

Rijkswaterstaat
Dienst Getijdewateren

UPTiMUM

een dynamisch model voor de opname van
zware metalen door *Mytilus Edulis*

T0252
januari 1989

rapportage van modelontwikkeling,
calibratie en validatie



waterloopkundig laboratorium | WL

T0252

UPTiMUM

T0252
januari 1989

een dynamisch model voor de opname van
zware metalen door *Mytilus Edulis*

rapportage van modelontwikkeling,
calibratie en validatie

R.van Haren, (DGW) M.B.de Vries (WL),

- UPTiMUM -

EEN DYNAMISCH MODEL VOOR DE OPNAME VAN
ZWARE METALEN DOOR MYTILUS EDULIS

rapportage van modelontwikkeling,
calibratie en validatie

R. van Haren
M.B. de Vries

Waterloopkundig Laboratorium
Rijkswaterstaat Dienst Getijdewateren

januari 1989

INHOUD:

1.0	Samenvatting	1
2.0	INLEIDING	2
3.0	Akkumulatie zware metalen	4
3.1	Inleiding	4
3.2	Opname processen	4
3.3	Accumulatie	6
3.4	Afgifte	8
4.0	PROCESBESCHRIJVING	9
4.1	Globale procesbeschrijving	9
4.2	Groei, ventilatie volume en metabolisme	10
4.3	Opname zware metalen	14
4.4	Afgifte zware metalen	17
4.5	Groeiverdunning	18
4.6	Berekening interne concentratie	19
5.0	MODELBeschrijving	21
5.1	Modelstructuur	21
5.2	Model invoer	22
5.3	Datasets	23
6.0	RESULTATEN	25
6.1	Algemeen	25
6.2	De NOSPEC dataset	25
6.2.1	het meten van metaalfrakties	25
6.2.2	Typering gemeten frakties	27
6.2.3	Gebruikte invoer gegevens	29
6.2.4	Berekeningsmethode	30
6.2.5	Resultaten berekeningen voor het 4 km meetpunt (figuren R13-R22)	31
6.2.6	Vergelijking met literatuur gegevens	34
6.2.7	Validatie van het model	35
6.2.8	Validatie resultaten	36
7.0	DISKUSSIE	37
7.1.1	Aannamen en hypothesen	37
7.1.2	Bioenergetische vergelijkingen	38
7.1.3	Invloed concentratie in voedsel	39
7.1.4	Invloed gebruik metaalspecies	39
7.1.5	Verifikatie	40
7.1.6	Vergelijking met resultaten van de NOSPEC exercitie	40
8.0	KONKLUSIES	42
8.1	Aanbevelingen	43
9.0	BIJLAGEN	44
9.1	Literatuur	45
9.2	Tabellen	49

9.3	Figuren	51
9.3.1	Lijst van figuren	51
9.4	UPTiMUM input files	52
9.4.1	Lijst van input files	52
9.5	UPTiMUM output files	53
9.5.1	Lijst van output files	53

1.0 SAMENVATTING

In het kader van projekt TOW-252 'Modelmatig onderzoek naar de biologische beschikbaarheid van zware metalen' is een dynamisch model ontwikkeld dat de opname van metalen en metaalfrakties door de mossel *Mytilus edulis* beschrijft. Dit vond plaats in een samenwerkingsverband van het Waterloopkundig Laboratorium (WL) en Rijkswaterstaat-Dienst Getijde Wateren (RWS-DGW).

Toepassing van het model heeft plaatsgevonden als een vervolg op een reeds uitgevoerde studie naar de biologische beschikbaarheid van kontaminanten langs de Nederlandse kust. Met name is tijdens de modelontwikkeling getracht de beschikbare kennis over opname van metaalfrakties operationeel te maken. Het model is ontwikkeld voor het berekenen van opname en eliminatie van metalen door de mossel. Bij het uitvoeren van modelberekeningen is gebruik gemaakt van meetgegevens uit de genoemde studie.

