
denitrificatie water	-1	0	-1	+1.25	0	0
nitrificatie	1	-1	+2	-2	0	0
BOD-afbraak	0	0	0	-1	-1	1.375



Bijlage H Mathematische beschrijving van het programma charon en de automatische calibratieprocedure

H.1 Chemical equilibrium model for metal sorption

Chemical species x_j are thought to be made up of components b_i , defined by the stoichiometric constants $a_{i,j}$:

$$\sum_j a_{i,j} x_j = b_i \text{ for each component } i$$

The chemical equilibrium model distributes the available components over the species, which are subject to equilibrium processes. The distribution satisfies the mass conservation law stated above and minimizes the sum of the Gibbs free energy G_j (Joule) of all species (Stumm e.a., 1982):

$$\sum_j G_j = \sum_j x_j (G_j^0 + RT_a \ln(xf_j))$$

with: x_j = quantity of species j (mole)
 G_j^0 = specific Gibbs free energy of species j at standard state (Joule.mole⁻¹)
 xf_j = mole fraction of species j (-)

The specific Gibbs free energy of a species is a relative quantity which is evaluated from the equilibrium relation for chemical reactions. The Gibbs free energy of the dissociation reaction ΔG_R^0 of a species relates to the reaction constant K' (based on concentrations expressed as mole fractions):

$$\Delta G_R^0 = -RT_a \ln K'$$

The Gibbs free energy of the reaction is composed of the specific Gibbs free energy of the reactants. For the reaction $C \rightleftharpoons A + B$, this relation is:

$$\Delta G_R^0 = G_A^0 + G_B^0 - G_C^0 = -RT_a \ln K' , \quad K' = \frac{A \cdot B}{C}$$

By attributing a value of zero to the specific Gibbs free energy of an arbitrarily chosen set of n species (n equals the number of components), the specific Gibbs free energy of the other species may be derived from the ΔG_R^0 of the dissociation reactions of these species.

The model in fact uses a dimensionless Gibbs free energy parameter $\gamma_j = G_j^0/(RT)$. A further explanation as well as an extensive example may be found in Smits e.a. (1985). The calibrated model parameters may be found in Ouboter e.a. (1990).

H.2 Automatic calibration procedure of the chemical equilibrium model

The autocalibration method for the chemical equilibrium submodel is based on the use of so called Jacobians which are already available from the computational technique used. The Jacobian used is the derivative of the concentration C with respect to the Gibbs parameter γ that is being calibrated: $\partial C_{\text{model}} / \partial \gamma$.

For every sample of the selected data set the difference between the observed and the computed concentration is expressed in terms of this Jacobian:

$$C_{\text{obs.}} - C_{\text{model}} = \alpha \frac{\partial C_{\text{model}}}{\partial \gamma}$$

A linear regression technique is used to solve α from the set of equations for all samples, minimizing the sum of the differences between both hands of the equation above. This value of α is used to provide a new estimate for γ :

$$\gamma_{\text{new}} = \gamma_{\text{old}} + \alpha$$

The method is semi-automatic because it asks the user to approve of the new estimate of γ . The best fit of γ results in a minimal sum of the differences between the observed and the computed concentrations in all samples. Because of the non-linearity of the chemical equilibrium system the best fit needs to be obtained by an iteration procedure.

H.3 References

- Smits, J.C.G., Bril, J. and De Rooij, N.M., Modelling Heavy Metals in Groundwater near Harbour Sludge Disposal Sites, *Env. Tech. Lett.* Vol. 6, No. 8, August 1985, ISSN 0143-2060.
- Stumm, W. and Morgan, J., 1981, *Aquatic Chemistry*, Wiley & Sons, New York.
- Ouboter, M.R.L. and De Rooij, N.M., 1990, Use of an autocalibration to evaluate the consistency of a data set in relation to geochemical model formulations. In: K. Kovar ed., *Calibration and Reliability in Ground Water Modelling*, IAHS Press, Wallingford (UK), p.195-202.

Bijlage I Procesformuleringen organische micro-verontreinigingen

I.1 Algemeen

In deze Bijlage beschrijven we de waterkwaliteitsprocessen in het model voor organische microverontreinigingen. De beschrijvingen zijn ontleend aan de documentatie van het programma DELWAQ (versie 4). We zullen de aanduiding OMP gebruiken als generieke naam voor een organische microverontreiniging.

I.2 Kinetische partitie

We gaan uit van de formulering voor evenwichts-partitie, die luidt:

$$K_{dOMPPOC'} = \frac{10^{IKPOCOMP}}{10^6}$$

$$F_{romPDis} + F_{romPDOc} + F_{romPPOC} = 1$$

$$OMP = (OMP-par) + (OMP-dis)$$

$$F_{romPDis} = \frac{Por}{Por + (K_{dOMPPOC'} \times (POC + DOC \times XDOC))}$$

$$F_{romPDOc} = (1 - F_{romPDis}) \times \frac{K_{dOMPPOC'} \times XDOC \times DOC}{K_{dOMPPOC'} \times (POC + DOC \times XDOC)}$$

$$F_{romPPOC} = (1 - F_{romPDis}) \times \frac{K_{dOMPPOC'} \times POC}{K_{dOMPPOC'} \times (POC + DOC \times XDOC)}$$

IKPOCOMP	logaritme van de partiticoëfficiënt aan POC	(l.kgC ⁻¹)
DOC	concentratie DOC	(gC.m ⁻³)
POC	concentratie POC	(gC.m ⁻³)
OMP	totale concentratie	(g.m ⁻³)
(OMP-dis)	opgeloste concentratie (vrij opgelost plus geadsorbeerd aan DOC)	(g.m ⁻³)
(OMP-par)	particulare concentratie	(g.m ⁻³)
XDOC	adsorptie-capaciteit van DOC ten opzichte van POC	(-)
Por	porositeit	(m ³ .m ⁻³)
F _{romPDis}	fractie OMP opgelost	(-)
F _{romPDOc}	fractie OMP geadsorbeerd aan DOC	(-)
F _{romPPOC}	fractie OMP geadsorbeerd aan POC	(-)

De correctie voor kinetische (niet-evenwichts-) partitie luidt:

$$Fr_{PART} = \frac{(OMP-par)}{OMP}$$

$$Fr_{PARTEQ} = Fr_{OMPPOC}$$

Als $Fr_{PART} > Fr_{PARTEQ}$ en $HVTDes > 0$:

$$K = \frac{\ln(2)}{HVTDes}$$

Als $Fr_{PART} < Fr_{PARTEQ}$ en $HVTAds > 0$:

$$K = \frac{\ln(2)}{HVTAds}$$

Als K gedefinieerd is:

$$Fr_{PARTNew} = Fr_{PARTEQ} - (Fr_{PARTEQ} - Fr_{PART}) \exp(-K \times Deltat)$$

$$Fr_{OMPDis} = Fr_{OMPDis} \times \frac{1 - Fr_{PARTNew}}{1 - Fr_{PART}}$$

$$Fr_{OMPDOC} = Fr_{OMPDOC} \times \frac{1 - Fr_{PARTNew}}{1 - Fr_{PART}}$$

$$Fr_{OMPPOC} = Fr_{OMPPOC} \times \frac{Fr_{PARTNew}}{Fr_{PART}}$$

$$dSorpOMP = \frac{Fr_{OMPPOC} \times OMP - (OMP-par)}{Deltat}$$

FrPART	particulaire fractie (actueel)	(-)
FrPARTEQ	particulaire fractie (evenwicht)	(-)
FrPARTNew	particulaire fractie (op eind van de lopende tijdstap)	(-)
HLTAds	halfwaardetijd adsorptie	(d)
HLTDes	halfwaardetijd desorptie	(d)
K	actuele kinetische sorptie-snelheid	(d ⁻¹)
Deltat	tijdstap	(d)
dSorpOMP	overgangsflux van de opgeloste naar de particulaire fase (g.m ⁻³ .d ⁻¹)	

De berekening van de opgeloste fractie en de kwaliteit van de vaste fase:

$$DisOMP = Fr_{OMPDis} \times OMP$$

$$DOCOMP = Fr_{OMPDOC} \times OMP$$

$$QOMPPOC = \frac{Fr_{OMPPOC} \times OMP}{POC}$$

DisOMP	vrij opgeloste concentratie	(g.m ⁻³)
DOCOMP	concentratie geadsorbeerd aan DOC	(g.m ⁻³)
QOMPPOC	kwaliteit van POC	(g.gC ⁻¹)

1.3 Evenwichts-partitie in het sediment

De formulering is gelijk aan het eerste gedeelte van de formulering gegeven in paragraaf 1.2.

I.4 Vervluchtiging

Voor een beschrijving van het proces verwijzen we naar (DELWAQ, 1995b). De formulering van het vervluchtigingsproces luidt:

$$dVolat_{OMP} = \frac{kv_{OMP} \times (OMP \times Fr_{OMP}^{Dis} - \frac{atm_{OMP}}{H_e})}{depth}$$

$dVolat_{OMP}$	=	vervluchtigingsflux	(g.m ⁻³ .d ⁻¹)
kv_{OMP}	=	vloeistof-gas uitwisselingssnelheid	(m.d ⁻¹)
OMP	=	totale concentratie in water	(g.m ⁻³)
Fr_{OMP}^{Dis}	=	fractie vrij opgelost	(-)
atm_{OMP}	=	concentratie in de atmosfeer	(g.m ⁻³)
$depth$	=	waterdiepte	(m)

De vloeistof-gas uitwisselingssnelheid kv bestaat uit een term voor de laag waarin zich de concentratie-gradiënt bevindt in de gasfase en in de vloeistoffase. Ze kunnen worden geïnterpreteerd als weerstanden voor het transport door de beide lagen.

$$\frac{1}{kv_{OMP}} = \frac{1}{kl_{OMP}} + \frac{1}{cHe_{OMP} \times kg_{OMP}}$$

kl_{OMP}	=	massatransportcoëfficiënt in de vloeistoflaag	(m.d ⁻¹)
kg_{OMP}	=	massatransportcoëfficiënt in de gaslaag	(m.d ⁻¹)
cHe_{OMP}	=	dimensieloze Henry's constante bij omgevingstemperatuur	(mol.m ⁻³).(mol.m ⁻³) ⁻¹)

De dimensieloze Henry's constante bij omgevingstemperatuur is afgeleid van de Henry's constante uit de literatuur ($HeTref_{OMP}$) en de temperatuurafhankelijkheid van de constante. In de literatuur wordt de Henry's constante gewoonlijk uitgedrukt in termen van de partiële dampdruk (in Pa.m³.mol⁻¹) gemeten bij een bepaalde referentie-temperatuur (meestal 20°C).

De berekening van cHe_{OMP} bij omgevingstemperatuur verloopt als volgt:

$$cHe_{OMP} = \frac{n_g}{n_l} \exp \left(\frac{(273.15 + Tref_{OMP}) \left(\ln \left(HeTref_{OMP} \times \frac{n_l}{P} \right) - TFHe_{OMP} \right)}{273.15 + Temp} + TFHe_{OMP} \right)$$

$$n_g = \frac{P}{R \times (273.15 + Temp)}$$

$HeTref_{OMP}$	=	Henry's constante op basis van de partiële dampdruk bij referentietemperatuur	(Pa.m ³ .mol ⁻¹)
$Tref_{OMP}$	=	temperatuur waarbij $HeTref$ gemeten is	(°C)
$TFHe_{OMP}$	=	constante in de temperatuur-afhankelijkheid van Henry's constante	(-)
R	=	universele gasconstante	(Pa.m ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
n_g	=	aantal molen in 1 m ³ gas	(mol.m ⁻³)
n_l	=	aantal molen in 1 m ³ water	(mol.m ⁻³)
P	=	atmosferische druk	(Pa)
$Temp$	=	water temperatuur	(°C)

De bepaling van de uitwisselingscoëfficiënten k_l and k_g kan plaatsvinden op basis van verschillende empirische relaties met de stroomsnelheid en de windsnelheid (DELWAQ, 1995b). Hier gebruiken we:

Als $U < 0.3$:

$$kl = 86400 \times [1 \times 10^{-6} + 0.0144 \times \frac{U^{2.2}}{\sqrt{Sc_l}}]$$

anders

$$kl = 86400 \times [1 \times 10^{-6} + 0.00344 \times \frac{U}{\sqrt{Sc_l}}]$$

$$U = 0.01 \times VWind \times \sqrt{(6.1 + 0.63 \times VWind)}$$

$$Sc_g = \frac{\eta_g}{\rho_g \times \frac{GDif}{86400}}$$

$$Sc_l = \frac{\eta_l}{\rho_l \times \frac{LDif}{86400}}$$

$$\rho_l = 1000 - 0.088 \times Temp$$

$$\rho_g = \frac{1.293}{1 + 0.00367 \times Temp}$$

$$\eta_l = 0.001$$

$$\eta_g = 10^{-5} \times (1.32 + 0.009 \times Temp)$$

U	=	schuifspanningssnelheid aan het wateroppervlak	(m.s ⁻¹)
Sc _l	=	Schmidt-getal water	(-)
Sc _g	=	Schmidt-getal gas	(-)
LDif	=	moleculaire diffusiecoëfficiënt in de waterfase	(m ² .d ⁻¹)
GDif	=	moleculaire diffusiecoëfficiënt in de gasfase	(m ² .d ⁻¹)
Mol _{OMP}	=	molmassa	(g.mol ⁻¹)
veloc	=	stroomsnelheid	(m.s ⁻¹)
depth	=	waterdiepte	(m)

In de praktijk worden LDif en GDif soms stofafhankelijk gekozen, waardoor ook de uitwisselingscoëfficiënten k_l and k_g dat zijn.

1.5 Afbraak

De afbraak van organische microverontreinigingen is geformuleerd als een "bulk-proces" dat het totaalresultaat is van verschillende typen processen: fotolyse, hydrolyse, bio-degradatie. Er wordt geen onderscheid gemaakt tussen deze processen. De afbraak is gedefinieerd op basis van de totaal-concentratie. De coëfficiënten zijn verschillend voor de waterkolom en de waterbodem. De formule luidt:

$$\text{Als } Temp < CrTemp$$

$$dLoss_{OMP} = ZLoss_{OMP}$$

$$\text{Als } Temp \geq CrTemp$$

$$dLoss_{OMP} = ZLoss_{OMP} + Rc_{OMP} \times OMP \times Tc_{OMP}^{(Temp-20)}$$

$dLoss_{OMP}$	=	overall afbraakflux	$(g \cdot m^{-3} \cdot d^{-1})$
OMP	=	totaalconcentratie	$(g \cdot m^{-3})$
$ZLoss_{OMP}$	=	nulde orde-afbraakflux	$(g \cdot m^{-3} \cdot d^{-1})$
Rc_{OMP}	=	eerste orde-afbraakconstante	(d^{-1})
Tc_{OMP}	=	temperatuur-coëfficiënt voor afbraak	$(-)$
Temp	=	watertemperatuur	$(^{\circ}C)$
CrTemp	=	kritische temperatuur	$(^{\circ}C)$

1.6 Gehalten aan poc en doc

De POC-percentages in de bodem zijn afgeleid uit het bodembestand van Rijkswaterstaat, Directie Zeeland. DOC-, POC- en zwevend stof-concentraties in de waterkolom zijn afgeleid uit de SAWES-meettochten en uit het WORSRO-bestand. De DOC-concentratie in de bodem is geschat op 12.5 mg/l. De onderstaande tabel geeft een overzicht van de gebruikte gegevens per segment.

segment	waterbodembodem POC (% van droge stof)	waterkolom POC (% van droge stof)	waterkolom DOC (mg/l)	waterkolom zwev.stof (mg/l)
1	4.46	7.14	6.59	100
2	4.46	7.14	6.30	100
3	4.46	7.14	5.99	100
4	4.46	7.14	5.68	100
5	2.09	4.83	5.37	70
6	2.09	4.83	5.15	70
7	2.09	4.83	4.69	70
8	2.09	4.83	4.57	70
9	2.09	4.83	4.15	50
10	2.09	4.83	3.79	50
11	2.09	4.83	3.17	50
12	2.09	4.83	2.99	50
13	2.09	4.83	2.77	50
14	2.09	4.83	2.06	50
15-21	2.09	4.83	2.06	50

Bijlage J Ranges van modelparameters voor organische microverontreinigingen

In deze Bijlage zijn twee stoffen toegevoegd die niet in het model opgenomen zijn. Het gaat om de stoffen linuron en dinoseb. Ze zijn uiteindelijk niet opgenomen in het model om twee redenen. Op de eerste plaats zijn niet voldoende gegevens beschikbaar. Daarnaast is het formuleren van maatregelen voor deze stoffen niet relevant omdat het gebruik ervan reeds verboden is, zowel in Nederland als in België.

J.1 pcb's en pak's

De onderstaande tabel bevat een aantal relevante procesparameters in de gehanteerde model-formulering met een uit de literatuur afgeleide grove inschatting van de range.

Procesparameter	BaP	Fla	PCB52	PCB153	γ -HCH
Henry-constante vervluchtiging [Pa.m ³ .mol ⁻¹] (1)	0.04- 0.06	0.5 -0.7	10 - 50	5 - 35	0.05- 0.18
temp.constante vervluchtiging [-] (range niet beschouwd)	10.7	20.9	23.2	23.2	23.2
afbraak-constante in waterkolom [dag ⁻¹] (2)	0 - 0.05 ^a	0 - .006 ^a	-	-	.0023 .2 (3)
afbraak-constante in waterbodembodem [dag ⁻¹] (3)	-	-	1.3e-5	.00019	0.043
sorptie-constante aan POC [log(l/kg)] comb. (1) en (3)	5.3 - 8.2	4.5 - 6.5	4.8 - 6.1	5.5 - 6.5	3.0 - 5.9
xDOC [-] (Kdoc/Kpoc)	0.0 - 1.0	0.0 - 1.0	0.17 (2)	0.17 (2)	0.0 - 1.0
Moleculaire diffusiecoëfficiënt water [m ² /dag]	1e-4				
Diffusielengte bodem-water- uitwisseling [m]	0.002				

(1): van Zoest, 1988, (2): Zwolsman, 1994, (3): Boderie et al, 1993

^a gecompenseerd voor fractie vrij opgelost omdat fotolyse werkt op de opgeloste of vrij opgeloste fractie terwijl de overall-afbraakcoëfficiënt werkt op de totaalfractie.

In de overige paragrafen van deze Bijlage zijn stofkenmerken en ranges voor modelparameters gegeven voor de beschouwde pesticiden lindaan, atrazine, simazine, linuron, diuron, mevinfos, dichloorvos en dinoseb.

J.2 Stofeigenschappen lindaan

Typering

Lindaan is het gamma-isomeer van hexachloorcyclohexaan (γ -HCH) en heeft het molgewicht 290.85 (RIZA, 1995/1985). Het wordt gebruikt als insecticide met langdurige werking. De overige 7 isomeren zijn niet significant werkzaam en komen als bijprodukten tegenwoordig in relatief geringe mate in het milieu terecht. Het is een matig vluchtige en relatief polaire stof, met als gevolg dat hij niet sterk adsorbeert aan organische stof. Lindaan is in beperkte mate onderhevig aan fotolyse. Het wordt traag geoxideerd onder aerobe condities (water en toplaagje bodem) en relatief snel afgebroken onder reducerende condities (bodem) via reductieve dechlorering (WL, 1992). De afbraak hangt samen met fotolyse, hydrolyse en biodegradatie. Lindaan wordt momenteel niet (meer) in Nederland geproduceerd maar wel geformuleerd. Het wordt op beperkte schaal toegepast in de land- en tuinbouw tot oktober 1999 (vooral in Flevoland en Zeeland). Vanuit de landbouwgronden spoelt lindaan uit naar het oppervlaktewater. Voorts zou atmosferische depositie een rol van betekenis spelen. Er zijn aanwijzingen dat lindaan ook afkomstig is van RWZI's als gevolg van huishoudelijk gebruik in de vorm van medicijnen en insecticiden en door atmosferische depositie. De onder gegeven voorkeurswaarden voor stofeigenschappen zijn gekozen op grond van literatuur en onafhankelijke modelstudies. Daarbij is een worst-case benadering gevolgd: hoge sorptie en gering verlies.

Sorptie

Relevante parameters zijn partiticoëfficiënten K_{ow} en K_{oc} en de relatieve partiticoëfficiënt X_{doc} . Voor K_{oc} wordt vrijwel nooit onderscheid gemaakt naar dood en levend organisch materiaal. De partiticoëfficiënt in zout water kan ongeveer 20% hoger zijn dan in zoet water (Karickhoff, 1984). Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 1. De keuze van X_{doc} is dubieus wegens het geringe aantal gegevens.

Vervluchtiging

Relevante parameters zijn de constante van Henry H , de temperatuurscoëfficiënt H_t , en de overdrachtscoëfficiënten k_g en k_l . De temperatuurscoëfficiënt is gedefinieerd als de enthalpie van de vervluchtiging ($J \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$) gedeeld door de gasconstante ($8.314 Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$). Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 2. De voorkeurswaarden voor k_g en k_l dienen per systeem met behulp van de DELWAQ-routine te worden berekend met behulp van het molgewicht.

Afbraak

Relevante parameters zijn eerste-orde afbraaksnelheden in water en bodem (k_w en k_b). Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 3. De voorkeurswaarden zijn indicaties, daar de afbraak zeer systeemspecifiek is.