Berekeningen zijn uitgevoerd voor een tweetal datasets waardoor een kalibratie en verifikatie procedure kon worden gerealiseerd. Op grond van een vergelijking van berekende akkumulatienivo's van diverse metaalfrakties met gemeten akkumulatienivo's kan de modelopzet (passieve opname, actieve eliminatie) niet worden verworpen. Een belangrijke konklusie uit deze studie is dat uit de resultaten van de gerapporteerde modelopzet, de huidige kennis van opnameprocessen en de beschikbare meettechnieken, niet blijkt dat het zin heeft om onderscheid te maken tussen verschillende frakties binnen de opgeloste fraktie in veldsituaties.

Het model is in staat de gemeten concentratie nivo's in mosselen voor de metalen koper, cadmium en zink te reproduceren maar de opname en afgifte dynamiek wordt slecht gereproduceerd. Aanbevolen wordt het model toe te passen in andere studies, waardoor verdere ontwikkeling van opname en eliminatie formuleringen kan plaatsvinden.

2.0 INLEIDING

In het kader van het NOSPEC project is op een aantal meetpunten in de Noordzee de concentratie van een aantal zware metalen in mosselen en in het water gemeten, waarbij onderscheid is gemaakt tussen verschillende species/fracties. In hetzelfde project is met verschillende benaderingen gekeken of de gemeten bioakkumulatie door mosselen samenhangt met de concentraties van opgeloste metaalfracties. Hierbij zijn steady state akkumulatienivo's berekend met formuleringen waarin opname en eliminatie termen (inclusief groei) zijn opgenomen en is er een poging gedaan om m.b.v. statistische technieken te quantificeren in hoeverre de gemeten bioakkumulatie kon worden verklaard. Deze procedure werd gevolgd voor alle gemeten fracties afzonderlijk waarbij gebruik werd gemaakt van alle beschikbare meetgegevens (NOSPEC, 1988).

In de onderhavige studie is een andere benadering gevolgd. De opzet was een dynamisch model te ontwikkelen waarmee de concentraties van verschillende metalen in de mossel *Mytilus edulis* als functie van de tijd kunnen worden berekend. In het model worden diverse opgeloste metaal-fracties onderscheiden. In de discussie wordt een vergelijking gemaakt met de resultaten van de NOSPEC studie.

Het simulatie model UPTiMUM (UPTake of Toxicants in MUssel Model) is als een zelfstandig draaiend model ontwikkeld. Bij de opzet van het model is uitgegaan van de structuur van het model UPTAQE (de Vries en Goossens, 1987). De opname is lineair afhankelijk gesteld van de hoeveelheid metaal, opgelost en partikulair, die met het ventilatie volume door de mossel wordt verpompt (ventilatie volume = volume water per dag per biomassa mossel verpompt). De afgifte is recht evenredig met de respiratie snelheid en de metaal concentratie in het organisme. Verondersteld is dat de organische metalloverbindingen, zoals methyl kwik, andere opname en afgifte karakteristieken hebben. Deze verbindingen zijn in eerste instantie buiten beschouwing gelaten.

De gegevens van de NOSPEC dataset, waarin metaalfraktiemetingen en accumulatie metingen in mosselen zijn uitgevoerd (NOSPEC-rapport, 1988) zijn gebruikt om het model OPTiMUM te kalibreren en valideren. Voor de kalibratie is gebruik gemaakt van een gedeelte van deze dataset. Vervolgens is gevalideerd met een ander deel van de dataset. Voor verdere uitbouw van het model zullen experimenten en dataanalyse moeten plaatsvinden. Het is mogelijk dit model in de toekomst te koppelen aan andere waterkwaliteitsmodellen (IMPAQT/DELWAQ, CHARON) (de Vries, 1987, de Rooy, 1988).

Het model is ontwikkeld in het kader van het TOW-252 project: "Ontwikkeling modellering van opname van zware metalen door *Mytilus edulis*" in een samenwerking van RWS-DGW en WL. Dit projekt sluit aan bij het project TOW-0017: "Biologische beschikbaarheid van kontaminanten langs de Nederlandse kust". Daarnaast is het projekt een voorbereiding op de bioaccumulatie modellering welke in het SAWES-project wordt uitgevoerd.