Tabel 1 Gegevens voor de sorptieparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	K_{ow}	K_{oc}	X_{doc}	-
	log	log(l/kgOC)		
Review literatuur:				
Bockting et al., 1993 (WL, 1994a/1992)	-	2.98 (94/0.28)	-	-
Bol et al., 1991	3.69	2.97 (4)	-	-
WL, 1992	3.68 (8/0.29)	3.3 (2)	0.5 (3)	-
WL, 1991a	-	2.56 (n=3)	-	-
WL et al., 1989	3.69 (3)	3.34 (n=4)	0.5 (2)	-
RIZA, 1985	3.65	3.03	-	-
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
RIZA, 1995	-	-	0.25 (*)	-
WL, 1994b	-	3.48 (z)	0.6 (*)	-
WL, 1990	-	3.2 (z)	-	-
Referentie modelstudies:				
WL, 1995a	-	3.3 (z)	0.16 (*)	-
WL, 1995b	-	3.2	0.23 (*)	-
WL, 1994a	-	2.98 (z)	0.17 (*)	-
WL, 1994c	-	3.3 (z)	0.20 (*)	-
WL, 1994d	-	3.0 (z)	0.59 (*)	-
WL, 1993	3.68	3.3	0.18 (*)	-
MTC en RIKZ, 1992	-	2.98 (z)	-	-
WL, 1991b	-	3.2	0.25 (*)	-
Voorkeurswaarde zoet:	3.68	3.0	0.5	-
Voorkeurswaarde zout:	3.68	3.2	0.5	-

*) Schatting; z) zout

Tabel 2 Gegevens voor de vervluchtigingsparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	H (20 °C)	Ht	k_g	k_l	-
	Pa.m ³ .mol ⁻¹	-	m.dag ⁻¹	m.dag ⁻¹	
Review literatuur:					
Bol et al., 1991	0.2	-	-	-	-
WL, 1991a	0.32 (n=2)	20	-	-	-
Suntio et al., 1988	0.13	-	-	-	-
van Zoest, 1988	0.05-0.18	23.2	-	-	-
Onafhankelijke literatuur:					
Kucklick et al., 1991	0.137 (z)	?	-	-	-
Onafhankelijke modelstudies:					
RIZA, 1995	-	-	700 (*)	1 (*)	-
WL, 1994b	0.18 (z)	20	-	-	-
Referentie modelstudies:					
WL, 1995a	0.13 (z)	-	374 (z)	1.04 (z)	-
WL, 1994a	0.13 (z)	-	374 (z)	1.04 (z)	-
WL, 1994d	0.137 (z)	20	?	?	-
WL, 1993	0.13	20	272	3.3	-
MTC en RIKZ, 1992	0.137 (z)	-	179 (z)	1.87 (z)	-
Voorkeurswaarde zoet:	0.13	20	-	-	-
Voorkeurswaarde zout:	0.14	20	-	-	-

*) Schatting; z) zout

Tabel 3 Gegevens voor de afbraakconstanten (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	Type	Conditie	k_w dag ⁻¹	k_b dag ⁻¹
Review literatuur:				
Howard et al., 1991	fotolyse	pH7	0.01 (2)	-
Howard et al., 1991	hydrolyse	25 °C, pH7	0.003	-
Howard et al., 1991	hydrolyse	25 °C, pH9	0.05	-
Howard et al., 1991	biodegradatie	20 °C	0.002-0,022	0.023-0.12
Slooff et al., 1988	biodegradatie	grond	-	0.004-0.058
EPA, 1982	totaal	veld	0.0017 (15)	-
EPA, 1982	totaal	verz. grond	-	0.0029-0.0064
Onafhankelijke literatuur:				
Visser et al., 1992	hydrolyse	25 °C, pH5	0.0009	-
Visser et al., 1992	hydrolyse	25 °C, pH7	0.00095	-
Visser et al., 1992	hydrolyse	25 °C, pH9	0.0038	-
Saleh et al., 1982	hydrolyse+?	25 °C, pH7	0.022	-
Saleh et al., 1982	hydrolyse+?	25 °C, pH9	0.17	-
Sharom et al., 1980	biodegradatie	nat. monster	0.025	0.039 (n=2)
Onafhankelijke modelstudies:				
Halfon, 1986	fotolyse	20 °C	0.0014	-
Halfon, 1986	hydrolyse	20 °C	0.000076	-
Halfon, 1986	biodegradatie	20 °C	0.00087	-
WL, 1994b	totaal	20 °C	0.0046 (z)	0.0 (*)
WL, 1990	tot. + vervl.	10 °C	0.01 (z)	-
Referentie modelstudies:				
WL, 1995a	totaal	15 °C	0.0023	-
WL, 1995b	totaal	20 °C	0.0042	0.00003
WL, 1994a	totaal	20 °C	0.011 (z)	-
WL, 1994c	totaal	10 °C	0.0015 (z)	-
WL, 1994d	totaal	20 °C	0.014 (z)	0.02 (z)
WL, 1994d	totaal-fot.	20 °C	0.004 (z)	-
WL, 1993	totaal	20 °C	0.0023	-
MTC en RIKZ, 1992	totaal	10 °C	0.22 (z)	0.043 (z)
Voorkeurswaarde zoet:	totaal	20 °C	0.002	0.02
Voorkeurswaarde zout:	totaal	20 °C	0.009	0.02

*) Schatting; z) zout

Referenties

- Bockting, G.J.M., E.J. van der Plassche, J. Struijs and J.H. Canton, 1993.
Soil-Water Partition Coefficients for Organic Compounds. Report no. 679101013. RIVM, Bilthoven, The Netherlands.
- Bol, J., H.J.M. Verhaar en J.L.M. Hermens, 1991.
Literatuurevaluatie van parameters die bepalend zijn voor het gedrag van een aantal pesticiden in het aquatische milieu. Rapport RITOX, Rijksuniversiteit Utrecht.
- EPA, 1982.
Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water systems: a critical review. P.S.C. Rao and J.M. Davidson (Eds.). EPA-600/3-82-060. Athens. Georgia.
- Halfon, E., 1986.
Modelling the fate of mirex and lindane in Lake Ontario, off the Niagara River mouth. *Ecol. Mod.* 33:13-33.
- Howard, P.H., R.S. Boethling, W.F. Jarvis, W.M. Meylan and E.M. Michalenko, 1991.
Handbook of Environmental Degradation Rates. Lewis Publishers, Chelsea, 725 pp.
- Karickhoff, S.W., 1984.
Organic pollutant sorption in aquatic systems. *Journal of Hydraulic Engineering* 110:707-735.
- Kucklick, J.R., D.A. Hinkley and T.F. Bidleman, 1991.
Determination of Henry's Law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature. *Mar. Chem.* 34:197-209.
- MTC en RIKZ, 1992.
Lot en effecten van bestrijdingsmiddelen op de Noordzee. Vakgroep Milieuchemie en Toxicologische Chemie, Universiteit van Amsterdam. (P. de Voogt en J. Lourens).
- RIZA, 1995.
Watersysteemverkenningen 1996: Organochloorbestrijdingsmiddelen. Nota 95.039.
- RIZA, 1985.
Milieueigenschappen, productie en gebruik in Nederland van organische microverontreinigingen. Deel II: Pesticiden. Nota DBW/RIZA nr. 85.28. (J. de Bruin).
- Saleh, F.Y., K.L. Dickson and J.H. Rodgers jr, 1982.
Fate of lindane in the aquatic environment: rate constants of physical and chemical processes. *Environ. Toxicol. Chem.* 1:289-297.
- Sharom, M.S., J.R.W. Miles, C.R. Harris and F.L. McEwen, 1980.
Persistence of twelve pesticides in water. *Water Research* 14:1089-1093.
- Slooff, W., and A.J.C.M. Matthijsen, 1988.
Integrated Criteria Document Hexachlorocyclohexanes. Report no. 758473011. RIVM, Bilthoven.
- Suntio, L.R., W.Y. Shiu, D. Mackay, J.N. Seiber and D. Glotfelty, 1988.
Critical review of Henry's Law constants for pesticides. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 21:507-514.
- van Zoest, R., 1989.
OMIVE-invoerfiles voor DELWAQ-IMPACT, deel 2: Stofeigenschappen en procesparameters. DGW notitie GWAO-88.2245.
- Visser, J.T., J.W. Jansma, H. Mensink en J. Linders, 1992.
Milieufiche lindaan. Adviesrapport 91/67860/002.
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1995a.
Zeetoets: Modelmatig onderzoek naar de verontreinigingssituatie van de Noordzee en Waddenzee in 1990 en 2000. Verslag modelonderzoek T1357. (J.G. Boon).

- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1995b.
Nader Onderzoek Hollandsch Diep en Dortsche Biesbosch. Verslag modelonderzoek T1247. (R.D. Koeze, H.J. Gerrits, W. van Ellen, K. Maiwald en R.J. Vos).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994a.
North Sea Estuaries as filters for Contaminants. Research report T1233. (J.J.G. Zwolsman).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994b.
Modellering OMIVE Schelde-estuarium. Verslag onderzoek T1244.10. (M.R.L. Ouboter).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994c.
Influence of Atmospheric Deposition on the North Sea and Continental Shelf. Background report of the ESQUAD Project. Verslag modelonderzoek T1010. (J.A. van Pagee, M.T. Villars).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994d.
Pre-investment analysis for remediation of Gdansk Gulf. Volume: Water and Sediment Quality model Gdansk Gulf, Description of model and calibration. Report T1095. (J.G.C. Smits, M.P. van der Vat en H.L.A. Sonneveldt).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1993.
Uitbreiding model STOFSTROMEN. Verslag modelonderzoek T1020. (P. Boderie en J.J.G. Zwolsman).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1992.
Immobilisatie van verontreinigingen in baggerspecie en vaste afvalstoffen. Deel 4: Afbraak en sorptie van organische microverontreinigingen. Verslag Literatuurstudie T737/T989. (J.J.G. Zwolsman).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1991a.
Modeling of micropollutants. Paper for the SOM-3 course T910. (J.G.C. Smits).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1991b.
Analyse lozingsvoorwaarden Geulhaven. Verslag onderzoek T782. (C.F. Hopstaken en J.K.L. van Beek).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1990.
Beoordelingsinstrumentarium voor de verontreiniging van de Noordzee met organische microverontreinigingen. Verslag modelonderzoek T523. (J.A. van Pagee et al.).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), Heidemij en Hydroqual Inc., 1989.
Modelinstrumentarium voor onderzoek naar de effecten van de berging van specie in diepe zandwinputten. Verslag onderzoek en Bijlage gegevensinventarisatie T0032. (N.M. de Rooij et al.).

Aanhangsel: Referentiespoor in WL-modelstudies

zoet:

- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1995.
Nader Onderzoek Hollandsch Diep en Dortsche Biesbosch. Verslag modelonderzoek T1247. (R.D. Koeze, H.J. Gerrits, W. van Ellen, K. Maiwald en R.J. Vos).
Spoor: Bron is T754 (1991) en via NAOZ Nieuwe Merwede T974 (1993, Koeze) aangevuld; waarden zijn sinds begin niet herzien.
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1991.
Beleidsplan Hollandsch Diep, Haringvliet en Biesbosch. Verslag modelonderzoek T754. (R.D. Koeze en J.A.G. van Gils).
Spoor: Bron is T262.01 (1990); getallen zijn niet op een bron terug te voeren; enigszins via calibratie aangepast.
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1993.
Uitbreiding model STOFSTROMEN. Verslag modelonderzoek T1020. (P. Boderie en J.J.G. Zwolsman).
Spoor: Bron is T737 (1992); ranges gebruikt voor bepaling voorkeurswaarde; bij calibratie niet aangepast.

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1991.

Analyse lozingsvoorwaarden Geulhaven. Verslag onderzoek T782. (C.F. Hopstaken en J.K.L. van Beek).
Spoor: Bron is T262 (1990) en een aantal Ned. publicaties; getallen zijn gedeeltelijk niet op een bron terug te voeren; enigzins via calibratie aangepast.

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1987, 1984, 1984, 1983.

Baggerspecie-grondwater modelstudies T289, R1983, R2026, Put van Heenvliet R1942 (Smits en Bril).
Spoor: Bron K_{∞} zijn enkele oudere publicaties (Lotse, Pierce). Deze zijn meegenomen in Smits (1991).

estuariën:

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994.

Modellering OMIVE Schelde-estuarium. Verslag onderzoek T1244.10. (M.R.L. Ouboter).
Spoor: Bron is WL (1994a) en een notitie van RIKZ (H); waarden gecalibreerd.

zout:

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1995.

Zeetoets: Modelmatig onderzoek naar de verontreinigingssituatie van de Noordzee en Waddenzee in 1990 en 2000. Verslag modelonderzoek T1357. (J.G. Boon).
Spoor: Bron is WL (1994a) en TR Manual DELWAQ (1995); waarden geselecteerd.

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994.

Pre-investment analysis for remediation of Gdansk Gulf. Volume: Water and Sediment Quality model Gdansk Gulf, Description of model and calibration. Report T1095. (J.G.C. Smits, M.P. van der Vat en H.L.A. Sonneveldt).
Spoor: rapport T1233 (1994) en enkele publicaties (Kucklick, Howard); waarden geselecteerd.

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994.

Influence of Atmospheric Deposition on the North Sea and Continental Shelf. Background report of the ESQUAD Project. Verslag modelonderzoek T1010. (J.A. van Pagee, M.T. Villars).
Spoor: Bronnen zijn gelijk aan die van rapport T537.40 (1993).

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1993.

Omgaan met risico's voor mariene ecosystemen (RISMARE). Verslag modelonderzoek T537.40. (J.A. van Pagee et al.).
Spoor: Bronnen zijn een tweetal publicaties (Kucklick, Just), WL (1992; K_{∞}) en expert opinie; waarden geselecteerd.

J.3 Stofeigenschappen atrazine

Typering

Atrazine of 2-chloor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine behoort tot de groep van triazinen en heeft het molgewicht 215.7 (RIZA, 1993). Het wordt gebruikt als herbicide met lange werkingsduur. Het is een zeer weinig vluchtige maar zeer polaire stof, die in water in geringe mate zuur vormt ($pK_a = 1.7$). Het gevolg is atrazine slechts in geringe mate adsorbeert aan organische stof. Atrazine wordt traag afgebroken in water als gevolg van biodegradatie (dechlorering-hydroxylering, dealkylering en deaminering) en hydrolyse. Het laatste proces verloopt sneller naarmate de pH lager is. Fotolyse kan relatief snel zijn (WL, 1994). Afbraak schijnt onder gereduceerde condities (bodem) nauwelijks plaats te vinden. Atrazine staat op de EG-lijst van potentiële zwarte-lijststoffen. Het wordt niet in Nederland geproduceerd maar wel geformuleerd. Atrazine wordt vooral in de maisteelt toegepast via één dosering per jaar. Vanuit de landbouwgronden spoelt atrazine uit naar het oppervlaktewater. Atmosferische depositie, waarvan het buitenland de belangrijkste bron is, speelt een belangrijke rol. De onder gegeven voorkeurswaarden voor stofeigenschappen zijn gekozen op grond van literatuur en onafhankelijke modelstudies. Daarbij is een worst-case benadering gevolgd: hoge sorptie en gering verlies.

Sorptie

Relevante parameters zijn partiticoëfficiënten K_{ow} en K_{oc} en de relatieve partiticoëfficiënt X_{doc} . De partiticoëfficiënt in zout water kan ongeveer 20% hoger zijn dan in zoet water (Karickhoff, 1984), maar hiervoor zijn geen bruikbare gegevens. Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 1. De keuze van X_{doc} is uiterst onzeker wegens het volledig ontbreken van specifieke gegevens.

Vervluchtiging

Relevante parameters zijn de constante van Henry H , de temperatuurscoëfficiënt H_t , en de overdrachtscoëfficiënten k_g en k_l . De temperatuurscoëfficiënt is gedefinieerd als de enthalpie van de vervluchtiging ($J \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$) gedeeld door de gasconstante ($8.314 Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$). Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 2. De voorkeurswaarden voor k_g en k_l dienen per systeem met behulp van de DELWAQ-routine te worden berekend met behulp van het molgewicht.

Afbraak

Relevante parameters zijn eerste-orde afbraaksnelheden in water en bodem (k_w en k_b). Schaarse beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 3. De voorkeurswaarden zijn indicaties, daar de afbraak zeer systeemspecifiek is.

Tabel 1 Gegevens voor de sorptieparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	K_{ow}	K_{oc}	X_{doc}	-
	log		log(l/kgOC)	
Review literatuur:				
Bol et al., 1992	2.61		2.1 (4)	-
Bockting et al., 1993 (WL, 1994)	-		2.19 (217/0.34)	-
Howard et al., 1991	-		2.09-2.33	-
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
WL, 1995	-		2.2 (z)	0.16 (*)
WL, 1994	-		2.19 (z)	0.17 (*)
WL, 1993	2.47		2.2 (z)	0.18 (*)
MTC en RIKZ, 1992	-		2.19 (z)	-
Voorkeurswaarde zoet:	2.6	2.2		0.17
Voorkeurswaarde zout:	2.6	2.2		0.17

*) Schatting; z) zout

Tabel 2 Gegevens voor de vervluchtigingsparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	H (20 °C)	Ht	k_g	k_l	-
	Pa.m ³ .mol ⁻¹	-	m.dag ⁻¹	m.dag ⁻¹	
Review literatuur:					
Bol et al., 1992	2.9 10 ⁻⁴	-	-	-	-
Suntio et al., 1988	2.9 10 ⁻⁴	-	-	-	-
Onafhankelijke literatuur:					
-					
Onafhankelijke modelstudies:					
-					
Referentie modelstudies:					
WL, 1995	2.9 10 ⁻⁴ (z)	-	435 (z)	1.21 (z)	
WL, 1994	2.9 10 ⁻⁴ (z)	-	435 (z)	1.21 (z)	
WL, 1993	2.9 10 ⁻⁴	20	316	3.9	
MTC en RIKZ, 1992	1.1 10 ⁻⁴ (z)	-	208 (z)	2.17 (z)	
Voorkeurswaarde zoet:	2.9 10 ⁻⁴	20	-	-	
Voorkeurswaarde zout:	2.9 10 ⁻⁴	20	-	-	

*) Schatting; z) zout

Tabel 3 Gegevens voor de afbraakconstanten (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	Type	Conditie	k_w dag ⁻¹	k_b dag ⁻¹
Review literatuur:				
Bol et al., 1992	totaal	water/slib	0.012	0.008
Bol et al., 1992	hydrolyse	water	0.0009	-
Bol et al., 1992	biodegradatie	water	0.017	-
Howard, 1991	fotolyse	20? °C	0.06-0.23	-
Howard, 1991	hydrolyse	20? °C, pH7	0.0009	-
Onafhankelijke literatuur:				
Kolpin et al., 1993	fotolyse+	?	0.1-0.47	-
McMahon et al., 1991	totaal	?	-	0.00032
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
WL, 1995	totaal	15 °C	0.058 (z)	-
WL, 1994	totaal	20 °C	0.116 (z)	-
WL, 1993	totaal	20 °C	0.02	-
MTC en RIKZ, 1992	totaal	10 °C	0.36 (z)	0.4 (z)
Voorkeurswaarde zoet:	totaal	20 °C	0.02	0.004
Voorkeurswaarde zout:	totaal	20 °C	0.10	0.004

*) Schatting; z) zout

Referenties

- Bockting, G.J.M., E.J. van der Plassche, J. Struijs and J.H. Canton, 1993.
Soil-Water Partition Coefficients for Organic Compounds. Report no. 679101013. RIVM, Bilthoven, The Netherlands.
- Bol, J., H.J.M. Verhaar en J.L.M. Hermens, 1992.
Literatuurevaluatie van parameters die bepalend zijn voor het gedrag van een aantal pesticiden in het aquatisch milieu. Triazines, Organochloorpesticiden, Fenoxycarbonzuurherbiciden en Carboximiden. Rapport RITOX, Rijksuniversiteit Utrecht.
- Howard, P.H., 1991.
Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol III: Pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, 684 pp.
- Howard, P.H., R.S. Boethling, W.F. Jarvis, W.M. Meylan and E.M. Michalenko, 1991.
Handbook of Environmental Degradation Rates. Lewis Publishers, Chelsea, 725 pp.
- Kolpin, D.W., and S.J. Kalkhoff, 1993.
Atrazine degradation in a small stream in IOWA. Environ. Sci. Technol. 27:134-139.
- McMahon, P.B., F.H. Chapelle and M.L. Jagucki, 1992.
Atrazine mineralization potential of alluvial-aquifer sediments under aerobic conditions. Environ. Sci. Technol. 18:1556-1559.
- MTC en RIKZ, 1992.
Lot en effecten van bestrijdingsmiddelen op de Noordzee. Vakgroep Milieuchemie en Toxicologische Chemie, Universiteit van Amsterdam. (P. de Voogt en J. Lourens).
- RIZA, 1993.
Watersysteemverkenningen 1996: Triazines. RIZA nota 93.036. DGW/RIKZ rapport 93.050.
- Suntio, L.R., W.Y. Shiu, D. Mackay, J.N. Seiber and D. Glotfelty, 1988.
Critical review of Henry's Law constants for pesticides. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 21:507-514.
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994a.
North Sea Estuaries as filters for Contaminants. Research report T1233. (J.J.G. Zwolsman).
- WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1993.
Uitbreiding model STOFSTROMEN. Verslag modelonderzoek T1020. (P. Boderie en J.J.G. Zwolsman).

J.4 Stofeigenschappen simazine

Typering

Simazine of 2-chloor-4,6-bis(ethylamino)-1,3,5-triazine behoort tot de groep van triazinen en heeft het molgewicht 201.7 (RIZA, 1993). Het wordt gebruikt als herbicide met lange werkingsduur. Het is een zeer weinig vluchtige maar zeer polaire stof, die in water in geringe mate zuur vormt ($pK_a = 1.7$). Het gevolg is dat simazine slechts in geringe mate adsorbeert aan organische stof. Simazine wordt traag afgebroken in water als gevolg van biodegradatie (dechlorering-hydroxylering, dealkylering en deaminering) en hydrolyse. Het laatste proces verloopt sneller naarmate de pH lager is. Met betrekking tot de rol van fotolyse zijn onvoldoende gegevens voorhanden. Gegeven de analogie met atrazine zou die significant kunnen zijn (WL, 1994). De afbraak schijnt onder gereduceerde condities (bodem) zeer traag te zijn. Simazine staat op de EG-lijst van potentiële zwarte-lijststoffen. Het wordt niet in Nederland geproduceerd maar wel geformuleerd. Simazine wordt vooral in de fruitteelt, bij openbaar groen en ook de akkerbouw toegepast op verschillende tijdstippen in het jaar. Vanuit de landbouwgronden spoelt atrazine uit naar het oppervlaktewater. Atmosferische depositie waarvan het buitenland de belangrijkste bron is speelt ook een rol.

De onder gegeven voorkeurswaarden voor stofeigenschappen zijn gekozen op grond van literatuur en onafhankelijke modelstudies. Daarbij is een worst-case benadering gevolgd: hoge sorptie en gering verlies.

Sorptie

Relevante parameters zijn partiticoëfficiënten K_{ow} en K_{oc} en de relatieve partiticoëfficiënt X_{doc} . De partiticoëfficiënt in zout water kan ongeveer 20% hoger zijn dan in zoet water (Karickhoff, 1984), maar hiervoor zijn geen bruikbare gegevens. Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 1. De keuze van X_{doc} is uiterst onzeker wegens het volledig ontbreken van specifieke gegevens.

Vervluchtiging

Relevante parameters zijn de constante van Henry H , de temperatuurscoëfficiënt H_t , en de overdrachtscoëfficiënten k_g en k_l . De temperatuurscoëfficiënt is gedefinieerd als de enthalpie van de vervluchtiging ($J \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$) gedeeld door de gasconstante ($8.314 Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$). Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 2. De voorkeurswaarden voor k_g en k_l dienen per systeem met behulp van de DELWAQ-routine te worden berekend met behulp van het molgewicht.

Afbraak

Relevante parameters zijn eerste-orde afbraaksnelheden in water en bodem (k_w en k_b). Schaarse beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 3. De voorkeurswaarden zijn indicaties, daar de afbraak zeer systeemspecifiek is.

Tabel 1 Gegevens voor de sorptieparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	K_{ow}	$\log$	K_{oc}	X_{doc}	-
			$\log(l/kgOC)$		
Review literatuur:					
Bol et al., 1992		2.18		2.2 (4)	-
Bockting et al., 1993 (WL, 1994)		-		2.04 (265/0.36)	-
RIZA, 1985		2.45		2.15	-
Onafhankelijke literatuur:					
-					
Onafhankelijke modelstudies:					
-					
Referentie modelstudies:					
WL, 1994		-		2.04 (z)	0.17 (*)
MTC en RIKZ, 1992		-		2.02 (z)	-
Voorkeurswaarde zoet:		2.4		2.04	0.17
Voorkeurswaarde zout:		2.4		2.04	0.17

*) Schatting; z) zout

Tabel 2 Gegevens voor de vervluchtigingsparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	H (20 °C)	Ht	k_g	k_l	-
	$Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$	-	$m \cdot dag^{-1}$	$m \cdot dag^{-1}$	
Review literatuur:					
Bol et al., 1992	$3.4 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
Suntio et al., 1988	$3.4 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
Onafhankelijke literatuur:					
-					
Onafhankelijke modelstudies:					
-					
Referentie modelstudies:					
WL, 1994	$3.4 \cdot 10^{-4}$ (z)	-	449 (z)	1.25 (z)	
MTC en RIKZ, 1992	$1.48 \cdot 10^{-3}$ (z)	-	208 (z)	2.17 (z)	
Voorkeurswaarde zoet:	$3.4 \cdot 10^{-4}$	20	-	-	
Voorkeurswaarde zout:	$3.4 \cdot 10^{-4}$	20	-	-	

*) Schatting; z) zout

Tabel 3 Gegevens voor de afbraakconstanten (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	Type	Conditie	k_w dag ⁻¹	k_b dag ⁻¹
Review literatuur:				
Bol et al., 1992	totaal	water/slib	0.001-0.023	0.01
Bol et al., 1992	hydrolyse	water	0.003	-
Bol et al., 1992	biodegradatie	water	-	0.035
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
WL, 1994	totaal	20 °C	0.07 (z)	-
MTC en RIKZ, 1992	totaal	10 °C	0.14 (z)	0.014 (z)
Voorkeurswaarde zoet:	totaal	20 °C	0.01	0.01
Voorkeurswaarde zout:	totaal	20 °C	0.07	0.01

*) Schatting; z) zout

Referenties

Bockting, G.J.M., E.J. van der Plassche, J. Struijs and J.H. Canton, 1993.

Soil-Water Partition Coefficients for Organic Compounds. Report no. 679101013. RIVM, Bilthoven, The Netherlands.

Bol, J., H.J.M. Verhaar en J.L.M. Hermens, 1992.

Literatuurevaluatie van parameters die bepalend zijn voor het gedrag van een aantal pesticiden in het aquatische milieu. Triazines, Organochloorpesticiden, Fenoxycarbonzuurherbiciden en Carboximiden. Rapport RITOX, Rijksuniversiteit Utrecht.

MTC en RIKZ, 1992.

Lot en effecten van bestrijdingsmiddelen op de Noordzee. Vakgroep Milieuchemie en Toxicologische Chemie, Universiteit van Amsterdam. (P. de Voogt en J. Lourens).

RIZA, 1993.

Watersysteemverkenningen 1996: Triazines. RIZA nota 93.036. DGW/RIKZ rapport 93.050.

RIZA, 1985.

Milieueigenschappen, productie en gebruik in Nederland van organische microverontreinigingen. Deel II: Pesticiden. Nota DBW/RIZA nr. 85.28. (J. de Bruin).

Suntio, L.R., W.Y. Shiu, D. Mackay, J.N. Seiber and D. Glotfelty, 1988.

Critical review of Henry's Law constants for pesticides. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 21:507-514.

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994.

North Sea Estuaries as filters for Contaminants. Research report T1233. (J.J.G. Zwolsman).

J.5 Stofeigenschappen mevinfos

Typering

Mevinfos of de twee cis en transisomeren van 2-metoxycarbonyl-1-methylvinyl dimethyl fosfaat behoort tot de groep van organofosfaten en heeft het molgewicht 224.1 (RIZA, 1994). Het wordt gebruikt als insecticide met korte werkingsduur. Het is een goed in water oplosbare, weinig vluchtige, zeer polaire stof. Het gevolg is dat mevinfos slechts in geringe mate adsorbeert aan organische stof. Mevinfos wordt snel afgebroken in water als gevolg van hydrolyse en biodegradatie. Fotolyse verloopt relatief traag. Afbraak onder gereduceerde condities (bodem) lijkt nauwelijks trager te zijn dan onder aerobe condities. De afbraak in zout water lijkt over het algemeen wat trager te verlopen dan in zoet water.

Mevinfos komt voor op de EG-lijst van potentiële zwarte lijststoffen. Het wordt momenteel niet in Nederland geproduceerd maar wel geformuleerd, hetgeen tot een zeer geringe emissie leidt. De stof wordt vooral toegepast om bepaalde (volle grond)gewassen te beschermen. Vanuit de landbouwgronden spoelt mevinfos uit naar het oppervlaktewater. Atmosferische depositie, waaraan het buitenland een substantiële bijdrage bron levert, speelt een belangrijke rol. De onder gegeven voorkeurswaarden voor stofeigenschappen zijn gekozen op grond van literatuur en onafhankelijke modelstudies. Daarbij is een worst-case benadering gevolgd: hoge sorptie en gering verlies.

Sorptie

Relevante parameters zijn partiticoëfficiënten K_{ow} en K_{oc} en de relatieve partiticoëfficiënt X_{doc} . De partiticoëfficiënt in zout water kan ongeveer 20% hoger zijn dan in zoet water (Karickhoff, 1984), maar hiervoor zijn geen bruikbare gegevens. Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 1. De keuze van X_{doc} is uiterst onzeker wegens het volledig ontbreken van specifieke gegevens.

Vervluchtiging

Relevante parameters zijn de constante van Henry H , de temperatuurscoëfficiënt H_t , en de overdrachtscoëfficiënten k_g en k_l . De temperatuurscoëfficiënt is gedefinieerd als de enthalpie van de vervluchtiging ($J \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$) gedeeld door de gasconstante ($8.314 Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$). Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 2. De voorkeurswaarden voor k_g en k_l dienen per systeem met behulp van de DELWAQ-routine te worden berekend met behulp van het molgewicht.

Afbraak

Relevante parameters zijn eerste-orde afbraaksnelheden in water en bodem (k_w en k_b). Schaarse beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 3. De voorkeurswaarden zijn indicaties, daar de afbraak zeer systeemspecifiek is.

Tabel 1 Gegevens voor de sorptieparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	K_{ow}	K_{oc}	X_{doc}	
	log	log(l/kgOC)	-	
Review literatuur:				
Bockting et al., 1993 (WL, 1994)	-	2.80 (21/0.73)	-	
Bol et al., 1991	1.2	0.2	-	
RIZA, 1985	1.21	1.76	-	
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
WL, 1994	-	2.80 (z)	0.17 (*)	
Voorkeurswaarde zoet:	1.2	2.0	0.17	
Voorkeurswaarde zout:	1.2	2.0	0.17	

*) Schatting; z) zout

Tabel 2 Gegevens voor de vervluchtigingsparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	H (20 °C)	Ht	k_g	k_l
	Pa.m ³ .mol ⁻¹	-	m.dag ⁻¹	m.dag ⁻¹
Review literatuur:				
Bol et al., 1991	6.4 10 ⁻⁵ (b)	-	-	-
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
WL, 1994	6.4 10 ⁻⁵ (z)	-	424 (z)	1.18 (z)
Voorkeurswaarde zoet:	6.4 10 ⁻⁵	20	-	-
Voorkeurswaarde zout:	6.4 10 ⁻⁵	20	-	-

*) Schatting; b) berekend uit dampdruk en oplosbaarheid ; z) zout

Tabel 3 Gegevens voor de afbraakconstanten (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	Type	Conditie	k_w dag ⁻¹	k_b dag ⁻¹
Review literatuur:				
RIZA, 1994	totaal	20 °C	0.036	0.027-0.046
RIZA, 1994	hydrolyse	20 °C, pH8-pH6.8	0.039-0.043	0.032-0.063
Onafhankelijke literatuur:				
Sharom et al., 1980	totaal	10? °C	0.05	-
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
WL, 1994	totaal	20 °C	0.10 (z)	-
Voorkeurswaarde zoet:	totaal	20 °C	0.04	0.04
Voorkeurswaarde zout:	totaal	20 °C	0.04	0.04

*) Schatting; z) zout

Referenties

Bockting, G.J.M., E.J. van der Plassche, J. Struijs and J.H. Canton, 1993.

Soil-Water Partition Coefficients for Organic Compounds. Report no. 679101013. RIVM, Bilthoven, The Netherlands.

Bol, J., H.J.M. Verhaar en J.L.M. Hermens, 1991.

Literatuurevaluatie van parameters die bepalend zijn voor het gedrag van een aantal pesticiden in het aquatische milieu. Rapport RITOX, Rijksuniversiteit Utrecht.

Howard, P.H., 1991.

Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol III:Pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, 684 pp.

RIZA, 1994.

Watersysteemverkenningen 1996: Organofosforbestrijdingsmiddelen. RIZA nota 94.043. RIKZ rapport 94.028.

RIZA, 1985.

Milieueigenschappen, productie en gebruik in Nederland van organische microverontreinigingen. Deel II Pesticiden. DBW/RIZA nota 85.28 (J. de Bruin).

Sharom, M.S., J.R.W. Miles, C.R. Harris and F.L. McEwen, 1980.

Persistence of twelve pesticides in water. Water Research 14:1089-1093.

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994.

North Sea Estuaries as filters for Contaminants. Research report T1233. (J.J.G. Zwolsman).

J.6 Stofeigenschappen dichloorvos

Typering

Dichloorvos of 2,2-dichloorvinyl dimethyl fosfaat behoort tot de groep van organofosfaten en heeft het molgewicht 221.0 (RIZA, 1994). Het wordt gebruikt als insecticide met korte werkingsduur. Het is een goed in water oplosbare, relatief vluchtige, zeer polaire stof. Het gevolg is dat dichloorvos slechts in geringe mate adsorbeert aan organische stof.

Dichloorvos wordt zeer snel afgebroken in water als gevolg van hydrolyse en biodegradatie. Fotolyse verloopt relatief traag. Afbraak onder gereduceerde condities (bodem) lijkt trager te zijn dan onder aerobe condities. De afbraak in zout water lijkt over het algemeen wat trager te verlopen dan in zoet water. Dichloorvos komt voor op de EG-lijst van potentiële zwarte lijststoffen. Het wordt in Nederland geproduceerd en geformuleerd, hetgeen tot een zeer geringe emissie leidt. De stof wordt vooral in de glasteelt, voor voorraadbescherming en in veehouderijen toegepast. Daarnaast wordt dichloorvos stof op beperkte schaal toegepast in huishoudens, nijverheid en industrie. Vanuit de landbouwgronden spoelt dichloorvos uit naar het oppervlaktewater. Atmosferische depositie, waaraan het buitenland een substantiële bijdrage bron levert, speelt een belangrijke rol.

De onder gegeven voorkeurswaarden voor stofeigenschappen zijn gekozen op grond van literatuur en onafhankelijke modelstudies. Daarbij is een worst-case benadering gevolgd: hoge sorptie en gering verlies.

Sorptie

Relevante parameters zijn partiticoëfficiënten K_{ow} en K_{oc} en de relatieve partiticoëfficiënt X_{doc} . De partiticoëfficiënt in zout water kan ongeveer 20% hoger zijn dan in zoet water (Karickhoff, 1984), maar hiervoor zijn geen bruikbare gegevens. Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 1. De keuze van X_{doc} is uiterst onzeker wegens het volledig ontbreken van specifieke gegevens.

Vervluchtiging

Relevante parameters zijn de constante van Henry H , de temperatuurscoëfficiënt H_t , en de overdrachtscoëfficiënten k_g en k_l . De temperatuurscoëfficiënt is gedefinieerd als de enthalpie van de vervluchtiging ($J \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$) gedeeld door de gasconstante ($8.314 Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$). Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 2. De voorkeurswaarden voor k_g en k_l dienen per systeem met behulp van de DELWAQ-routine te worden berekend met behulp van het molgewicht.

Afbraak

Relevante parameters zijn eerste-orde afbraaksnelheden in water en bodem (k_w en k_b). Schaarse beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 3. De voorkeurswaarden zijn indicaties, daar de afbraak zeer systeemspecifiek is.

Tabel 1 Gegevens voor de sorptieparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	K_{ow}	$\log$	K_{oc}	$\log(l/kgOC)$	X_{doc}	-
Review literatuur:						
Bockting et al., 1993 (WL, 1994)	-			1.83 (5/0.34)	-	
Bol et al., 1991	1.43			1.4	-	
RIZA, 1985	1.69			1.83	-	
Onafhankelijke literatuur:						
-						
Onafhankelijke modelstudies:						
-						
Referentie modelstudies:						
WL, 1994	-			1.83 (z)	0.17 (*)	
Voorkeurswaarde zoet:		1.45		1.8	0.17	
Voorkeurswaarde zout:		1.45		1.8	0.17	

*) Schatting; z) zout

Tabel 2 Gegevens voor de vervluchtigingsparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	H (20 °C)	Ht	k_g	k_l	
	Pa.m ³ .mol ⁻¹	-	m.dag ⁻¹	m.dag ⁻¹	
Review literatuur:					
Bol et al., 1991	0.19	-	-	-	
Onafhankelijke literatuur:					
-					
Onafhankelijke modelstudies:					
-					
Referentie modelstudies:					
WL, 1994	0.19 (z)	-	429 (z)	1.19 (z)	
Voorkeurswaarde zoet:	0.19	20	-	-	
Voorkeurswaarde zout:	0.19	20	-	-	

*) Schatting; z) zout

Tabel 3 Gegevens voor de afbraakconstanten (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	Type	Conditie	k_w dag ⁻¹	k_b dag ⁻¹
Review literatuur:				
RIZA, 1994	totaal	20 °C	0.5-0.69	0.077
RIZA, 1994	hydrolyse	20 °C	0.017-0.35	-
Howard, 1991	totaal	20? °C	0.17	-
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
WL, 1994	totaal	20 °C	0.34 (z)	-
Voorkeurswaarde zoet:	totaal	20 °C	0.35	0.1
Voorkeurswaarde zout:	totaal	20 °C	0.35	0.1

*) Schatting; z) zout

Referenties

Bockting, G.J.M., E.J. van der Plassche, J. Struijs and J.H. Canton, 1993.

Soil-Water Partition Coefficients for Organic Compounds. Report no. 679101013. RIVM, Bilthoven, The Netherlands.

Bol, J., H.J.M. Verhaar en J.L.M. Hermens, 1991.

Literatuurevaluatie van parameters die bepalend zijn voor het gedrag van een aantal pesticiden in het aquatische milieu. Rapport RITOX, Rijksuniversiteit Utrecht.

Howard, P.H., 1991.

Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol III: Pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, 684 pp.

RIZA, 1994.

Watersysteemverkenningen 1996: Organofosforbestrijdingsmiddelen. RIZA nota 94.043. RIKZ rapport 94.028.

RIZA, 1985.

Milieueigenschappen, productie en gebruik in Nederland van organische microverontreinigingen. Deel II Pesticiden. DBW/RIZA nota 85.28 (J. de Bruin).

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994.

North Sea Estuaries as filters for Contaminants. Research report T1233. (J.J.G. Zwolsman).

J.7 Stofeigenschappen diuron

Typering

Diuron of 3-(3,4-dichloorfenyl)-1,1-dimethylureum wordt gebruikt als preventief herbicide en heeft het molgewicht 233.1 (Howard, 1991). Het is een matig in water oplosbare, weinig vluchtige, matig polaire stof. Diuron adsorbeert matig aan organische stof. Diuron wordt afgebroken in water als gevolg van fotolyse (snel) en biodegradatie. De stof lijkt bij afwezigheid van licht vrij persistent te zijn.

Sorptie

Relevante parameters zijn partitievoëfficiënten K_{ow} en K_{oc} en de relatieve partitievoëfficiënt X_{doc} . De partitievoëfficiënt in zout water kan ongeveer 20% hoger zijn dan in zoet water (Karickhoff, 1984), maar hiervoor zijn geen bruikbare gegevens. Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 1. De keuze van X_{doc} is uiterst onzeker wegens het volledig ontbreken van specifieke gegevens.

Vervluchtiging

Relevante parameters zijn de constante van Henry H , de temperatuurscoëfficiënt H_t , en de overdrachtscoëfficiënten k_g en k_l . De temperatuurscoëfficiënt is gedefinieerd als de enthalpie van de vervluchtiging ($J \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$) gedeeld door de gasconstante ($8.314 Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$). Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 2. De voorkeurswaarden voor k_g en k_l dienen per systeem met behulp van de DELWAQ-routine te worden berekend met behulp van het molgewicht.

Afbraak

Relevante parameters zijn eerste-orde afbraaksnelheden in water en bodem (k_w en k_b). Schaarse beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 3. De voorkeurswaarden zijn met name voor de waterkolom grove indicaties, daar de afbraak (fotolyse) zeer systeemspecifiek is. De waarde voor fotolyse van Howard (1991) kan als een bovengrens worden beschouwd.

Tabel 1 Gegevens voor de sorptieparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	K_{ow} log	K_{oc} log(l/kgOC)	X_{doc} -
Review literatuur:			
Bockting et al., 1993 (WL, 1994)	-	2.47 (156/0.33)	-
Howard, 1991	2.77	-	-
Onafhankelijke literatuur:			
-			
Onafhankelijke modelstudies:			
-			
Referentie modelstudies:			
WL, 1994	-	2.47 (z)	0.17 (*)
Voorkeurswaarde zoet:	2.77	2.5	0.17
Voorkeurswaarde zout:	2.77	2.5	0.17

*) Schatting; z) zout

Tabel 2 Gegevens voor de vervluchtigingsparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	H (20 °C) Pa.m ³ .mol ⁻¹	Ht -	k_g m.dag ⁻¹	k_l m.dag ⁻¹
Review literatuur:				
Suntio et al., 1988	1.2 10 ⁻³	-	-	-
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
WL, 1994	1.2 10 ⁻³ (z)	-	417 (z)	1.16 (z)
Voorkeurswaarde zoet:	1.2 10 ⁻³	20	-	-
Voorkeurswaarde zout:	1.2 10 ⁻³	20	-	-

*) Schatting; z) zout

Tabel 3 Gegevens voor de afbraakconstanten (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	Type	Conditie	k_w dag ⁻¹	k_b dag ⁻¹
Review literatuur:				
Howard, 1991	fotolyse	?	0.15?	-
Howard, 1991	biodegradatie	10? °C	-	0.005
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
WL, 1994	fotolyse	10 °C	0.00083 (z)	-
Voorkeurswaarde zoet:	totaal	20 °C	0.02	0.005
Voorkeurswaarde zout:	totaal	20 °C	0.02	0.005

*) Schatting; z) zout

Referenties

Bockting, G.J.M., E.J. van der Plassche, J. Struijs and J.H. Canton, 1993.

Soil-Water Partition Coefficients for Organic Compounds. Report no. 679101013. RIVM, Bilthoven, The Netherlands.

Howard, P.H., 1991.

Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol III:Pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, 684 pp.

Suntio, L.R., W.Y. Shiu, D. Mackay, J.N. Seiber and D. Glotfelty, 1988.

Critical review of Henry's Law constants for pesticides. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 21:507-514.

WL (Waterloopkundig Laboratorium), 1994.

North Sea Estuaries as filters for Contaminants. Research report T1233. (J.J.G. Zwolsman).

J.8 Stofeigenschappen linuron

Typering

Linuron of 3-(3,4-dichloorfenyl)-1-methoxy-1-methylureum wordt gebruikt als preventief herbicide ter bescherming van land- en tuinbouwgewassen en heeft het molgewicht 249.1 (RIZA, 1985). Het is een matig in water oplosbare, weinig vluchtige, matig polaire stof. Linuron adsorbeert matig aan organische stof. Linuron wordt langzaam afgebroken in water als gevolg van hydrolyse en mogelijk biodegradatie.

Sorptie

Relevante parameters zijn partitiecöefficienten K_{ow} en K_{oc} en de relatieve partitiecöefficient X_{doc} . De partitiecöefficient in zout water kan ongeveer 20% hoger zijn dan in zoet water (Karickhoff, 1984), maar hiervoor zijn geen bruikbare gegevens. Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 1. De keuze van X_{doc} is uiterst onzeker wegens het volledig ontbreken van specifieke gegevens.

Vervluchtiging

Relevante parameters zijn de constante van Henry H , de temperatuurscoëfficiënt H_t , en de overdrachtscoëfficiënten k_g en k_l . De temperatuurscoëfficiënt is gedefinieerd als de enthalpie van de vervluchtiging ($J \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$) gedeeld door de gasconstante ($8.314 Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$). Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 2. De voorkeurswaarden voor k_g en k_l dienen per systeem met behulp van de DELWAQ-routine te worden berekend met behulp van het molgewicht.

Afbraak

Relevante parameters zijn eerste-orde afbraaksnelheden in water en bodem (k_w en k_b). Schaarse beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 3. De voorkeurswaarden zijn met name voor de waterkolom grove indicaties, daar de afbraak systeemspecifiek is.

Tabel 1 Gegevens voor de sorptieparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	K_{ow} log	K_{oc} log(l/kgOC)	X_{doc} -
Review literatuur: RIZA, 1985	2.64	2.93	-
Onafhankelijke literatuur: -			
Onafhankelijke modelstudies: -			
Referentie modelstudies: -			
Voorkeurswaarde zoet:	2.64	2.93	0.17 (*)
Voorkeurswaarde zout:	2.64	2.93	0.17 (*)

*) Schatting; z) zout

Tabel 2 Gegevens voor de vervluchtigingsparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	H (20 °C) Pa.m ³ .mol ⁻¹	Ht -	k_g m.dag ⁻¹	k_l m.dag ⁻¹
Review literatuur: RIZA, 1985	2.5 10 ⁻⁵ (b)	-	-	-
Onafhankelijke literatuur: -				
Onafhankelijke modelstudies: -				
Referentie modelstudies: -				
Voorkeurswaarde zoet:	2.5 10 ⁻⁵	20	-	-
Voorkeurswaarde zout:	2.5 10 ⁻⁵	20	-	-

*) Schatting; b) berekend uit dampspanning en oplosbaarheid; z) zout

Tabel 3 Gegevens voor de afbraakconstanten (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	Type	Conditie	k_w dag ⁻¹	k_b dag ⁻¹
Review literatuur:				
Howard et al., 1991	biodegradatie	20? °C	0.004-0.025 (*)	0.001-0.006 (*)
RIZA, 1985	hydrolyse +	20? °C, pH5-6	0.01	-
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
-				
Voorkeurswaarde zoet:	totaal	20 °C	0.01	0.003
Voorkeurswaarde zout:	totaal	20 °C	0.01	0.003

*) Schatting; z) zout

Referenties

Howard, P.H., R.S. Boethling, W.F. Jarvis, W.M. Meylan and E.M. Michalenko, 1991.

Handbook of Environmental Degradation Rates. Lewis Publishers, Chelsea, 725 pp.

RIZA, 1985.

Milieueigenschappen, productie en gebruik in Nederland van organische microverontreinigingen. Deel II
Pesticiden. DBW/RIZA nota 85.28 (J. de Bruin).

J.9 Stofeigenschappen dinoseb

Typering

Dinoseb of 2-*sec*-butyl-4,6-dinitrofenol behoort tot de groep van dinitroalkylfenolen en heeft het molgewicht 240.0 (RIZA, 1994). Het wordt gebruikt als herbicide met een breed werkings-spektrum. Dinoseb is een matig in water oplosbare, weinig vluchtige, zeer polaire stof, die zuur vormt ($pK_a=4.6$) en bij pH7-8 vrijwel volledig gedissocieerd is. Het gevolg is dat dinoseb slechts in geringe mate adsorbeert aan organische stof. Dinoseb wordt in zoet water vrij traag afgebroken als gevolg van fotolyse. Over de afbraak in zout water zijn geen gegevens beschikbaar. Hydrolyse en biodegradatie verlopen zeer traag. Er zijn geen specifieke gegevens beschikbaar over afbraak onder gereduceerde condities (bodem).

Het gebruik van Dinoseb is in Nederland sinds 1990 verboden. Het wordt daarom in Nederland niet meer geproduceerd of geformuleerd. De stof werd hoofdzakelijk bij de aardappelteelt in Zeeland toegepast. Vanuit de landbouwgronden spoelt dinoseb uit naar het oppervlaktewater. De rol van atmosferische depositie lijkt gering, maar er zijn geen concrete gegevens van. De onder gegeven voorkeurswaarden voor stofeigenschappen zijn gekozen op grond van literatuur en onafhankelijke modelstudies. Daarbij is een worst-case benadering gevolgd: hoge sorptie en gering verlies.

Sorptie

Relevante parameters zijn partiticoëfficiënten K_{ow} en K_{oc} en de relatieve partiticoëfficiënt X_{doc} . De partiticoëfficiënt in zout water kan ongeveer 20% hoger zijn dan in zoet water (Karickhoff, 1984), maar hiervoor zijn geen bruikbare gegevens. Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 1. De keuze van X_{doc} is uiterst onzeker wegens het volledig ontbreken van specifieke gegevens.

Vervluchtiging

Relevante parameters zijn de constante van Henry H , de temperatuurscoëfficiënt H_t , en de overdrachtscoëfficiënten k_g en k_l . De temperatuurscoëfficiënt is gedefinieerd als de enthalpie van de vervluchtiging ($J.mol^{-1}.^{\circ}K^{-1}$) gedeeld door de gasconstante ($8.314 Pa.m^3.mol^{-1}.^{\circ}K^{-1}$). Beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 2. Voor de constante van Henry gaven Bol et al. (1991) maar ook Howard (1991) een hoge waarde van $51 Pa.m^3.mol^{-1}$ op grond van literatuurgegevens. RIZA (1994) vermeldt daarom een meer plausibele berekende waarde. De voorkeurswaarden voor k_g en k_l dienen per systeem met behulp van de DELWAQ-routine te worden berekend met behulp van het molgewicht.

Afbraak

Relevante parameters zijn eerste-orde afbraaksnelheden in water en bodem (k_w en k_b). Schaarse beschikbare gegevens en de daaruit geselecteerde voorkeurswaarden zijn opgenomen in Tabel 3. De voorkeurswaarden zijn indicaties, daar de afbraak zeer systeemspecifiek is.

Tabel 1 Gegevens voor de sorptieparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	K_{ow}	K_{oc}	X_{doc}	
	log	log(l/kgOC)		-
Review literatuur:				
Bol et al., 1991	3.69	2.09		-
Howard, 1991	3.69	-		-
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
-				
Voorkeurswaarde zoet:	3.7	2.1	0.17 (*)	
Voorkeurswaarde zout:	3.7	2.1	0.17 (*)	

*) Schatting; z) zout

Tabel 2 Gegevens voor de vervluchtigingsparameters (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	H (20 °C)	Ht	k_g	k_l	
	Pa.m ³ .mol ⁻¹	-	m.dag ⁻¹	m.dag ⁻¹	
Review literatuur:					
RIZA, 1994	4.0 10 ⁻² (b)	-	-	-	
Onafhankelijke literatuur:					
-					
Onafhankelijke modelstudies:					
-					
Referentie modelstudies:					
-					
Voorkeurswaarde zoet:	4.0 10 ⁻²	20	-	-	
Voorkeurswaarde zout:	4.0 10 ⁻²	20	-	-	

*) Schatting; b) berekend uit dampspanning en oplosbaarheid; z) zout

Tabel 3 Gegevens voor de afbraakconstanten (aantal gegevens/standaard deviatie)

Herkomst	Type	Conditie	k_w dag ⁻¹	k_b dag ⁻¹
Review literatuur:				
Howard, 1991	fotolyse	20? °C	0.046	-
RIZA, 1994	hydrolyse	20? °C	<0.0013	-
RIZA, 1994	fotolyse	20? °C	0.038-0.06	-
Onafhankelijke literatuur:				
-				
Onafhankelijke modelstudies:				
-				
Referentie modelstudies:				
-				
Voorkeurswaarde zoet:	totaal	20 °C	0.007	0.001
Voorkeurswaarde zout:	totaal	20 °C	0.010	0.001

*) Schatting; z) zout

Referenties

Bol, J., H.J.M. Verhaar en J.L.M. Hermens, 1991.

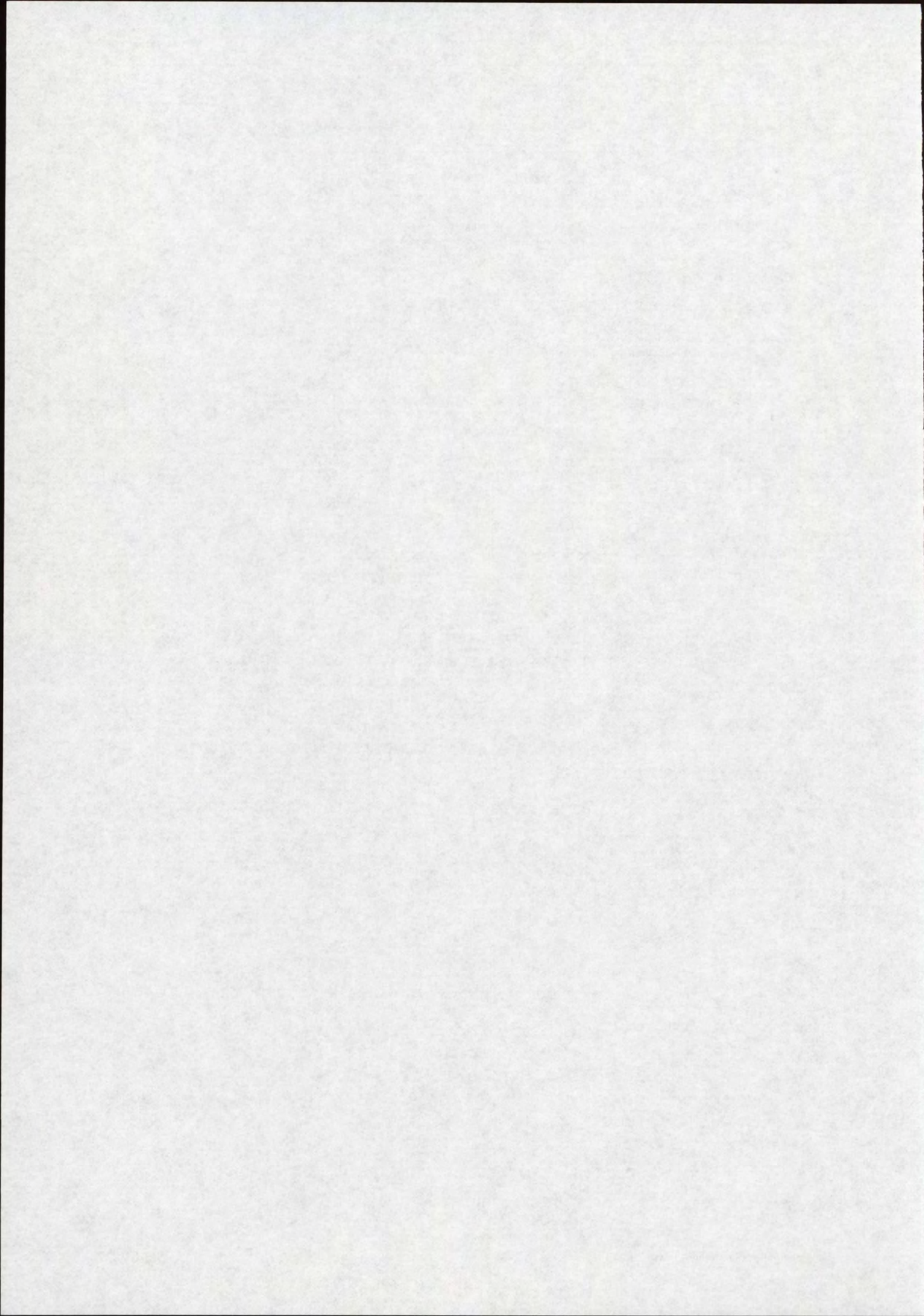
Literatuurevaluatie van parameters die bepalend zijn voor het gedrag van een aantal pesticiden in het aquatische milieu. Rapport RITOX, Rijksuniversiteit Utrecht.

Howard, P.H., 1991.

Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol III:Pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, 684 pp.

RIZA, 1994.

Watersysteemverkenningen 1996: Fenolherbiciden. RIZA nota 94.004. RIKZ rapport 94.002.



Bijlage K Initiële condities voor de bodemstoffen

Tabel K.1 Initiële gehalten van het slib in de actieve bodemlaag, zware metalen en fosfor

Segment-nummer	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Cr mg/kg	P g/kg
1	14.6	192	998	442	6.21
2	13.2	174	900	427	6.15
3	11.5	156	802	398	6.31
4	9.99	138	705	367	5.44
5	8.30	120	608	338	4.47
6	6.70	102	510	308	3.73
7	4.97	84.0	413	277	3.32
8	3.34	66.0	369	263	2.68
9	2.50	48.0	342	217	2.12
10	2.25	45.0	315	188	1.72
11	2.04	42.0	288	180	1.37
12	1.78	39.0	261	173	1.11
13	1.58	36.0	234	162	0.822
14	1.34	33.0	207	157	0.536
15 t/m 21	1.34	33.0	207	157	0.536

De gehalten in Tabel K.1 zijn afkomstig van metingen in 1987.

Tabel K.2 Initiële gehalten van het slib in de actieve bodemlaag, organische microverontreinigingen: gemiddelde bodemgehalten en tussen haakjes, de standaarddeviatie (lognormaal-verdeling)

Segmenten	1-4	5-8	9-12	13-14
BaP [$\mu\text{g/kgOC}$]	15000 (5000)	5000 (2000)	5000 (2000)	6000 (3500)
Fla [$\mu\text{g/kgOC}$]	25000 (5000)	10000 (5000)	10000 (5000)	12500 (5000)
PCB52 [$\mu\text{g/kgOC}$]	325 (75)	150 (50)	75 (50)	80 (40)
PCB153 [$\mu\text{g/kgOC}$]	600 (300)	200 (100)	60 (30)	90 (40)
γ -HCH [$\mu\text{g/kgOC}$]	250 (150)	90 (50)	85 (40)	85 (35)

De initiële bodemgehalten zijn gebaseerd op gegevens in het bodembestand van Rijkswaterstaat, Directie Zeeland, voor de jaren 1984-1988. De gegevens zijn bewerkt door ze te ontdoen van uitbijters en storend hoge detectielimieten. Aan metingen met een detectielimiet met een reële waarde is een concentratie toegekend van de halve detectielimiet. Vervolgens is er voor gekozen om gegevens te aggregeren voor 4 compartimenten die elk een samenstelling zijn van 4 van de 14 segmenten in het estuarium, behalve compartiment 4 dat de segmenten 13 en 14 omvat. Geconcludeerd wordt dat voor de PAK's voldoende gegevens aanwezig zijn. Voor de PCB's zijn weinig gegevens aanwezig van na 1985. De waarden voor particulier gehalten van γ -HCH bestaan vrijwel geheel uit detectielimieten.

Voor alle pesticiden behalve lindaan is de initialisatie van de bodem gelijk aan nul. Deze keuze is gemaakt omdat betrouwbare metingen ontbreken. Voor deze stoffen geldt dat ze voor het overgrote deel in opgeloste vorm in het aquatisch milieu aanwezig zijn. Er is daarom nauwelijks interactie tussen de waterkolom en de waterbodem en de initialisatie van de bodem beïnvloedt het gedrag van de geloosde pesticiden niet wezenlijk. Om deze reden kunnen we ons het niet opgeven van bodemgehalten voor deze stoffen veroorloven.

Waar de gebruiker geïnteresseerd is in de gehalten van pesticiden aan bodemslib is het wel van belang dat de initialisatie correct wordt gekozen. Omdat dat niet gebeurd is, moeten de gehalten die het model op dit moment berekent met voorzichtigheid worden geïnterpreteerd.

Bijlage L Systeemdefinitie CHARON

In de systeemdefinitie staat alle informatie die de evenwichtsroutine van CHARON nodig heeft om uitgaande van de Wet van Behoud van Massa en de hoofdwetten van de thermodynamica bij opgave van totale massa's in het systeem, de speciatie te berekenen. Voor een nadere toelichting op de CHARON-systeemdefinitie wordt verwezen naar de CHARON-handleiding (CHARON, 1990) en de hoofdtekst van het rapport.

LIJST VAN COMPONENTEN:

COMPONENT	MOLMASSA
MG++	24.3100
CA++	40.0800
CD++	112.4100
CU++	63.5500
ZN++	65.3800
H2O	18.0000
OH-	17.0000
CO2	44.0000
SO4--	96.0000
NO3-	14.0000
O2	32.0000
CL-	35.5000
NA+	23.0000
K+	39.1000
HHUM	12.0000
CEC	1.0000
RES	32.0000
FAMMO	14.0000
CR+++	51.9960
FEADS	1.0000
PO4---	30.9740

LIJST VAN GETRANSPORTEERDE VERBINDINGEN/COMPONENTEN:

NH4+
 NH3
 NO3-
 O2
 RES2
 RES
 HCO3-
 CO2
 MG++ _dis
 CA++ _dis
 CD++ _dis
 CU++ _dis
 ZN++ _dis
 H2O _dis
 OH- _dis
 CO2 _dis
 SO4-- _dis
 CL- _dis
 NA+ _dis
 K+ _dis
 HHUM _dis
 CR+++ _dis
 PO4--- _dis
 CROH3S
 CACEC
 MGCEC
 NH4CEC
 KCEC
 HCEC
 NACEC
 CDCEC
 ZNCEC
 CUCEC
 CRCEC
 PARTP
 FEADS

LIJST VAN VERBINDINGEN:

FASE VERBINDING GIBBSPAR SAMENSTELLING IN TERMEN VAN COMPONENTEN

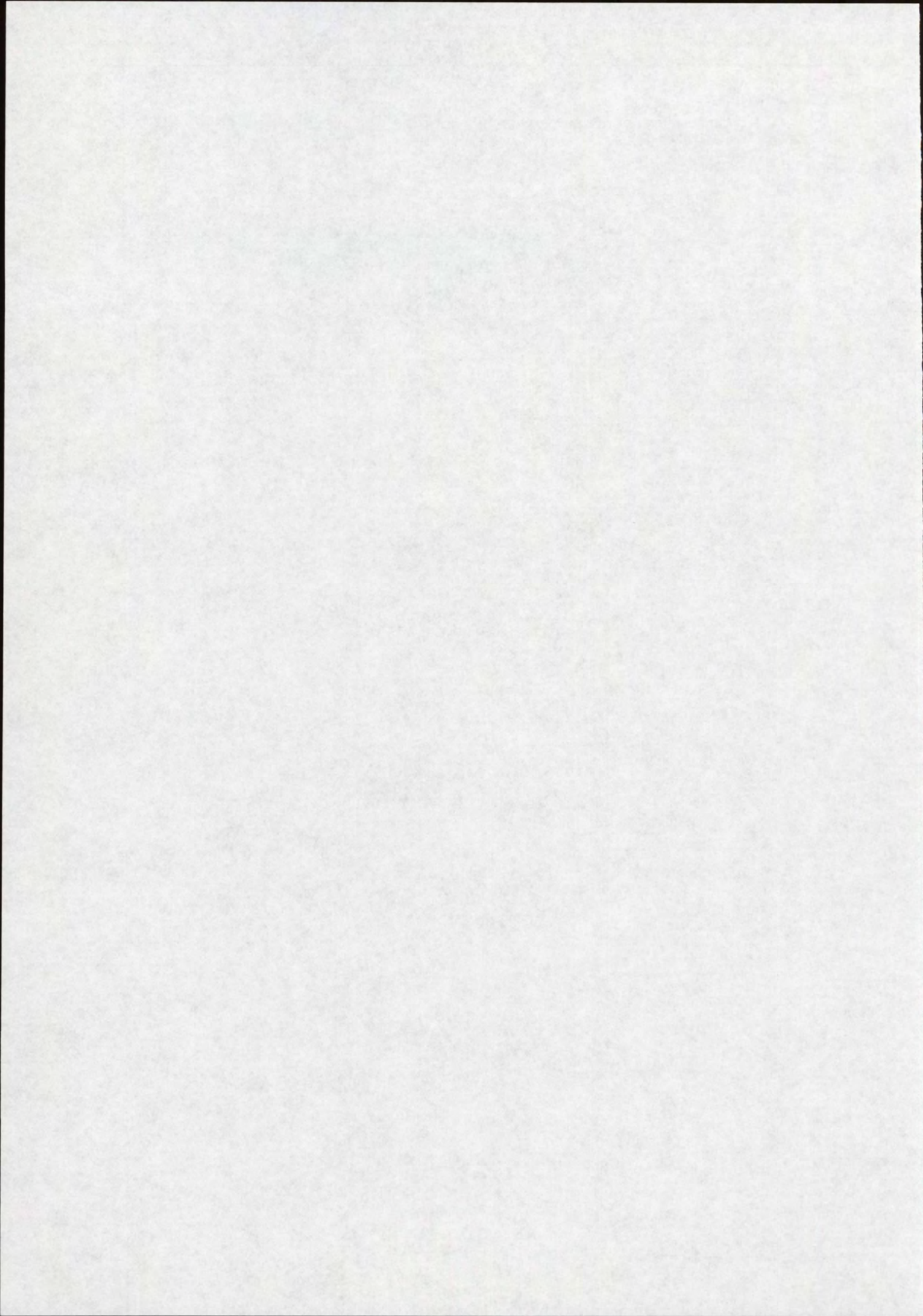
WATER

MG++	.0000	1.00MG++			
CA++	.0000	1.00CA++			
CD++	.0000	1.00CD++			
CU++	.0000	1.00CU++			
ZN++	.0000	1.00ZN++			
CR+++	.0000	1.00CR+++			
H+	.0000	1.00H2O	-1.00OH-		
CO3--	.0000	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-	
SO4--	.0000	1.00SO4--			
NO3-	.0000	1.00NO3-			
CL-	.0000	1.00CL-			
OH-	.0000	1.00OH-			
NA+	.0000	1.00NA+			
K+	.0000	1.00K+			
H2O	-40.27	1.00H2O			
NH4+	.0000	1.00NO3-	3.00H2O	-2.00OH-	-2.00O2
NH4+	.0000	1.00FAMMO			
HCO3-	-27.80	1.00OH-	1.00CO2		
CO2	-6.2184	1.00CO2			
O2	137.5119	1.00O2			
HUM	-35.00	1.00HHUM			
NH3	25.32	1.00NO3-	2.00H2O	-1.00OH-	-2.00O2
NH3	25.32	1.00FAMMO			
CAHCO3	-34.12	1.00CA++	1.00OH-	1.00CO2	
CACL+	-1.71	1.00CA++	1.00CL-		
CASO4	-9.3332	1.00CA++	1.00SO4--		
CAHUM	10.8750	1.00CA++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-
CROH++	-27.22	1.00CR+++	1.00OH-		
CROH2+	-49.00	1.00CR+++	2.00OH-		
CROH3	-67.31	1.00CR+++	3.00OH-		
CDCL+	-8.55	1.00CD++	1.00CL-		
CDCL2	-14.00	1.00CD++	2.00CL-		
CDCL3-	-17.58	1.00CD++	3.00CL-		
CDCL4-	-19.45	1.00CD++	4.00CL-		
CDCO3	-14.0328	1.00CD++	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-
CUCO3	-19.8814	1.00CU++	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-
CUCO32	-31.0820	1.00CU++	4.00OH-	2.00CO2	-2.00H2O
CUHCO3	-39.1844	1.00CU++	1.00OH-	1.00CO2	
CU2HUM	10.4190	1.00CU++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-
MGCL+	-5.1679	1.00MG++	1.00CL-		
MGCO3	-10.6480	1.00MG++	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-
MGHCO3	-33.9529	1.00MG++	1.00OH-	1.00CO2	
MGSO4	-9.1697	1.00MG++	1.00SO4--		
MGHUM	10.41	1.00MG++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-
ZNCO3	-14.95	1.00ZN++	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-
ZNCO32	-30.2070	1.00ZN++	2.00CO2	-2.00H2O	4.00OH-
ZNHCO3	-36.6515	1.00ZN++	1.00OH-	1.00CO2	
ZNHUM	10.6500	1.00ZN++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-
RES	90.0	1.00O2	1.00RES		
RES2	110.0	1.00RES			
PO4---	0.0000	1.00PO4---			
HPO4--	-32.4535	1.00PO4---	1.00H2O	-1.00OH-	
H2PO4-	-52.9796	2.00H2O	-2.00OH-	1.00PO4---	
CAP	-21.2344	1.0 CA++	1.0 PO4---		
CROH3S					
CROH3S	-92.24	1.00CR+++	3.00OH-		
CACEC					
CACEC	.0000	1.00CEC	.50CA++		
MGCEC	.0000	.50MG++	1.00CEC		
NH4CEC	-2.58	1.00CEC	1.00NO3-	3.00H2O	-2.00OH-
NH4CEC	-2.58	-2.00O2	1.00FAMMO		
KCEC	-5.06	1.00CEC	1.00K+		
HCEC	-10.07	1.00CEC	1.00H2O	-1.00OH-	
NACEC	-.80	1.00CEC	1.00NA+		
CDCEC	-34.85	1.00CEC	1.00CD++	1.00OH-	
ZNCEC	-33.06	1.00CEC	1.00ZN++	1.00OH-	
CUCEC	-34.22	1.00CEC	1.00CU++	1.00OH-	
CRCEC	-55.85	1.00CEC	1.00CR+++	2.00OH-	
FEADS					
PARTP	2.6125	1.00PO4---	1.00FEADS	1.50OH-	
FEADS	0.0000	1.00FEADS	3.00OH-		

PARAMETERS PER FASE T.B.V. BEREKENING VAN IONSTERKTE- EN TEMPERATUURCORRECTIES:
 FASE VERBINDING LADING IONSTRAAL ENTHALPIE MOLGEWICHT

WATER

MG++	2.0000	8.0000	.0000	24.3100
CA++	2.0000	6.0000	.0000	40.0800
CD++	2.0000	5.5000	.0000	112.4100
CU++	2.0000	5.5000	.0000	63.5500
ZN++	2.0000	5.5000	.0000	65.3800
CR+++	3.0000	6.1000	.0000	51.9960
H+	1.0000	9.0000	.0000	1.0000
CO3--	-2.0000	4.5000	.0000	60.0000
SO4--	-2.0000	4.0000	.0000	96.0000
NO3-	-1.0000	3.0000	.0000	14.0000
CL-	-1.0000	3.0000	.0000	35.5000
OH-	-1.0000	3.5000	.0000	17.0000
NA+	1.0000	4.0000	.0000	23.0000
K+	1.0000	3.0000	.0000	39.1000
H2O	.0000	.0000	-22.5255	18.0000
NH4+	1.0000	4.1000	.0000	14.0000
HCO3-	-1.0000	4.1000	-6.1053	1.0000
CO2	.0000	.0000	13.4528	44.0000
O2	.0000	.0000	180.8419	32.0000
NH3	.0000	.0000	.0000	14.0000
CAHCO3	1.0000	4.1000	3.0265	40.0800
CACL+	1.0000	4.1000	.0000	40.0800
CASO4	.0000	.0000	2.7851	40.0800
CROH++	2.0000	6.1000	-1.7048	51.996
CROH2+	1.0000	4.1000	-11.0560	51.996
CROH3	.0000	.0000	-6.8530	51.996
CDCL+	1.0000	4.1000	.9959	112.4100
CDCL2	.0000	.0000	2.0930	112.4100
CDCL3-	-1.0000	4.1000	6.5829	112.4100
CDCL4-	-2.0000	4.1000	7.81	112.4100
CDCO3	.0000	0.0000	4.44	112.4100
CUCO3	.0000	0.0000	.38	63.5500
CUCO32	-2.0000	4.1000	-0.73	63.5500
CUHCO3	1.0000	4.1000	-1.52	63.5500
MGCL+	1.0000	4.1000	.0000	24.3100
MGCO3	.0000	.0000	3.4096	24.3100
MGHCO3	1.0000	4.1000	-4.0966	24.3100
MGSO4	.0000	.0000	8.1021	24.3100
ZNCO3	.0000	.0000	3.57	65.3800
ZNCO32	-2.0000	4.1000	-0.11	65.3800
ZNHCO3	1.0000	4.1000	.78	65.3800
HUM	-2.0000	4.1000	.0000	12.0000
CAHUM	.0000	.0000	-4.8000	40.0800
CU2HUM	.0000	.0000	-8.0000	63.5500
MGHUM	.0000	.0000	-3.31	24.3100
ZNHUM	.0000	.0000	-7.91	65.3800
RES				32.0000
RES2				32.0000
PO4---	-3.0000	4.5000	.0000	30.9740
HPO4--	-2.0000	4.5000	.0000	30.9740
H2PO4-	-1.0000	4.5000	.0000	30.9740
CAP	-1.0000	5.5000	.0000	30.9740
CROH3S				
CROH3S	.0000	.0000	.0000	51.996
CACEC				
CACEC	.0000	.0000	.0000	40.0800
MGCEC	.0000	.0000	.0000	24.3100
NH4CEC	.0000	.0000	.0000	14.0000
KCEC	.0000	.0000	.0000	39.1000
HCEC	.0000	.0000	.0000	1.0000
NACEC	.0000	.0000	.0000	23.0000
CDCEC	.0000	.0000	-7.2100	112.4100
ZNCEC	.0000	.0000	-6.8500	65.3800
CUCEC	.0000	.0000	-18.9200	63.5500
CRCEC	.0000	.0000	0.0000	51.9960
FEADS				
PARTP	.0000	.0000	.0000	30.9740
FEADS	.0000	.0000	-33.7883	1.0000



Bijlage M Procesformuleringen algenmodel

M.1 Modelformuleringen

Het model is opgezet voor twee verschillende groepen fytoplankton, te weten diatomeeën en niet-diatomeeën. De gebruikte formulering luidt:

$$\frac{\partial \text{Algae}}{\partial t} = (\alpha - \beta - \mu) \text{Algae}$$

bruto primaire produktie: $\alpha = E_{\text{light}} E_{\text{daylength}} E_{\text{nutrients}} 1.06^{T-20} \alpha_{\text{max}}$

licht-efficiëntie: $E_{\text{light}} = \int_{\text{surface}}^{\text{bottom}} f (I (z)) dz$

lokale licht-efficiëntie: $f (I (z)) = \min \left(\frac{I (z)}{I_{\text{sat}}}, 1 \right)$

licht-doordringing: $I (z) = I_{\text{surface}} e^{-K_e z}$

extinctie: $K_e = e_0 + e_1 \text{Susp.solids} + e_2 \text{Algae} + e_3 \text{Detritus}$

nutriënt-efficiëntie: $E_{\text{nutrients}} = \min \left(\frac{N}{N + K_{S_N}}, \frac{P}{P + K_{S_P}}, \frac{Si}{Si + K_{S_{Si}}} \right)$

daglengte-efficiëntie: $E_{\text{daylight}} = \min \left(\frac{DL}{DL_{\text{opt}}}, 1 \right)$

respiratie: $\beta = \beta_0 1.11^{T-20} + \beta_1 (\alpha - \beta_0 1.11^{T-20})$

mortaliteit en graas: $\mu = \mu_0 1.11^{T-20}$

Modelparameters:

Parameter	Eenheid
max.prim.prod. $\alpha_{\max}$	1/day
opt.licht-intensiteit I_{net}	W/m ²
achtergrond-extinctie e_0	1/m
spec.ext.zwevend stof e_1	m ³ /g.m
spec.ext.algen e_2	m ³ /g.m
spec.ext.detritus e_3	m ³ /g.m
constante Monod-term stikstof K_s	g/m ³
constante Monod-term fosfor K_s	g/m ³
constante Monod-term silicium K_s	g/m ³
opt.daglengthe DL_{opt}	h
onderhouds-respiratie β_0	1/day
groei-respiratiecoëfficiënt β_1	-
sterfte-coëfficiënt μ_0	1/day

M.2 Daglengthe

De daglengthe wordt berekend met behulp van een in het programma DELWAQ (versie 4) aanwezige formule. Deze is gebaseerd op de geografische breedtegraad waarop het studiegebied zich bevindt, te weten 51.3°.

M.3 Instraling

Instralingsgegevens worden ontleend aan de waarnemingen op het station S04050, die deel uitmaken van de project-database.

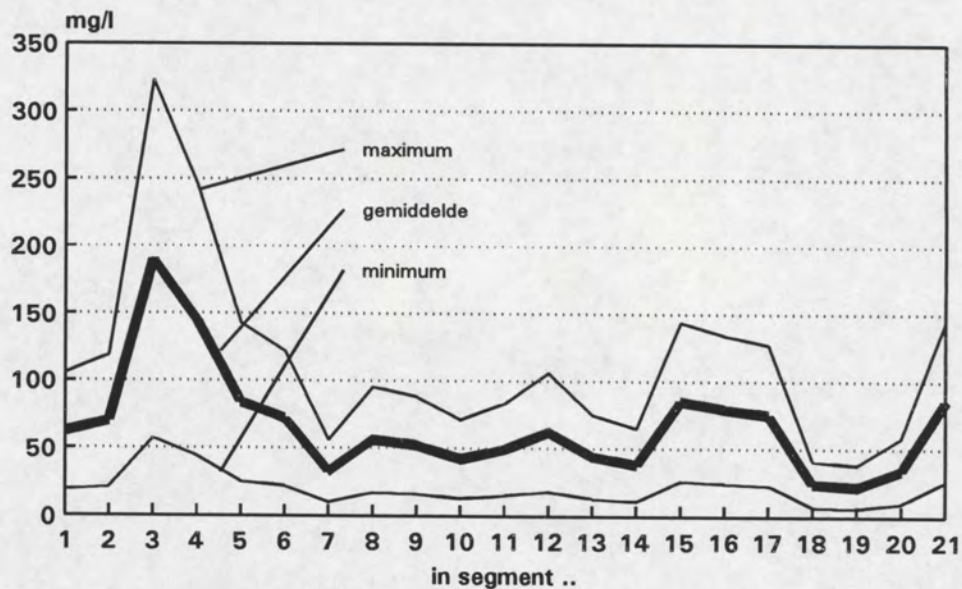
M.4 Zwevende stofconcentraties voor extinctie

Het zwevend stofgehalte voor de bepaling van de extinctie doorloopt een sinusvormige jaarcyclus met het maximum op 1 januari en het minimum op 1 juli. De gemiddelde waarde van deze functie is plaatsafhankelijk, en gelijk aan het langjarige gemiddelde per rekensegment, berekend uit de beschikbare (verzeilde) metingen over de jaren 1980-1992. De amplitude van de sinus is een fractie van dat plaatsafhankelijke gemiddelde en verschilt van jaar tot jaar. De amplitude wordt per jaar zodanig gekozen dat de zwevende stofgehalten in de produktieve periode (half april tot en met half juli) van dat jaar in de produktieve zone (segmenten 8-14) overeenkomen met het gemiddelde van de metingen. De onderstaande tabel geeft een overzicht van de gebruikte gemiddelde waarden en amplituden per segment, voor het jaar 1987 en het jaar 1991.

Segmentnummer	Gemiddelde concentratie (mg/l)	Amplitude 1987 (mg/l)	Amplitude 1991 (mg/l)
1	62.	43.	6.
2	70.	49.	7.
3	190.	133.	19.
4	145.	101.	14.
5	84.	59.	8.
6	72.	50.	7.
7	33.	23.	3.
8	56.	39.	6.
9	52.	36.	5.
10	42.	29.	4.
11	49.	34.	5.
12	62.	44.	6.
13	44.	31.	4.
14	38.	27.	4.
15	85.	59.	8.
16	79.	55.	8.
17	75.	52.	7.
18	24.	17.	2.
19	22.	16.	2.
20	34.	24.	3.
21	85.	59.	8.

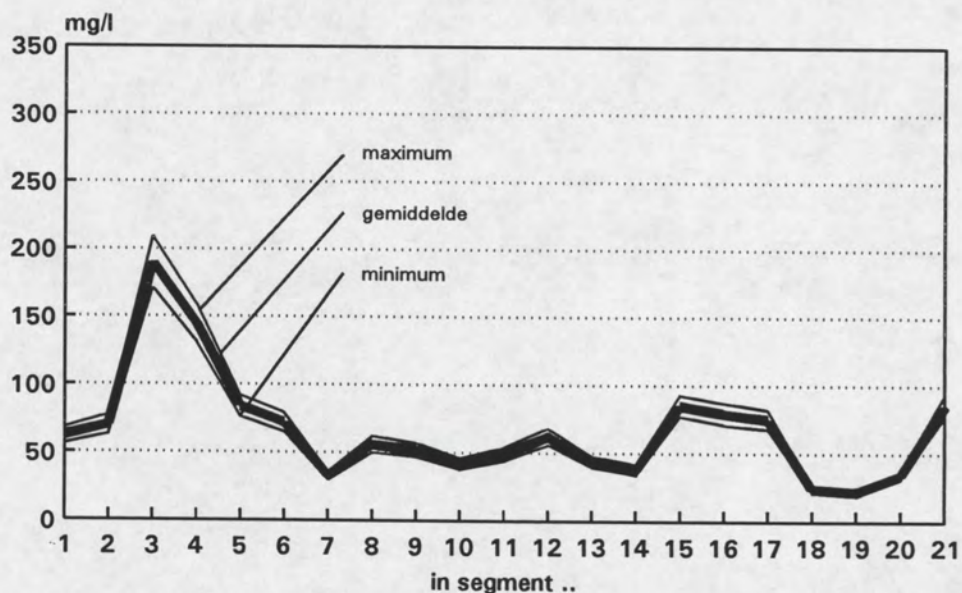
Figuur M.1 laat zien tot welke seizoens-variatie in het zwevend stofgehalte deze aanpak leidt voor het jaar 1987 (a) en het jaar 1991 (b).

Variatie zwevend stof in 1987



Figuur M.1a

Variatie zwevend stof in 1991



Figuur M.1b

Figuur M1 Longitudinaal verloop van het zwevend stofgehalte voor de berekening van de extinctie in 1987 (a) en 1991 (b). Afgebeeld zijn het gemiddeld profiel, de maxima (op 1 januari) en de minima (op 1 juli)

Bijlage N Bepaling van de dispersiecoëfficiënt in het estuarium

N.1 Inleiding

Deze Bijlage beschrijft de calibratie van de dispersiecoëfficiënt in het estuarium-gedeelte van het model (elementen 1-14). De in deze Bijlage afgeleide dispersiecoëfficiënt op de benedenstroomse rand van segment 14 wordt in het eigenlijke model niet gebruikt omdat deze vervangen is door een circulatiestroming vanaf de instroomrand bij Walcheren door de elementen 15, 14, 16 enzovoorts.

N.2 Methodiek

Als men de op een bepaald moment aanwezige chloridegehalten in het Scheldebekken zou opvatten als een evenwichtstoestand, kan volgens (O'Connor e.a., 1987) uit het concentratieverloop een schatting voor de dispersiecoëfficiënt als functie van de plaats worden afgeleid:

$$D(x) = \frac{Q(x) C(x)}{A(x) \frac{\partial C}{\partial x}}$$

waarin :

- D : dispersiecoëfficiënt (m²/s)
- Q : debiet (m³/s)
- C : concentratie (g/m³)
- A : dwarsdoorsnede (m²)
- x : afstand in longitudinale richting (m)

In strikte zin kan de chlorideverdeling in het Schelde-estuarium geen evenwichtstoestand genoemd worden. De verandering van deze verdeling verloopt in het model echter zo langzaam (omdat het getijgemiddeld is) dat de bovenomschreven methode toch bruikbaar is.

N.3 Uitwerking

Op basis van afvoergegevens en gemeten chloridegehalten in 1983 is de boven beschreven methode toegepast. Daarbij is onderscheid aangebracht tussen het eerste, relatief natte, halfjaar en het tweede, relatief droge, halfjaar.

N.3.1 Gebruikte gegevens

Bepaling dispersiecoëfficiënten Scheldebekken op de compartimentsgrenzen - Invoergegevens.							
v	n	x (m)	A (m ²)	Q1 (m ³ /s)	Q2 (m ³ /s)	C1 (mg/l)	C2 (mg/l)
in	1	0	4000	161	54	0	2500
1	2	7950	4000	165	57	0	4000
2	3	16250	5000	166	58	0	5600
3	4	25850	7000	170	60	0	7600
4	5	30950	11000	177	66	600	8700
5	6	40650	14500	180	67	2600	10800
6	7	43000	16500	182	67	3000	11200
7	8	46600	25000	182	67	3900	11900
8	9	52300	33500	184	67	5600	13000
9	10	57600	37000	184	67	6900	13800
10	11	63500	42000	186	69	8400	14500
11	12	70400	47500	187	69	10000	15100
12	13	76600	67500	189	69	11300	15700
13	14	88700	77500	215	84	13800	16700
14	uit	102000	80000	220	87	14500	17000

v : rekenelement stroomopwaarts van grensvlak

n : rekenelement stroomafwaarts van grensvlak

x : afstand tot de bovenstroomse modelrand

A : dwarsdoorsnede ter plaatse van het grensvlak, berekend als het gemiddelde van de doorsneden van de aangrenzende elementen

Q1 : gemiddeld debiet in eerste halfjaar 1983 (natte periode)

Q2 : gemiddeld debiet in tweede halfjaar 1983 (droge periode)

C1 : gemiddeld chloridegehalte in eerste halfjaar 1983

C2 : gemiddeld chloridegehalte in tweede halfjaar 1983

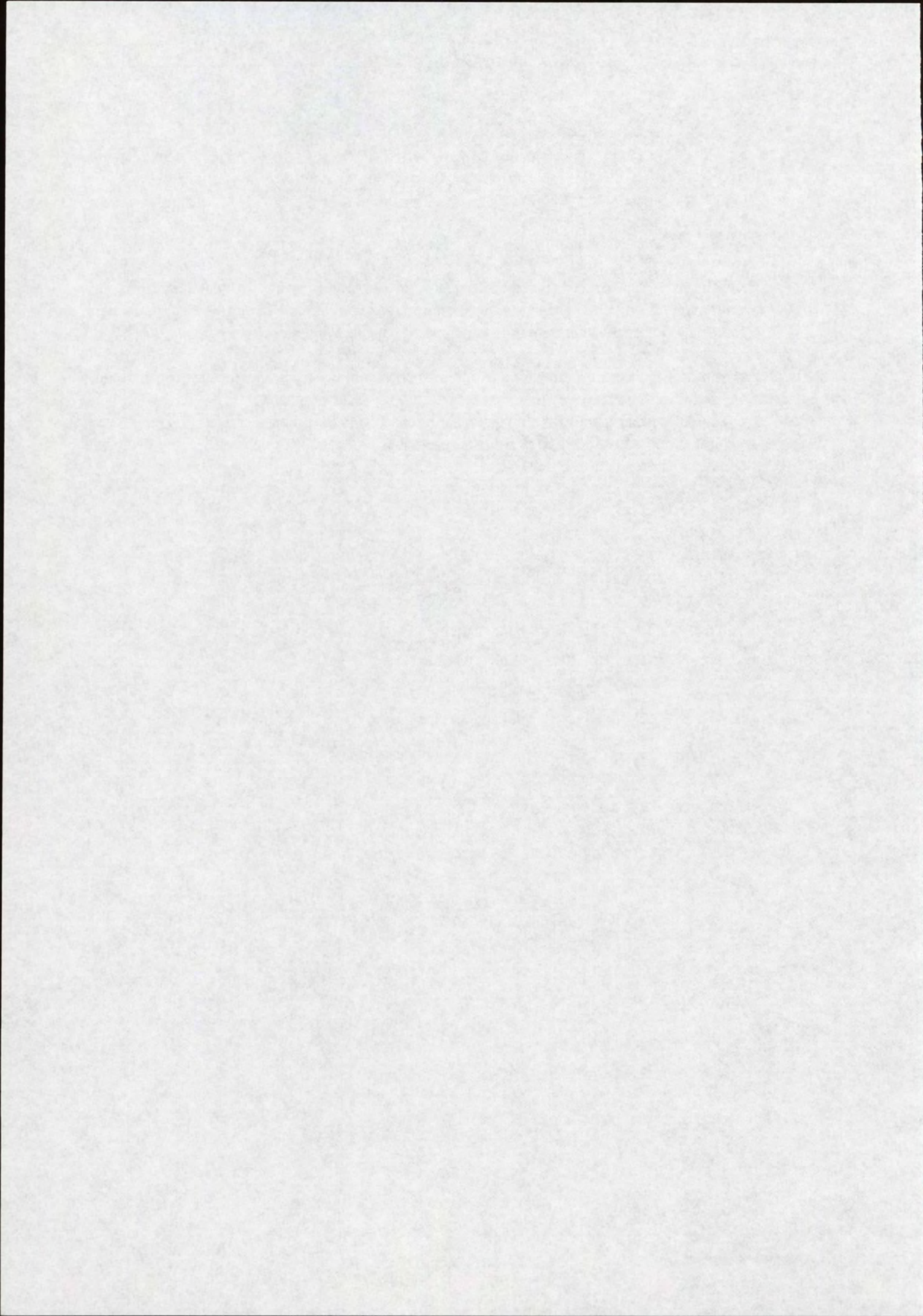
N.3.2 Resultaten

Bepaling dispersiecoëfficiënten Scheldebekken op de compartimentsgrenzen - Resultaten.					
v	n	D1 (m ² /s)	D2 (m ² /s)	D-gemid. (m ² /s)	D-mod. (m ² /s)
in	1	-	179	-	0
1	2	-	299	-	50
2	3	-	323	-	50
3	4	-	309	-	50
4	5	55	241	148	133
5	6	162	241	202	202
6	7	151	246	199	199
7	8	102	165	134	134
8	9	113	151	132	132
9	10	137	187	162	162
10	11	154	235	195	195
11	12	178	239	209	209
12	13	152	184	168	168
13	14	304	354	329	329
14	uit	758	820	789	650

v	:	rekenelement stroomopwaarts van grensvlak;
n	:	rekenelement stroomafwaarts van grensvlak;
D1	:	berekende dispersiecoëfficiënt eerste halfjaar 1983;
D2	:	berekende dispersiecoëfficiënt tweede halfjaar 1983;
D-gemid.	:	het gemiddelde van D1 en D2.
D-num.	:	gemiddelde numerieke dispersie voor toestand 1 en 2.

De uiteindelijk gekozen dispersiecoëfficiënt D-model is in principe het gemiddelde van de kolommen D1 en D2. Na een aantal testberekeningen voor diverse jaren en vergelijking met gemeten chloridegehalten zijn enige wijzigingen aangebracht:

- op de bovenstroomse modelrand is de dispersiecoëfficiënt om modeltechnische redenen gelijk aan nul gekozen;
- op de zeerand is na calibratie een waarde van 650 m²/s gekozen;
- in het gebied waar bij hoge debieten geen zout komt, en D1 dus geen waarde heeft, is een waarde van 50 m²/s gekozen.



Bijlage O Autocalibratie sorptie metalen

Een deel van de inhoud van deze Bijlage is vastgelegd in een artikel dat is gepresenteerd op het symposium Model Care in Den Haag, september 1990 (Ouboter et al. 1990).

Om de thermodynamische constanten van vastlegging te bepalen is de methode van autocalibratie toegepast op de gegevens van acht vaartochten die in 1987/88 in SAWES-kader op de Westerschelde zijn uitgevoerd (Zwolsman, 1990). Eén van de routines van CHARON (PARMES, zie CHARON, 1990) voert autocalibratie van een systeem uit. De gebruiker geeft daartoe op, welke constanten van de systeemdefinitie als veranderlijk beschouwd worden in de autocalibratie. Daarnaast worden onafhankelijke parameters opgegeven, die het systeem tezamen bepalen, en een afhankelijke parameter die 'gefit' wordt. Het programma doet telkens een aantal voorstellen voor een wijziging van de constanten, die de berekeningsresultaten beter doen aansluiten op de metingen. Als criterium wordt daarbij de som van of de relatieve of de absolute afwijking van de metingen gebruikt; deze wordt geminimaliseerd. Het is de gebruiker die beoordeelt of de voorgestelde aanpassingen van constanten verantwoord zijn.

Een gevaar van de methode van autocalibratie is, dat uitgegaan wordt van een bepaalde systeemdefinitie waarin slechts enkele constanten veranderd kunnen worden; het programma is niet in staat om componenten of verbindingen toe te voegen. Als bijvoorbeeld een belangrijke verbinding ontbreekt, dan wordt de fout die daarbij gemaakt wordt uitgespreid over de verschillende aan te passen constanten. De systeemdefinitie die door autocalibratie ontstaat, is dan ook niet universeel, maar slechts van toepassing binnen het bereik van de metingen.

Toepassing van autocalibratie op het Schelde-estuarium

De afhankelijke en onafhankelijke parameters zijn zo gekozen dat de concentratie van het opgeloste metaal wordt gefit. De som van de relatieve afwijking wordt geminimaliseerd. De berekende concentratie is afhankelijk van de totaal-metaalconcentratie en de mate van vastlegging zoals die bepaald wordt door de macrochemie (speciatie onder invloed van o.a. pH, Cl⁻-concentratie, alkaliteit).

De procesconstanten die bij de calibratie worden ingesteld, zijn:

- de stabiliteitsconstanten van de verbindingen waarin de metalen zijn vastgelegd aan de vaste fase (XCEC);
- de stabiliteitsconstante van het opgeloste organische kopercomplex;
- de enthalpieën van de verbindingen waarin zware metalen zijn geadsorbeerd. Deze zijn niet direct te bepalen; de methode van autocalibratie maakt gebruik van zogenaamde 'jacobianen', dat zijn partiële afgeleiden van een concentratie over een te veranderen modelparameter; het model kent echter geen jacobiaan van de enthalpie; daarom is voor het bepalen van een enthalpie de volgende werkwijze gebruikt: de metingen in de dataset zijn in drie temperatuurcategorieën gedeeld; voor iedere categorie is afzonderlijk een Gibbsparameter bepaald; vervolgens is met behulp van de gangbare formulering voor temperatuurscorrectie op de Gibbs-energie voor iedere set van twee temperatuurcategorieën de enthalpie berekend:

$$DH = (c_2 - c_1) / ((f_2 - f_1) * RT) \text{ en } c_0 = c_1 - DH * f_1, \text{ waarin} \quad (O.1)$$

DH = de berekende dimensieloze enthalpie

RT0 = gasconstante * absolute temperatuur in Joule/mol

c0 = de optimale Gibbs-parameter bij standaardtemperatuur (25 °C)

c1 = de optimale Gibbs-parameter bij temperatuur 1

c2 = de optimale Gibbs-parameter bij temperatuur 2

f1 = temperatuursfactor $(T_0 - T_1) / (T_1 * RT_0)$

f2 = temperatuursfactor $(T_0 - T_2) / (T_2 * RT_0)$

Aangezien er drie categorieën zijn onderscheiden volgen op deze manier ook drie enthalpieën; als deze drie in dezelfde orde van grootte liggen dan betekent dat, dat het temperatuurseffect met één waarde voor de enthalpie is te modelleren; is dat daarentegen niet het geval, dan blijkt uit de dataset geen waarde voor de enthalpie afgeleid te kunnen worden; dit kan veroorzaakt worden door een inhomogeniteit in de dataset, die ertoe leidt dat twee onderscheidde categorieën niet alleen verschillen in temperatuur maar ook in een andere sturende variabele;

- het relatieve aandeel van OH⁻ in de verbinding XCEC; in de CHARON-database wordt adsorptie van zware metalen beschreven als de vastlegging van het metaalhydroxyde aan het uitwisselingscomplex; de verbinding XCEC bestaat uit de componenten CEC, OH⁻ en X²⁺, elk met een stoichiometrische coëfficiënt van 1; deze formulering bewerkstelligt een pH-effect in de adsorptie; bij een hogere pH bestaat er meer XOH⁺, en is er dus een hogere adsorptie;
- de stabiliteitsconstante van het mineraal Cr(OH)₃.

De SAWES-dataset is voorbewerkt en vervolgens ingevoerd in CHARON. In de voorbewerking zijn metingen verwijderd. De overige metingen zijn in de juiste dimensies omgerekend en in de juiste indeling weggeschreven in een bestand dat door CHARON gelezen kan worden.

De verwijdering van metingen behoeft enige toelichting. In het Belgische deel van de Schelde treedt, door de afbraak van organisch materiaal afkomstig van ongezuiverde lozingen, een deel van het jaar zuurstofloosheid op. Onder deze omstandigheden vormen zich sulfides, die precipiteren met - in volgorde van ontstaan - koper, cadmium, zink en ijzer. In aanwezigheid van de sulfide-mineralen is de metaalconcentratie in de waterfase onafhankelijk van de totaalconcentratie. Het is dus niet mogelijk om de particuliere concentratie teijken bij gegeven totaalconcentratie van het metaal. De monsters waarin sulfiden voorkomen zijn goed te herkennen; de schijnbare partiticoëfficiënten (Kd') van zware metalen die optreden in een sulfidisch milieu liggen, dankzij de grote stabiliteit van de sulfide-mineralen, aanzienlijk hoger dan in een adsorptiebepaald systeem. In Figuur O.1 zijn de schijnbare partiticoëfficiënten uitgezet tegen de saliniteit. Uit de Figuur blijkt dat in het oostelijk deel van het estuarium (lage saliniteit) hoge waarden van Kd' voorkomen voor koper en cadmium, zowel in de zomer als in de winter. Voor zink is de verhoging, vooral in de winter, minder evident en van dien aard dat zij ook verklaard kan worden in een adsorptiebepaald systeem. Deze waarneming is in overeenstemming met het feit dat in een reducerend systeem eerst koper-, dan cadmiumsulfide en vervolgens pas zinksulfide ontstaat.

De monsters met een hoge waarde van Kd', die mogelijk sulfiden bevatten, zijn uit de dataset verwijderd. Voor koper zijn de metingen verworpen met een Kd' hoger dan 55 m³/kg; voor cadmium is deze grens op een waarde van 100 m³/kg gesteld en voor zink op 105 m³/kg.

Resultaten

Resultaten van de autocalibratie worden in twee stappen gegeven. Eerst worden de aanpassingen van de systeemdefinitie beschreven. Daarna worden met de aangepaste systeemdefinitie berekende concentraties vergeleken met de metingen.

Aanpassing van de systeemdefinitie

De constanten uit de chemische systeemdefinitie die in de autocalibratie als uitgangspunt gebruikt zijn, zijn afkomstig uit de CHARON-database. Voor de beschouwde metalen blijkt, bij gebruik van deze constanten, de som van de verschillen tussen berekende en gemeten waarden niet minimaal te zijn. De wijzigingen die het programma voorstelt om een minimum in de som van het verschil te vinden, zijn de volgende:

- De stabiliteiten van de verbindingen waarin respectievelijk cadmium en zink zijn vastgelegd aan het adsorptiecomplex, zijn te laag. Dit is in de meetset terug te vinden in de relatief hoge waarden voor de partiticoëfficiënten, ook in het zoute deel van de Westerschelde en met name voor cadmium. De oorzaak van deze hoge waarden is onduidelijk. Zwolsman suggereert een hoger amorf ijzergehalte in de Westerschelde, waardoor het particulaire materiaal in de Westerschelde sterker metalen bindt. Bovendien zijn voor cadmium de gebruikte analysetechnieken nauwkeuriger dan in andere onderzoeken waarin natuurlijk materiaal is beschouwd; de detectielimiet voor opgelost zink was 0.01 ppb terwijl deze in veel andere datasets (bv. WAKWAL) op een waarde van 0.1 ppb ligt. De waarde voor de stabiliteit van geadsorbeerd koper ligt wel in het bereik van waarden uit de literatuur. Het particulaire materiaal in de Schelde lijkt cadmium en zink wel, en koper niet sterker te binden. De oorzaak hiervoor is te vinden in de keuze die is gedaan voor de stabiliteit van het organisch kopercomplex. Deze stabiliteit is namelijk niet uit de metingen af te leiden; de variatie van opgelost organisch koolstof (DOC) loopt volledig parallel met de variatie in pH.

Dat komt doordat in het Schelde-estuarium verlaging van de pH en verhoging van de DOC-concentratie beide veroorzaakt worden door BOD-afbraak. De pH-daling wordt daarnaast versterkt door nitrificatie die in hetzelfde deel van het estuarium optreedt; een hoge BOD gaat immers samen met een hoge ammonium-concentratie.

Er is voor gekozen om de verbindingen die de organische metaalcomplexen voorstellen uit de systeemdefinitie te schrappen; het aandeel van deze verbindingen is daardoor volledig ondergebracht in een gecorrigeerde (minder stabiele) evenwichtsconstante van geadsorbeerd koper.

Adsorptie van chroom blijkt bij een berekening met gebruik van de basiswaarden van de Gibbsparameters in geen van de monsters belangrijk te zijn; slechts maximaal een paar procent van al het opgeloste chroom is geadsorbeerd.

- In Tabel O.1 zijn de resultaten ondergebracht van de exercitie waarbij de enthalpieën van de verbindingen waarin cadmium, koper en zink voorkomen, bepaald zijn.

Tabel O.1: Resultaten bepaling enthalpie van de verbindingen waarin cadmium, koper en zink geadsorbeerd zijn; totaal aantal monsters geselecteerd op 'lage' schijnbare partiticoëfficiënt is in 3 temperatuurcategorieën gedeeld, gemiddelde temperatuur is bepaald; met autocalibratie is per categorie de optimale Gibbsparameter bepaald (cT); met vergelijking O.1 is de Gibbsparameter bij standaardtemperatuur met bijbehorende enthalpie bepaald.

	n	t (°C)	T (K)	f (-)	cT (-)	combinatie	DH (-)	c0 (-)
CD	12	4.15	277.3	1.27E-04	-35.3734	1&2	-6.32	-34.90
	8	13	286.15	7.08E-05	-35.1634	2&3	-8.24	-34.82
	10	19.5	292.65	3.17E-05	-34.9728	1&3	-7.10	-34.84
						gemidd:	-7.22	-34.85
CU	15	4.5	277.65	1.25E-04	-35.6838	1&2	-21.70	-34.08
	9	13	286.15	7.08E-05	-34.9915	2&3	-15.82	-34.33
	9	19.5	292.65	3.17E-05	-34.6255	1&3	-19.23	-34.26
						gemidd:	-18.92	-34.22
ZN	31	4.5	277.65	1.25E-04	-34.0929	1&2	-28.78	-31.97
	7	13.5	286.65	6.77E-05	-33.1225	2&3	18.00	-33.84
	6	20	293.15	2.88E-05	-33.5377	1&3	-9.78	-33.37
						gemidd:	-6.85	-33.06

Opvallend is dat voor koper, en vooral voor cadmium, drie enthalpieën worden berekend die in dezelfde orde van grootte liggen. Voor zink is dit niet het geval. Een duidelijke reden hiervoor kunnen wij op grond van het uitgevoerde onderzoek niet geven.

- Voor cadmium, koper en zink vindt het calibratieprogramma een betere beschrijving van de gemeten waarden als de stoichiometrische coëfficiënt van OH^- , en daarmee het pH-effect in adsorptie, kleiner is. Voor cadmium wordt zelfs een optimale overeenkomst tussen berekeningen en metingen gevonden als niet CdOH^- maar Cd^{2+} adsorbeert; met andere woorden: als er geen invloed van de pH op adsorptie is. In de literatuur wordt deze invloed echter zo vaak signaleerd, dat deze voorgestelde wijziging niet als toelaatbaar wordt beschouwd. Bovendien geeft een stoichiometrische coëfficiënt van 1 een veel beter resultaat voor de enkele monsters die genomen zijn ten tijde van een belangrijke primaire productie.
- De aanpassing van de Gibbs-parameter van het mineraal $\text{Cr}(\text{OH})_3$ is gebaseerd op slechts de 12 metingen van opgelost chroom uit de dataset van Zwolsman. De orde van grootte van de metingen is goed te reproduceren door aanpassing van de Gibbs-parameter van het mineraal; de aangepaste waarde (-92.24) ligt in dezelfde orde van grootte als de basiswaarde (-90.4). Omdat rond 98 % van de totale hoeveelheid chroom gebonden is in het mineraal zijn concentraties particulier chroom bij een breed bereik van de parameterwaarde te reproduceren.
Het aantal metingen is te beperkt om een enthalpie uit te berekenen.

Het is (voor cadmium) getest of de resultaten beïnvloed worden door de keus om opgelost cadmium te fitten in plaats van particulier cadmium, en om de som van de relatieve afwijkingen te minimaliseren in plaats van die van de absolute afwijkingen. Ongeveer dezelfde uitkomsten werden gevonden bij het fitten van particulier cadmium en ook bij het minimaliseren van de som van de absolute afwijkingen.

Vergelijking met metingen

In Figuur O.2 zijn voor de drie sulfidevormende metalen de berekende particulaire concentraties uitgezet tegen de gemeten waarden; de overeenstemming tussen berekende en gemeten waarden is acceptabel. Van de 12 metingen van chroom is geen figuur gemaakt; bij alle monsters is rond 95 % van het chroom particulier, waardoor het verband tussen gemeten en berekend particulier chroom vrijwel weergegeven wordt door een lijn.

Met behulp van de CHARON-systeemdefinitie berekende en gemeten waarden van de opgelost-metaalconcentraties worden met elkaar vergeleken voor de **hele** dataset, dus ook voor de monsters waarin de aanwezigheid van sulfides verondersteld wordt (Fig O.3 t/m O.5). Het dient te worden benadrukt dat het hier niet gaat om een presentatie van resultaten van het waterkwaliteitsmodel. De figuren dienen louter en alleen om inzicht te geven in het functioneren van het evenwichtssysteem in het model. In de figuren is veel informatie ondergebracht. Alhoewel het bestuderen ervan tijd vergt van de lezer is ervoor gekozen om de lezer deze informatie niet te onthouden.

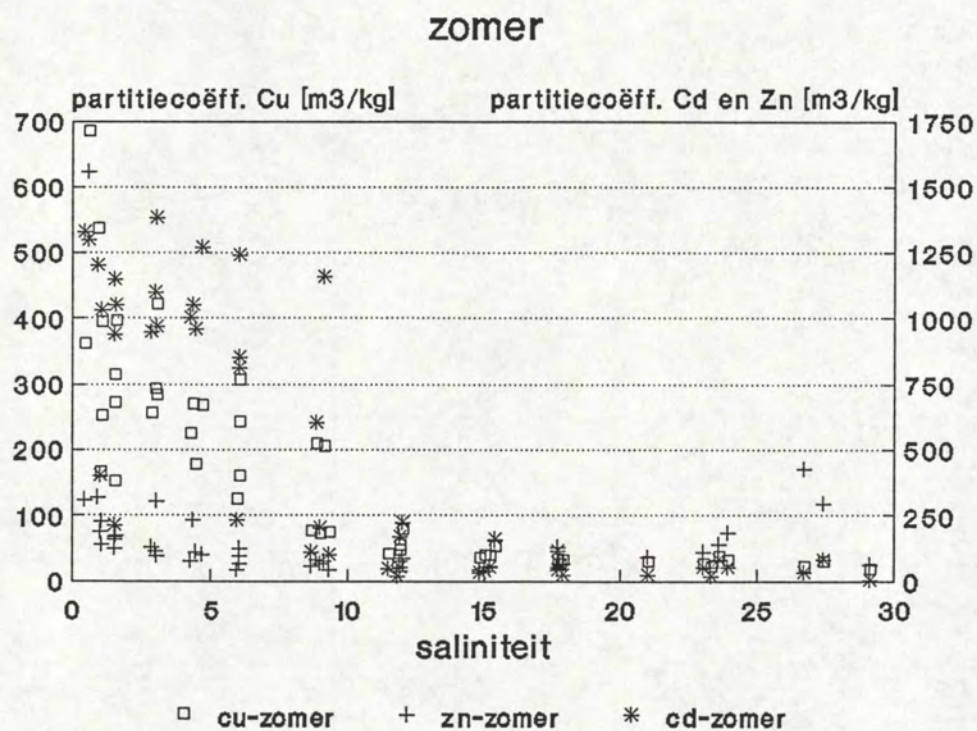
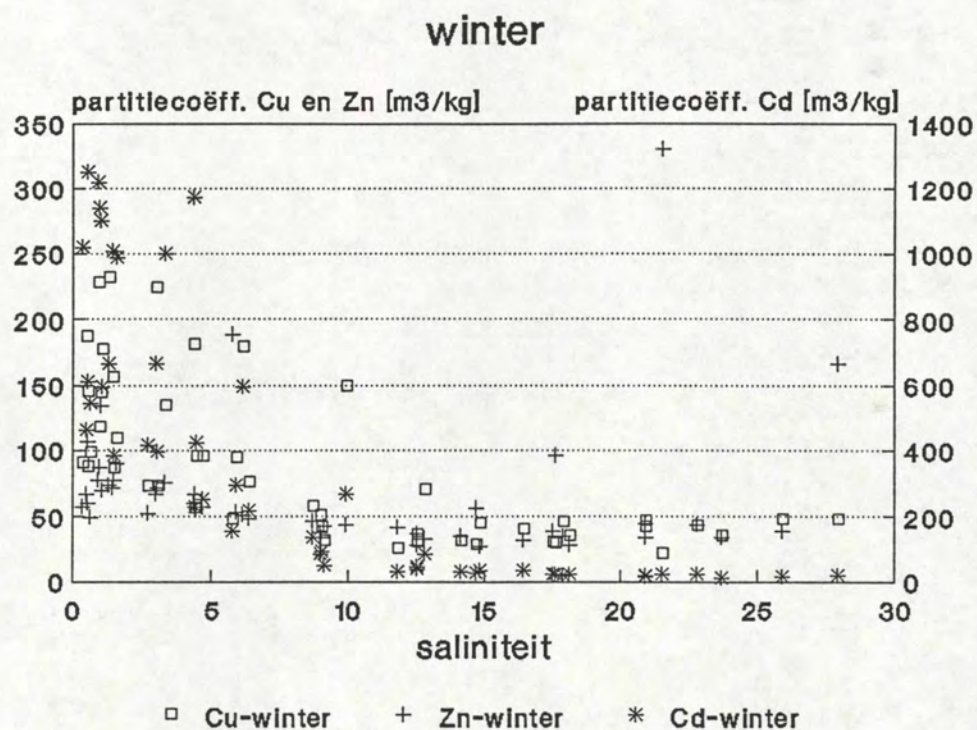
Figuur O.3 heeft betrekking op cadmium. Op de x-as staat het monsternummer uit de dataset. De 97 monsters zijn afkomstig van 8 vaartochten. Het weeknummer van de dag waarop een vaartocht is uitgevoerd is aangegeven met kruisjes. Binnen ieder vaartocht staan de monsters geordend van zoet naar zout. Al met al staan 8 profielen langs het estuarium op de x-as op chronologische volgorde. Behalve berekende en gemeten metaalconcentraties zijn in de figuur zuurstofconcentraties weergegeven (geschaald weergegeven op de linker y-as), waaraan te zien is bij welke zuurstofconcentratie opgeloste metalen juist berekend worden door het evenwichtssysteem. Daarnaast is de gemeten chlorofylconcentratie weergegeven (rechter y-as) omdat deze samenhangt met de metaalconcentratie; bij een algenbloei gaat de pH omhoog, waardoor de opgelost-metaalconcentratie daalt. Voor zink en koper zijn alleen metaalconcentraties weergegeven (Fig. O.4 en O.5). In de figuren is het volgende te zien:

- Zoals verwacht gaat een berekening met alleen het evenwichtssysteem in het sulfidische deel van het estuarium niet goed⁴. In het niet-sulfidische deel worden opgeloste gehalten goed gereproduceerd; zowel de orde van grootte als trends van gemeten opgeloste concentraties worden berekend.
- In de zomertochten beginnen de berekeningen van de opgeloste concentraties parallel te lopen direct als zuurstof aanwezig is. Deze waarneming komt overeen met het metaalgedrag zoals dat aan de hand van de metingen is beschreven in §5.7.1.
- De lage concentraties van zink en cadmium tijdens actieve algenbloei in het brakke deel van het estuarium (vaartocht 3 en 4) worden in de berekeningen goed gereproduceerd. Verlaging van de concentraties is in het model dan geheel te verklaren door een verhoogde adsorptie bij een stijging van de pH.

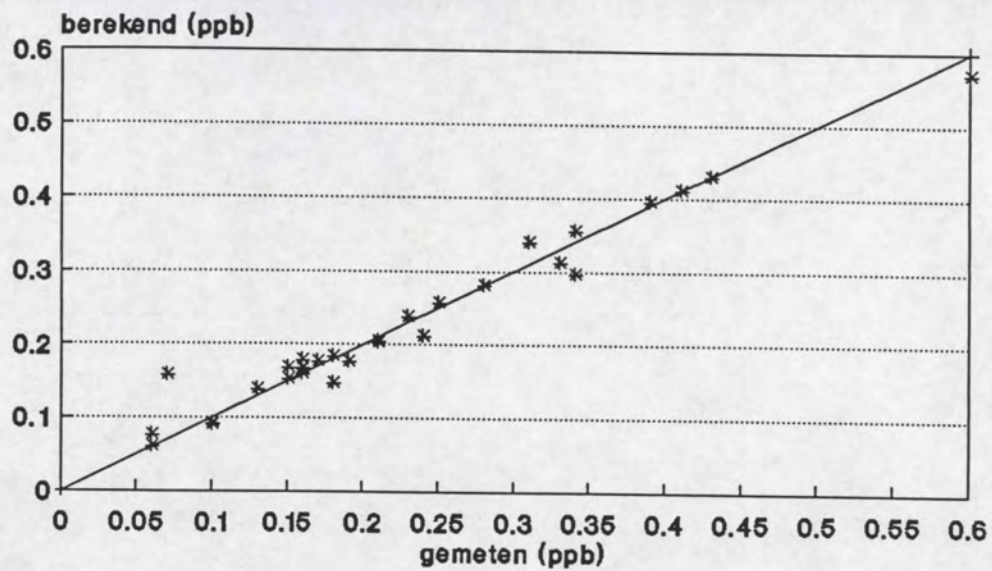
⁴ Voor cadmium gaat het bij Rupelmonde nog goed omdat vastlegging van cadmium in zoet water volgens evenwicht zo sterk is dat lage gemeten concentraties berekend worden.

- Tijdens de laatste vaartocht zijn de omstandigheden vergelijkbaar aan wat verwacht kan worden onder omstandigheden waarin de Belgische lozingen zijn gereduceerd; in het hele estuarium is de zuurstofconcentratie minimaal 4 mg/l. Mogelijk komen de stabiele kopersulfides nog voor; opgelost-koperconcentraties worden voor een deel overschat. Concentraties van opgelost zink en cadmium worden daarentegen goed gereproduceerd.

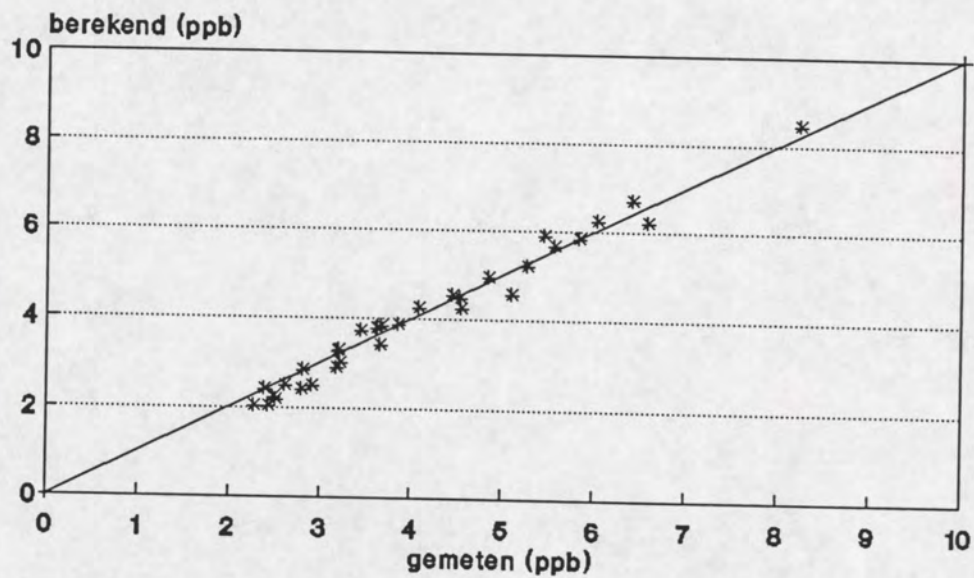
In Figuur O.6 is tenslotte nog een vergelijking gemaakt tussen berekende en gemeten opgelost-chroomconcentraties. De orde van grootte van de berekende waarden lijkt redelijk. Er zijn echter te weinig metingen van opgelost chroom om goed onderbouwde uitspraken te doen over de kwaliteit van de gebruikte modelformulering.



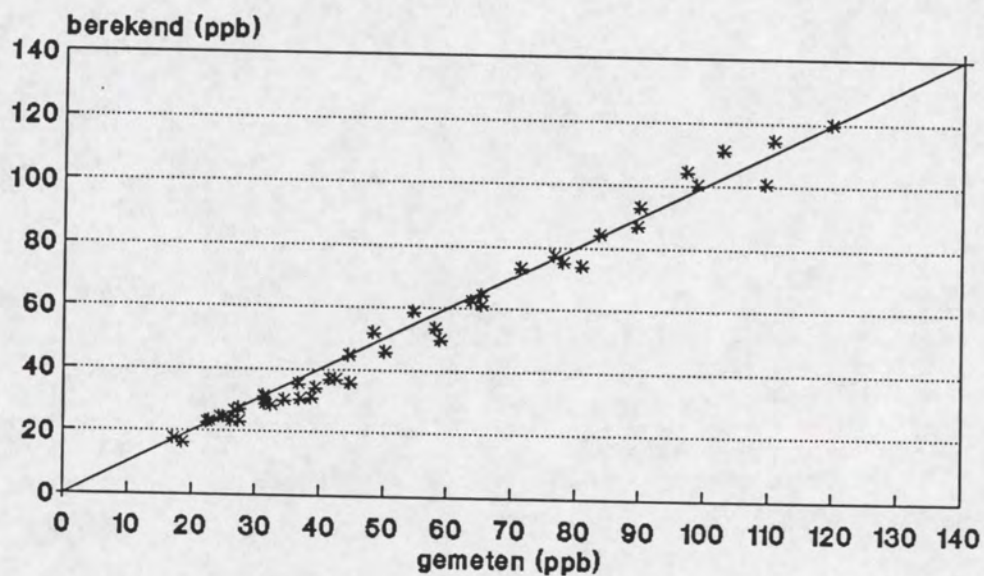
Figuur O.1 Schijnbare partitielefficiënten van cadmium, koper en zink afgeleid uit de 8 vaartochten op het Schelde-estuarium: wintertochten (week 7, 14, 49 en 7) boven, zomertochten (week 19, 27, 33 en 47) onder.



* particulier cadmium



* particulier koper

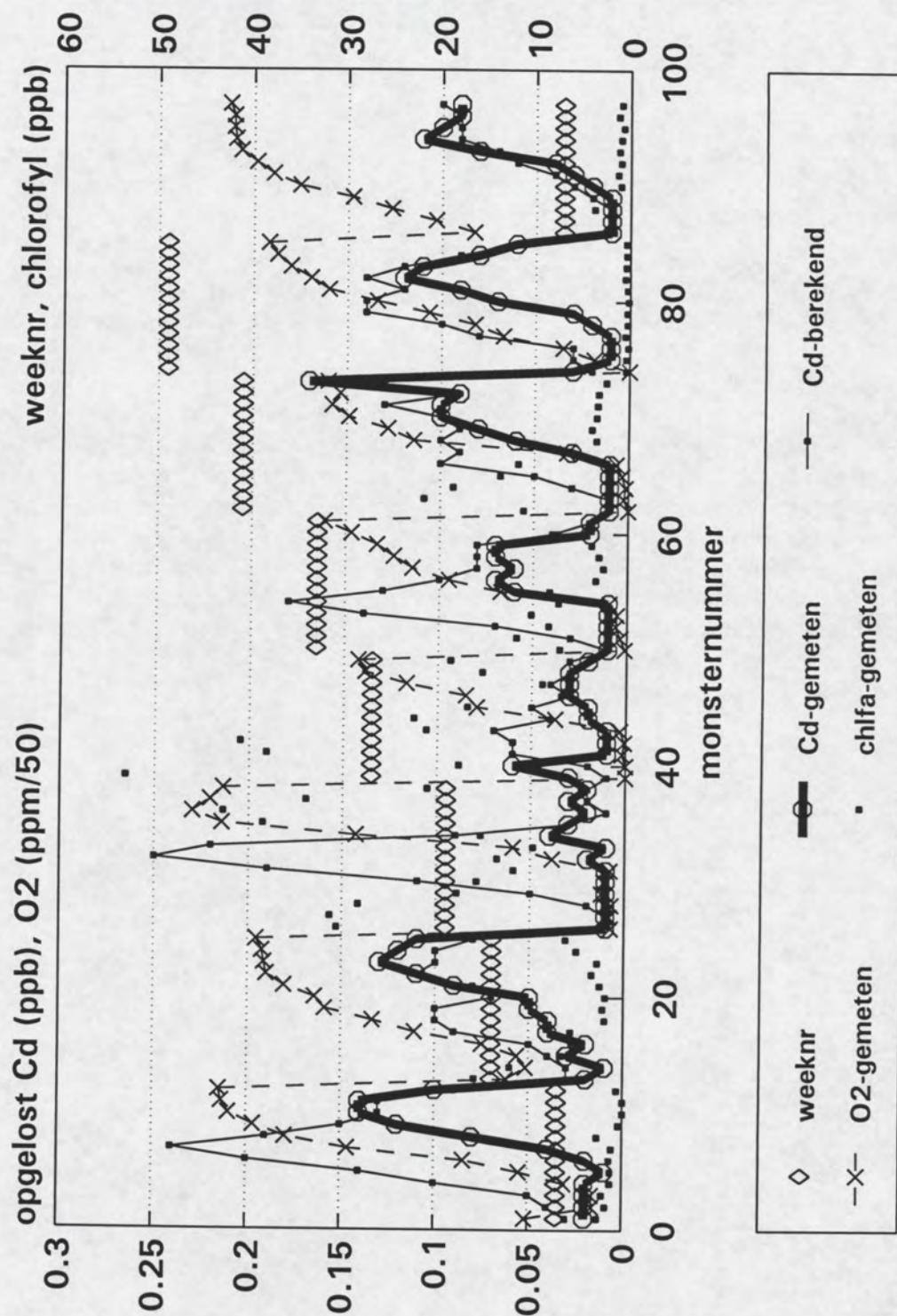


* particulier zink

Figuur O.2 Vergelijking van gemeten met berekende particuliere concentraties van achtereenvolgens cadmium, koper en zink.

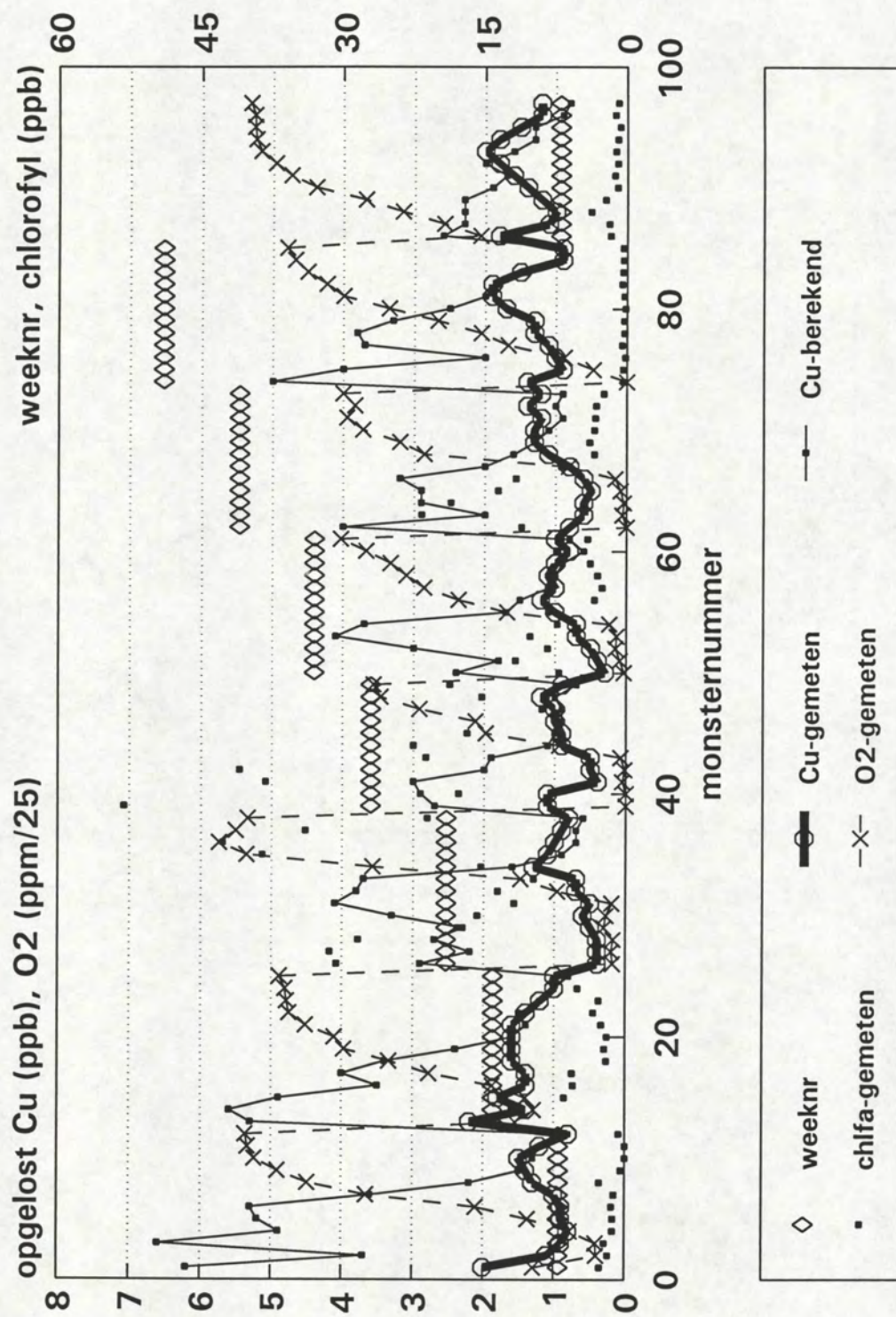
Figuur O.3 t/m O.5:

Gemeten en berekende opgeloste metaalconcentraties (Cd, Cu, Zn) voor de 97 monsters van de SAWES-vaartochten, tezamen met gemeten waarden van variabelen die van invloed zijn op het verloop van de metaalconcentraties: zuurstof en chlorofyl. Op de X-as is het monsternummer weergegeven; achter elkaar staan telkens de monsters van één vaartocht van Rupelmonde naar Vlissingen (van zoet naar zout); deze monsters hebben alle hetzelfde weeknummer. Op de X-as is dus ook het verloop met de seizoenen uitgezet: De eerste vaartocht vond plaats in februari 1987 (week 7), na een voorjaarstocht volgen 4 tochten met hogere watertemperaturen. Tenslotte volgen een najaarstocht en een wintertocht (februari 1988, wederom week 7).



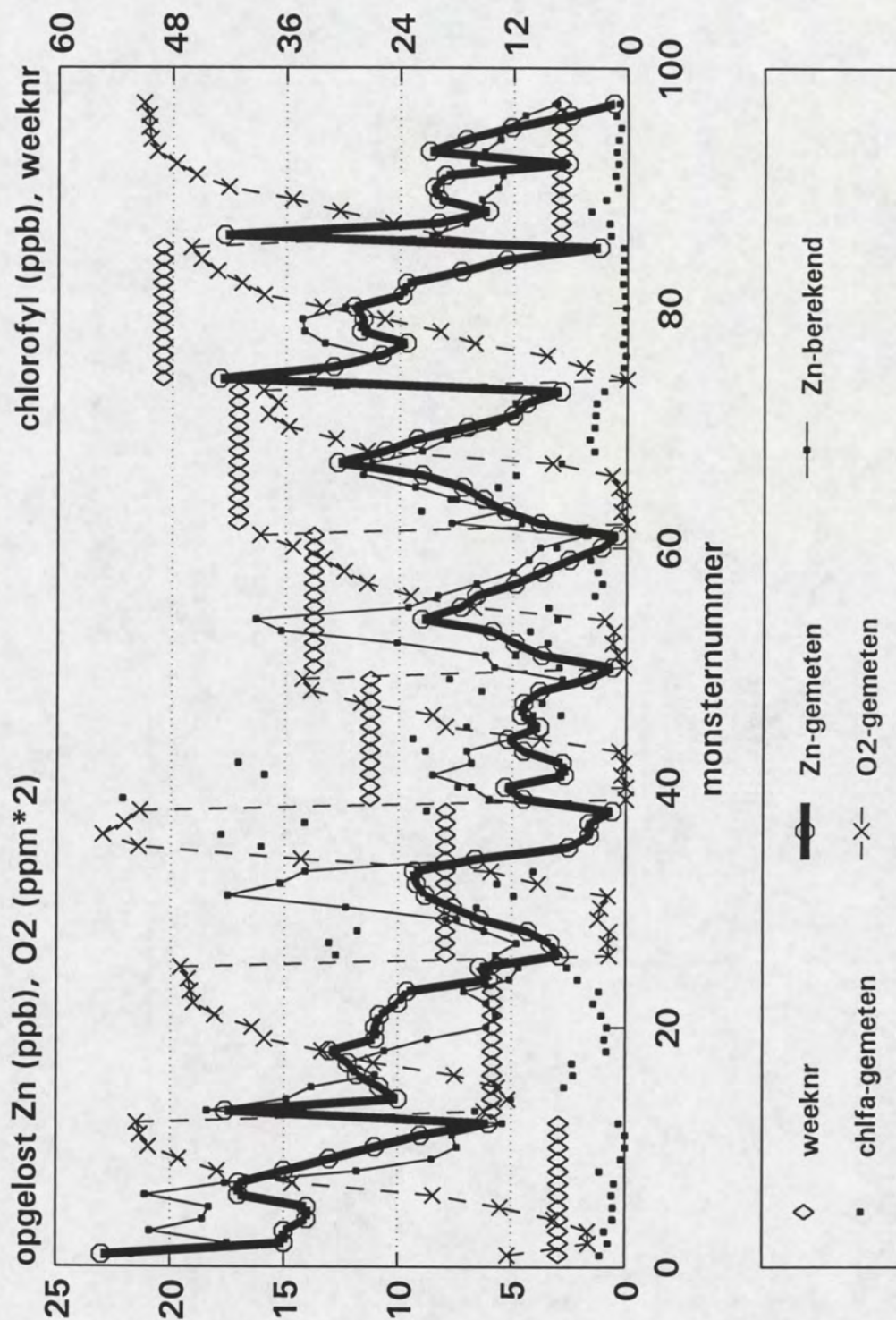
metingen: Sawes, berekeningen: CHARON

Figuur 0.3



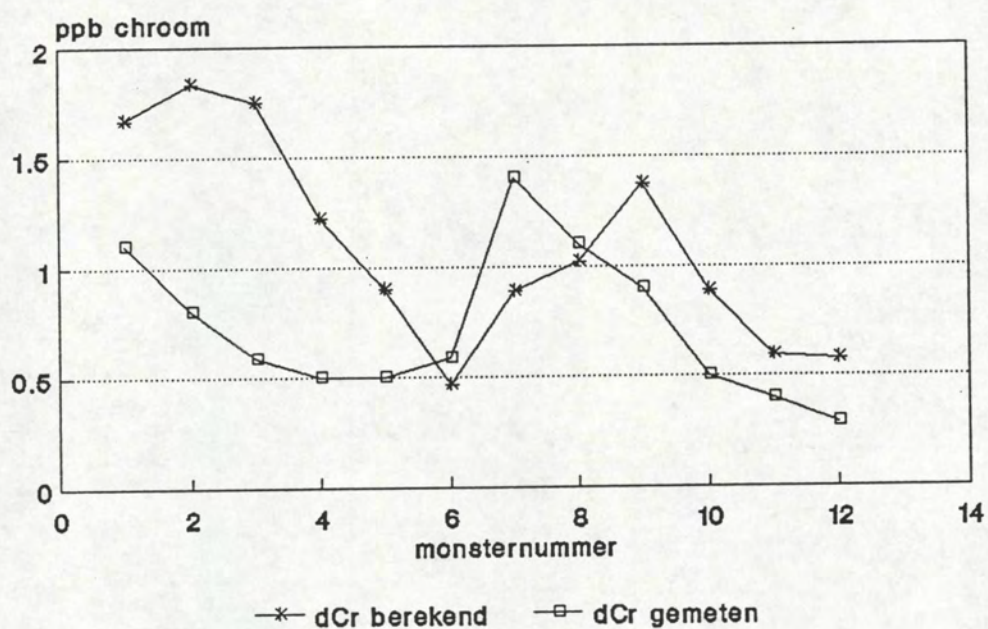
metingen: Sawes, berekeningen: CHARON

Figuur 0.4



metingen: Sawes, berekeningen: CHARON

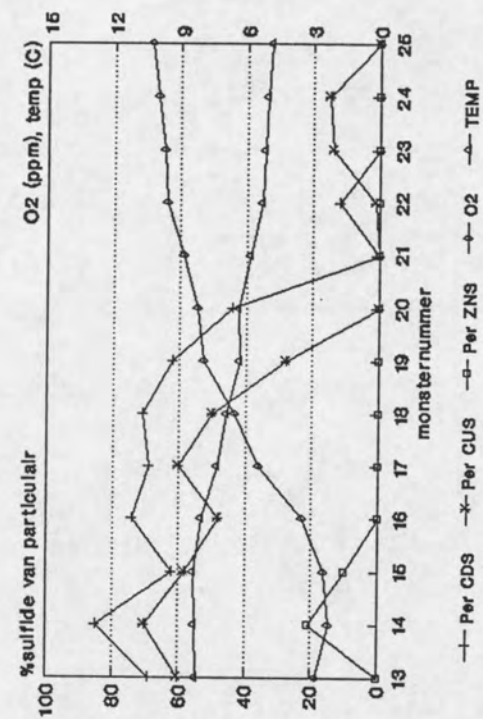
Figuur 0.5



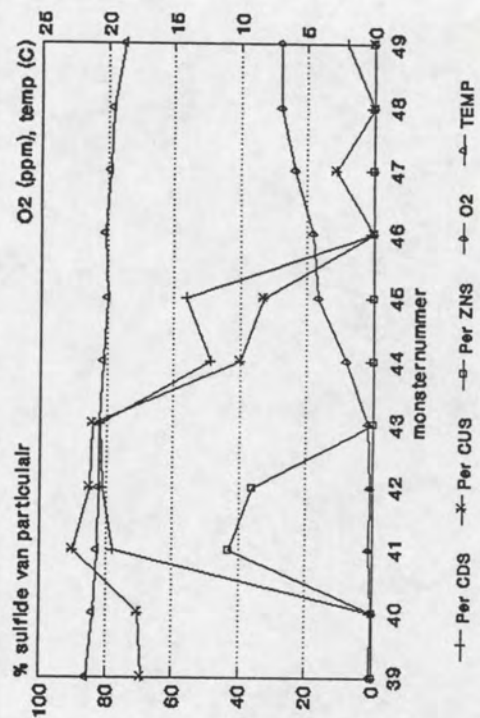
Figuur O.6 Gemeten en berekende opgeloste chroomconcentraties voor de 12 monsters van de SAWES-vaartochten.

Bijlage P

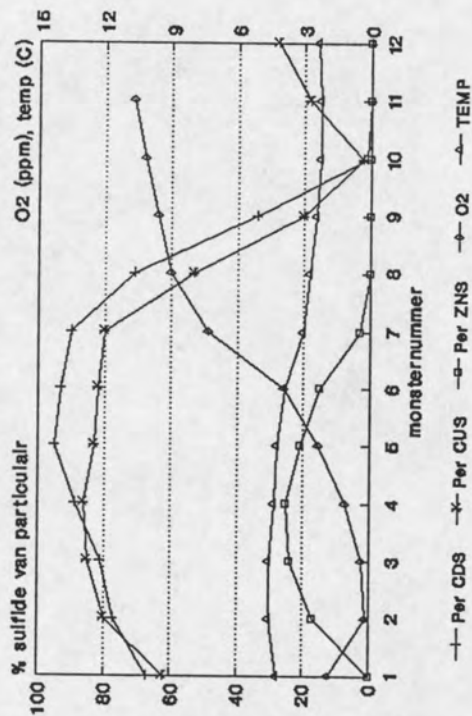
**Figuren m.b.t. calibratie afbraak
metaalsulfiden**



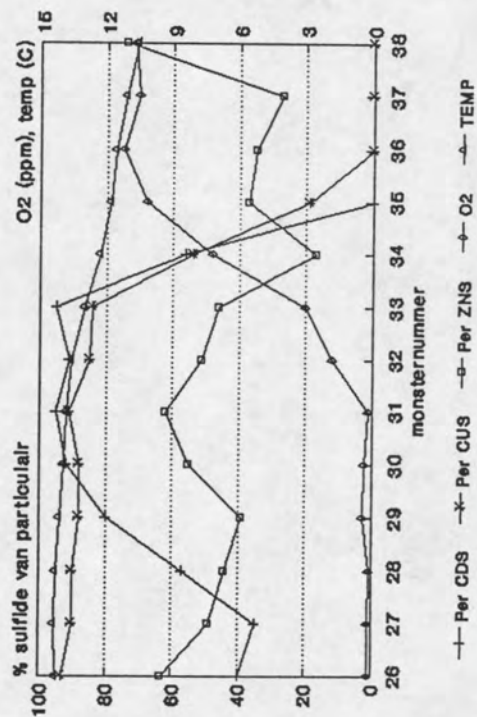
tocht 2, dag 91



tocht 4, dag 188



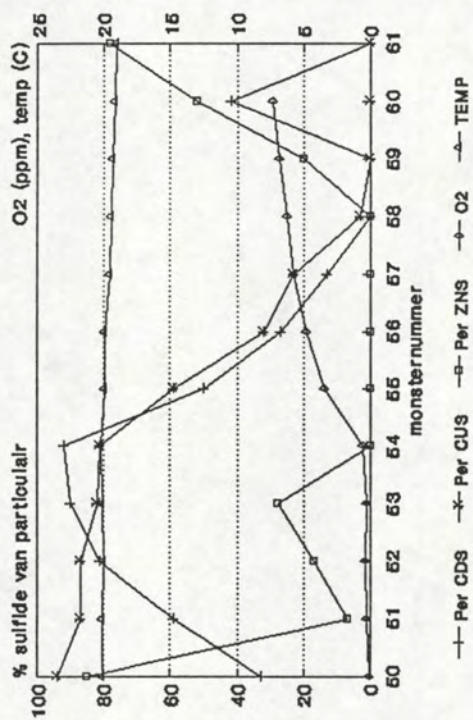
tocht 1, dag 49



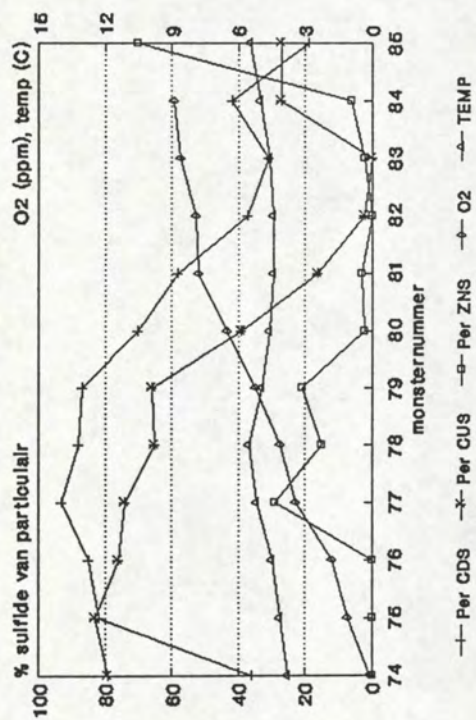
tocht 3, dag 133

Figuur P.1-P.4

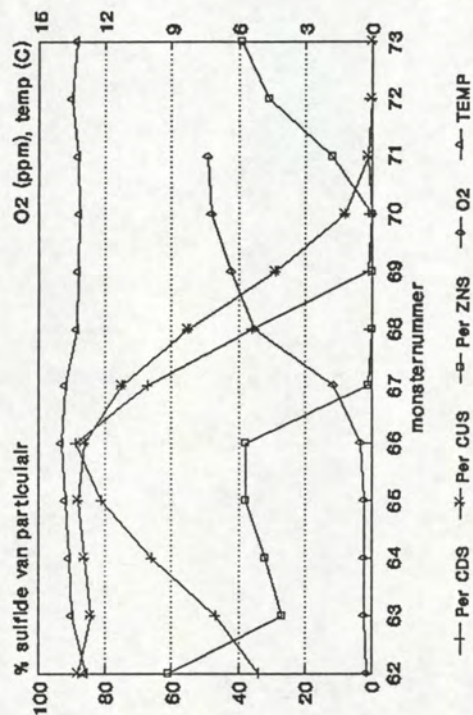
Verband tussen temperatuur, zuurstof en berekend percentage sulfides met de saliniteit voor de acht SAWES-vaartochten.



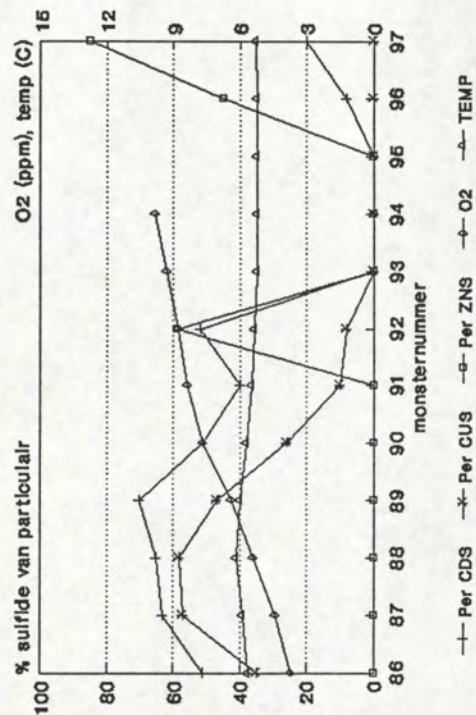
tocht 5, dag 237



tocht 7, dag 349



tocht 6, dag 287



tocht 8, dag 48

Figuur P.5-P.8

Verband tussen temperatuur, zuurstof en berekend percentage sulfides met de saliniteit voor de acht SAWES-vaartochten.

Bijlage Q Slibbalansen

Q.1 Slibbalans volgens van Maldegem

Bron: van Maldegem, 1991.

Deze slibbalans wordt gebruikt voor de jaren tot en met 1990.

Tabel Q.1: Slibbalans volgens van Maldegem

Grensvlak tussen segmenten:	Transport fluviatiel slib (1000 ton/jaar)	Transport marien slib (1000 ton/jaar)
-1 en 1	321	0
1 en 2	360	0
2 en 3	381	0
3 en 4	364	-4
4 en 5	353	-19
5 en 6	365	-16
6 en 7	333	-24
7 en 8	225	-64
8 en 9	131	-101
9 en 10	158	-80
10 en 11	153	-86
11 en 12	86	-175
12 en 13	83	-178
13 en 14	138	-69
14 en 15/16	136	-79

Noten:

1. Positieve getallen geven *stroomafwaartse* transporten aan, negatieve getallen *stroomopwaartse* transporten.
2. De balansen per kwartaal worden uit de jaarbalans afgeleid door te schalen met respectievelijk 1.6, 0.7, 0.5 en 1.2.

Q.2 Slibbalans volgens Verreeke

Bron: Verreeke, 1994.

Deze slibbalans wordt gebruikt voor de jaren na 1990.

Tabel Q.2: Slibbalans volgens Verreeke

Grensvlak tussen segmenten:	Transport fluviatiel slib (1000 ton/jaar)	Transport marien slib (1000 ton/jaar)
-1 en 1	350	0
1 en 2	358	0
2 en 3	366	0
3 en 4	298	-25
4 en 5	238	-56
5 en 6	121	-129
6 en 7	99	-150
7 en 8	78	-164
8 en 9	21	-229
9 en 10	19	-232
10 en 11	6	-252
11 en 12	-31	-327
12 en 13	-23	-304
13 en 14	52	-139
14 en 15/16	22	-297

Noten:

1. Positieve getallen geven *stroomafwaartse* transporten aan, negatieve getallen *stroomopwaartse* transporten.
2. De balansen per kwartaal worden uit de jaarbalans afgeleid door te schalen met respectievelijk 1.6, 0.7, 0.5 en 1.2.

Q.3 Vergelijking tussen beide balansen

Figuur Q.1 geeft de slibtransporten uit Tabel Q.1 en Q.2 grafisch weer, volgens van Maldegem en volgens Verreeke, Figuur Q.1a voor het fluviatiele slib en Figuur Q.1b voor het mariene slib. Merk op dat stroomopwaartse transporten als een negatief getal zijn uitgezet.

Figuur Q.2 laat de slibputten per segment zien, berekend als de "eerste afgeleide" van de slibtransporten. Figuur Q.2a bevat de putten van fluviatiel slib, Figuur Q.2b de putten van marien slib.

Uit een vergelijking van de slibbalansen volgens Verreeke en van Maldegem valt op:

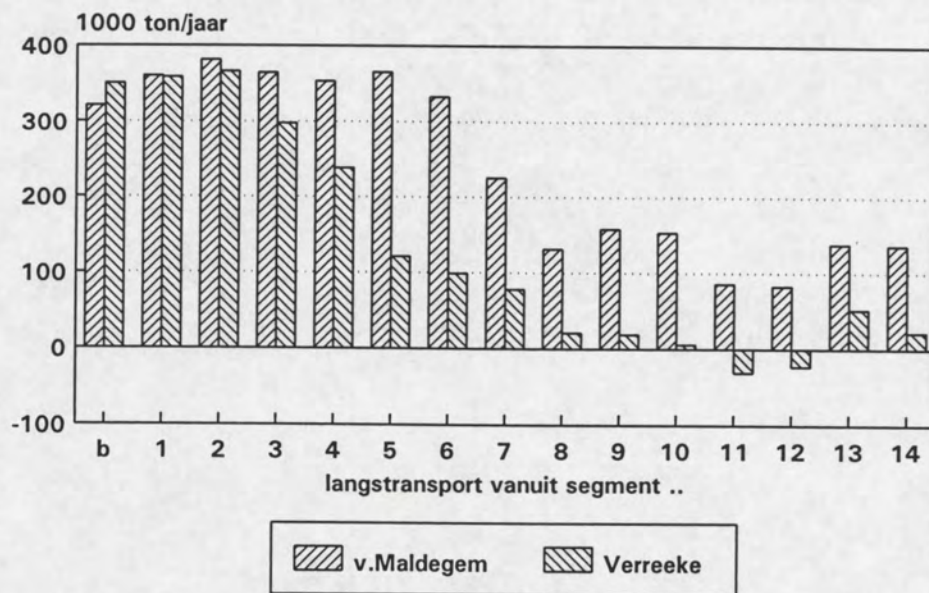
voor fluviatiel slib:

- de import vanuit de Schelde is ongeveer gelijk bij van Maldegem en Verreeke;
- de export naar zee is hoger bij van Maldegem;
- de totale verdwijning is derhalve hoger bij Verreeke;
- de verdwijning is bij Verreeke geconcentreerd in de segmenten 3, 4 en 5 (baggerwerken in de Antwerpse havens) en bij van Maldegem in de segmenten 7, 8 en 11 (slikken en schorren in het Nederlandse deel van het estuarium);

voor marien slib:

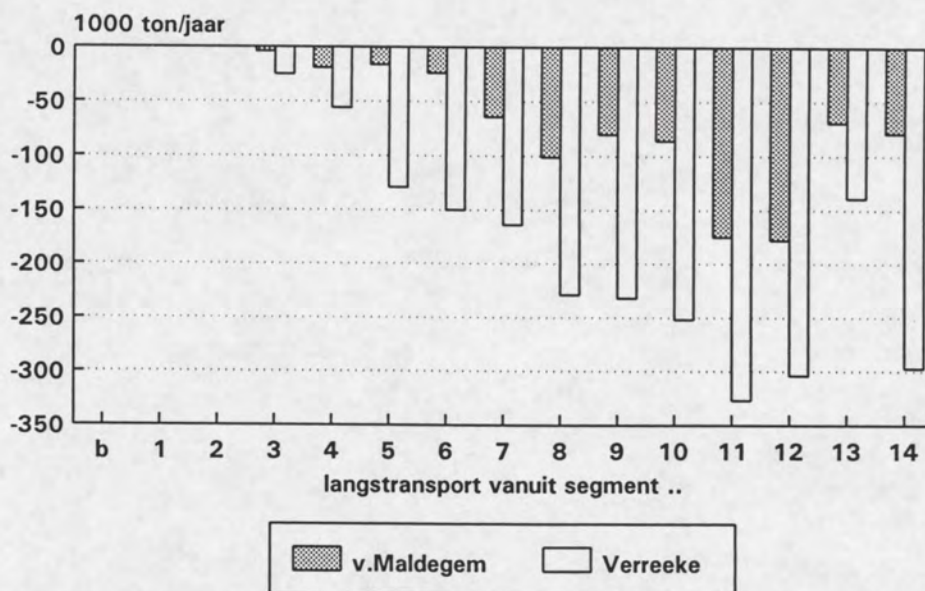
- de import vanuit zee is veel groter bij Verreeke;
- dit verschil wordt voor een belangrijk deel gecompenseerd door een veel grotere verdwijning in segment 14;
- de verdeling van de verdwijning laat een soortgelijk verschil zien als bij fluviatiel slib.

Netto langstransport fluviatiel slib



Figuur Q.1a

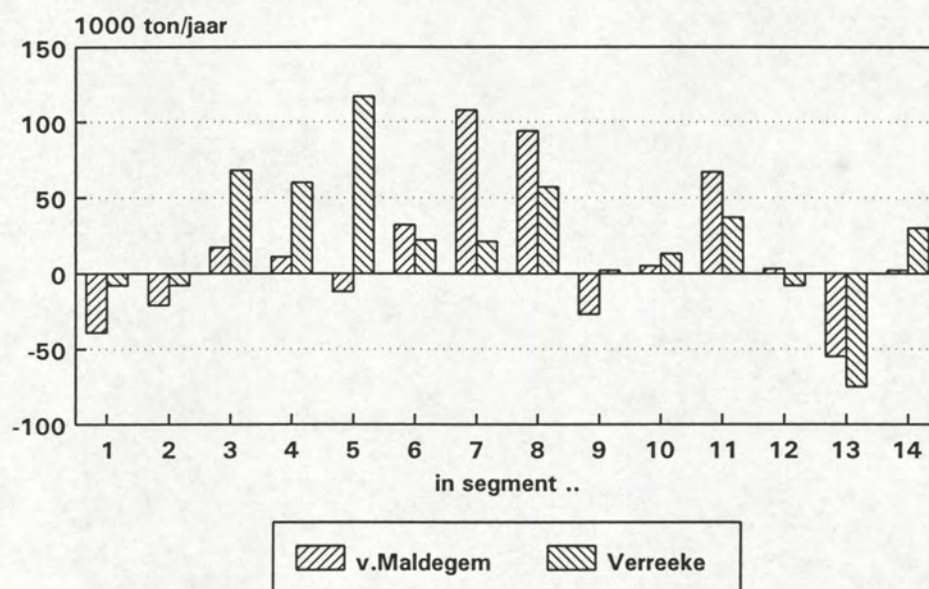
Netto langstransport marien slib



Figuur Q.1b

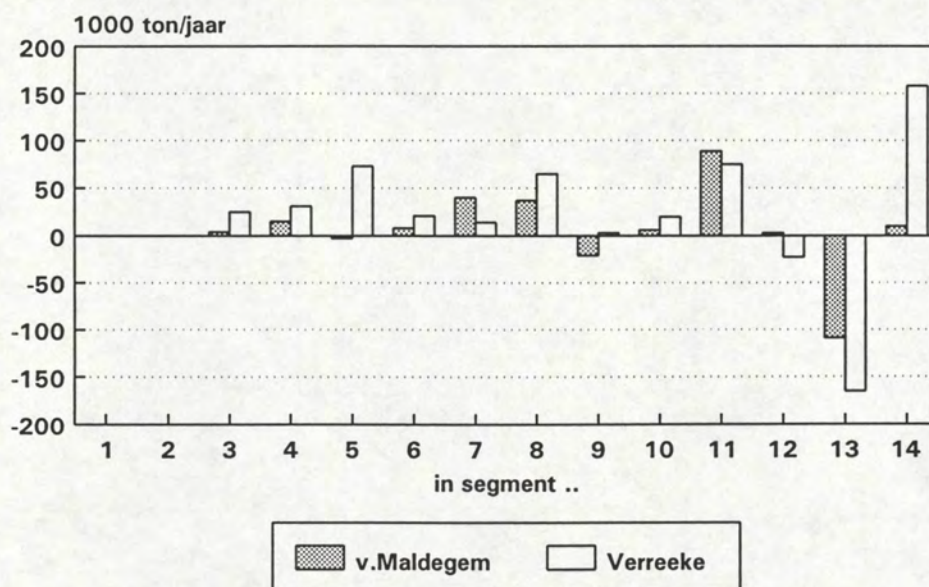
Figuur Q.1 Netto langstransporten van fluviatiel slib (a) en marien slib (b) volgens van Maldegem en Verreeke.

Netto verdwijning van fluviatiel slib



Figuur Q.2a

Netto verdwijning van marien slib



Figuur Q.2b

Figuur Q.2 Putten van fluviatiel slib (a) en marien slib (b) volgens de slibbalansen van van Maldegem en Verreeke.

Bijlage R Zware metalen in de kuststrook

R.1 Presentatie en analyse van de gegevens

Meetgegevens zijn beschikbaar ten aanzien van de gehalten aan zware metalen in de bodem. De metingen zijn uitgevoerd in 1991 en 1992 (elk jaar eenmaal). Voor zover de monsterpunten binnen het gemodelleerde gebied lagen en betrekking hadden op de gemodelleerde stoffen zijn deze nader geanalyseerd. Voor de ligging van de monsterpunten binnen de modelvakken wordt verwezen naar Figuur E.1.

De monsterpunten 115 en 120 zijn samengenomen. Deze betreffen de kust van modelsegment 18. In de segmenten 17 en 21 liggen geen monsterpunten. Van de betreffende meetgegevens zijn de gemiddelden en standaard afwijkingen bepaald, deze staan gegeven in Figuur R.1 en in Tabel R.1. De resultaten in de fractie $< 2000\mu$ zijn hier gepresenteerd.

Tabel R.1: Presentatie meetgegevens zware metalen in de waterbodem

station	jaar	Cd	Cu	Zn	Cr
115	92	0,140	4,300	54,200	16,100
115	91	0,070	5,800	20,900	18,400
120	91	0,110	3,300	23,000	21,700
aver		0,107	4,467	32,700	18,733
std		0,029	1,027	15,227	2,298
aver + std		0,135	5,494	47,927	21,032
aver - std		0,078	3,439	17,473	16,435
230	92	0,100	3,000	46,400	12,500
230	91	0,130	4,000	34,200	24,100
aver		0,115	3,500	40,300	18,300
std		0,015	0,500	6,100	5,800
aver + std		0,130	4,000	46,400	24,100
aver - std		0,100	3,000	34,200	12,500
250	92	0,090	4,000	50,000	12,000
250	91	0,050	1,400	19,000	15,100
aver		0,070	2,700	34,500	13,550
std		0,020	1,300	15,500	1,550
aver + std		0,090	4,000	50,000	15,100
aver - std		0,050	1,400	19,000	12,000
315	92	0,060	2,000	32,400	7,200
315	91	0,020	1,600	10,900	9,700
aver		0,040	1,800	21,650	8,450
std		0,020	0,200	10,750	1,250

station	jaar	Cd	Cu	Zn	Cr
aver+std		0,060	2,000	32,400	9,700
aver-std		0,020	1,600	10,900	7,200
330	92	0,080	3,200	41,400	7,900
330	91	0,030	1,800	26,700	15,900
aver		0,055	2,500	34,050	11,900
std		0,025	0,700	7,350	4,000
aver+std		0,080	3,200	41,400	15,900
aver-std		0,030	1,800	26,700	7,900
700	92	0,330	12,000	118,000	68,600
700	91	0,460	11,200	106,000	62,000
aver		0,395	11,600	112,000	65,300
std		0,065	0,400	6,000	3,300
aver+std		0,460	12,000	118,000	68,600
aver-std		0,330	11,200	106,000	62,000
710	92	0,090	3,200	32,400	12,400
710	91	0,030	0,800	12,600	18,900
aver		0,060	2,000	22,500	15,650
std		0,030	1,200	9,900	3,250
aver+std		0,090	3,200	32,400	18,900
aver-std		0,030	0,800	12,600	12,400
s01	92	0,370	8,000	81,800	45,300
s01	91	0,190	6,100	38,000	7,100
s01	91	0,050	1,200	19,400	29,200
aver		0,120	3,650	28,700	18,150
std		0,070	2,450	9,300	11,050
aver+std		0,190	6,100	38,000	29,200
aver-std		0,050	1,200	19,400	7,100

In Figuur R.2 staan de gehalten in de segmenten 14, 16 en 19 alsmede de verhoudingen van gehalten tussen die segmenten uitgezet. Segment 14 kan worden beschouwd als de lozingsbron van de Westerschelde voor de kuststrook, segment 19 als randvoorwaarde voor het (schone) zeewater wat de kuststrook binnen komt, en segment 16 als de mengbak tussen beiden. Segment 14 heeft zware metaal gehalten die een factor 2 (zink) tot 3 (cadmium) hoger zijn dan die van segment 16. Segment 19 blijkt gehalten te hebben die een factor 5 (zink) tot 10 (cadmium) lager zijn dan die van segment 16. De Westerschelde lijkt dus relatief veel cadmium, en relatief minder zink te leveren aan de kuststrook.

R.2 Afleiding van randconcentraties bij Duinkerken

Omdat segment 19 in het geheel niet door lozingen wordt beïnvloed, zijn de gehalten in dit segment (monsterpunt 315) gehanteerd als randvoorwaarde vanuit de Z-W stroming naar de kuststrook (zie ook bijlage E). De monsterpunten 115 en 120, in het kustgebied van segment 18, vertonen een duidelijke verhoging ten opzichte van segment 19. Segment 20 vertoont licht verhoogde gehalten ten opzichte van segment 19, door beïnvloeding vanuit segment 17.

Uit de gehalten van de bodem van monsterpunt 315 (in de fractie $< 63\mu$) zijn tevens de gehalten in de waterfase afgeleid. Hiervoor waren geen metingen ter beschikking. Hiervoor zijn de bij zout water behorende verdelingscoëfficiënten zoals met het model worden berekend gehanteerd. Vervolgens kunnen dan de genormaliseerde (op basis van zwevend stof gehalte van 100 g/m^3) totaalgehalten worden berekend. De uitgangspunten en berekeningsresultaten staan vermeld in Tabel R.2.

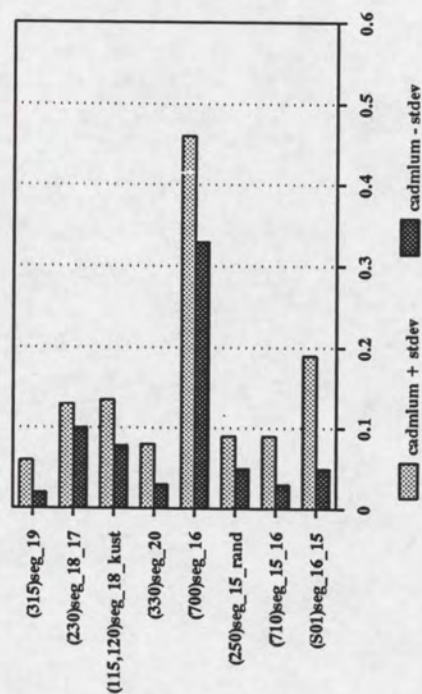
Tabel R.2: Gehaltes waterfase segment 19

metaal	Kd(m ³ /kg)	C _{vast} (mg/kg) ¹	C _{opg} (mg/m ³)	C _{tot.} (mg/m ³)
cadmium	12	.34	.0283	.062
koper	26	20	.769	2.8
zink	34	170	5.0	22
chroom	.03	92	3067 ²	3076 ²

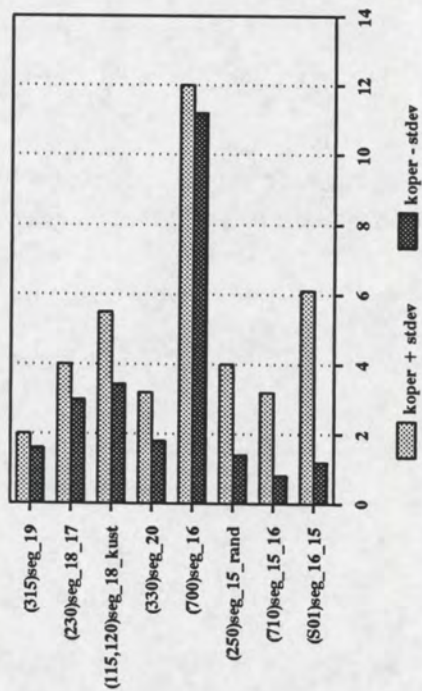
¹ In de fractie $< 63\mu$!

² Bij aanwezigheid van $\text{Cr}(\text{OH})_3$ kan deze berekening niet gemaakt worden omdat dan de vaste fase niet in lineair evenwicht is met de vloeistoffase.

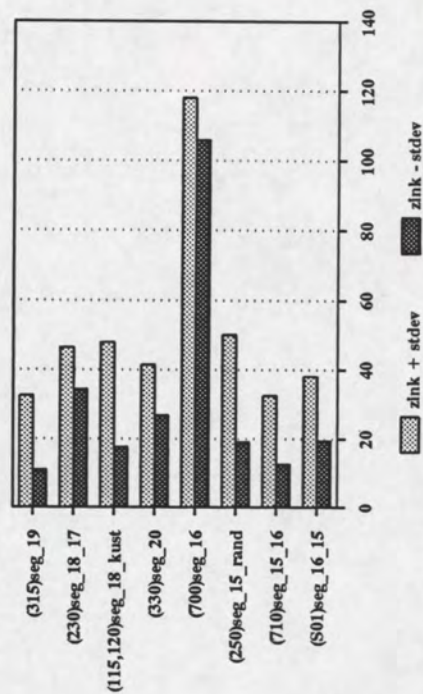
Gehaltes in bodem (mg/kg) Cadmium



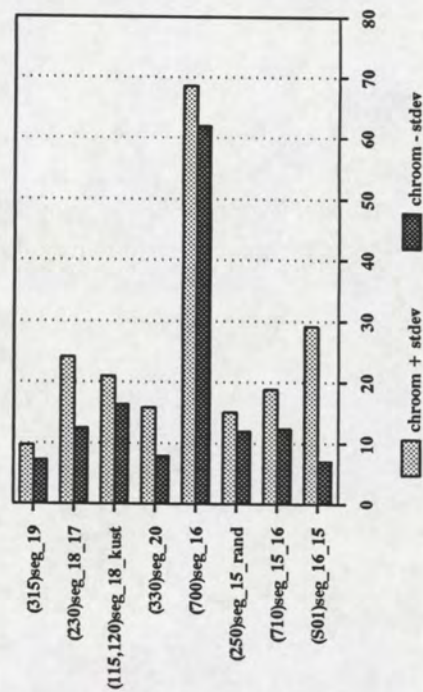
Gehaltes in bodem (mg/kg) Koper



Gehaltes in bodem (mg/kg) Zink

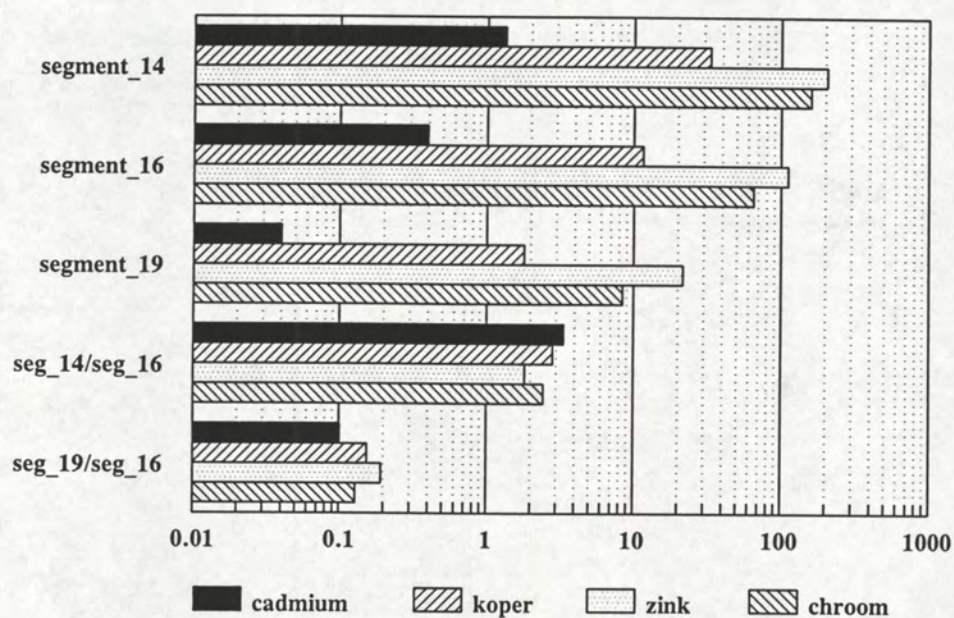


Gehaltes in bodem (mg/kg) Chroom



Figuur R.1 Gemeten gehalten aan zware metalen in de waterbodern in 1991 en 1992.

Gehaltes in bodem(mg/kg) + verhoudingen



Figuur R.2 Gemeten gehalten aan zware metalen in de waterbodem van segmenten 14, 16 en 19 en de onderlinge verhouding van de gemeten gehalten.

addresses

delft hydraulics

consultancy & research
hydraulic engineering
transport and infrastructure
coastal zone development
water resources development
ecology
industrial technology

location Delft

Rotterdamseweg 185

p.o. box 177

2600 MH Delft

The Netherlands

telephone +31 15 2569353

telefax +31 15 2619674

telex 38176 hydel-nl

e-mail info@wldelft.nl

location 'De Voorst'

Voorsterweg 28, Marknesse

p.o. box 152

8300 AD Emmeloord

The Netherlands

telephone +31 527 242922

telefax +31 527 243573

telex 42290 hyvo-nl

e-mail info@wldelft.nl