3.0 AKKUMULATIE ZWARE METALEN

3.1 INLEIDING

Zware metalen zijn natuurlijke componenten van de biosfeer, ze worden gerangschikt onder de spore-elementen. Alle metalen zijn toxisch bij te hoge concentraties. Dit geldt ook voor essentiële metalen zoals koper en zink. Door organismen wordt niet de gehele aanwezige hoeveelheid van een metaal opgenomen. De beschikbaarheid van de metalen voor een organisme is afhankelijk van een groot aantal abiotische en biotische factoren (Luoma 1983). Metalen komen verdeeld voor over opgeloste en partikulaire frakties in het water. Binnen beide frakties komt verdere speciatie voor, zie fig. 1. Verschillende speciaties vertonen verschillende opname karakteristieken bij de opname door organismen. Grofweg kan een tweedeling opgelost-partikulaair gemaakt worden welke correspondeert met respectievelijk opname via de kieuwen of lichaamsoppervlak en opname via het maag-darm stelsel.

3.2 OPNAME PROCESSEN

Het organisme *Mytilus edulis* is een schelpdier, dat zich voedt met organisch materiaal uit de waterfase. Hiervoor worden grote hoeveelheden water door het organisme verpompt, waarmee in het water aanwezige deeltjes worden aangevoerd. Door filtratie worden deeltjes gescheiden van het water. De grootte van deze deeltjes kan aanzienlijk variëren (fig 2). Aan deze deeltjes kunnen zich geadsorbeerde mikroverontreinigingen bevinden. Op deze wijze wordt het organisme via het verpompte water aan opgeloste en aan geadsorbeerde mikroverontreinigingen blootgesteld. Het is moeilijk om de verschillende opname mechanismen in mosselen en andere tweekleppigen te onderscheiden (George 1980). Het ventilatie volume bepaalt enerzijds de opgenomen hoeveelheid voedsel (Bayne, 1976) en daaraan geadsorbeerde mikroverontreinigingen en anderzijds is het volume van het per dag door de mossel verpompte water ook bepalend voor de opname van opgeloste metalen over de kieuwen. Schattingen van de relatieve bijdrage van beide opnamewegen aan de totale opname van zware metalen door het organisme zijn hierdoor moeilijk uit te voeren. Uit experimenten komt geen eenduidig beeld naar voren:

- Een grotere bijdrage uit voedsel: voor zink (Pentreath, 1973); voor alle metalen (George, 1980)
- Gelijke bijdrage: voor lood (Schulz-Baldes, 1974)

- Kleinere bijdrage uit voedsel: voor kwik (King en Davies, 1987); voor cadmium (Borchardt, 1983; Kohler en Riisgard, 1982; Riisgard, 1987)

De variërende bijdrage aan de opname van de verschillende opnameroutes, zoals uit de literatuur blijkt, toont aan dat de biologische beschikbaarheid van metalen een belangrijke factor is. Uit de literatuur is bekend dat zware metalen door andere organismen voornamelijk in opgeloste vorm, via de kieuwen worden opgenomen (Ray 1984, Kay 1985, ZMAS 1983).

De feitelijke opname van mikroverontreinigingen vindt plaats door het passeren van de celmembraan. Dit kan via verschillende processen plaatsvinden (zie fig. 3):

- a) diffusie van apolaire metaalverbindingen
- b) complexering van metalen aan polaire carrier-eiwitten.
- c) pinocytose (zie onder)
- d) endocytose/intracellulaire vertering (zie onder)
- ad a)
De apolaire vorm is niet noodzakelijk de metallische (Me^0) vorm. Apolaire complexen, $Me(OH)_2$ etc., kunnen ook door fosfolipide membranen diffunderen, zeker als er een grote concentratie gradient in stand wordt gehouden door konstante binding van metaalionen aan liganden zoals metallothioneinen of andere eiwitten in de cel. Uit membraan transport experimenten van Simkiss (1983) is gebleken dat metaalkoncentraties voor een groot deel verklaard kunnen worden met een passief diffusieproces.
- ad b)
Metalen kunnen ook actief (evt. tegen een concentratie gradient in) over de celmembraan worden getransporteerd. Het is bekend dat enkele essentiële metalen op deze wijze worden opgenomen. Aangenomen wordt dat hierop in grootte en lading gelijkende atomen/molekulen eveneens m.b.v. deze carriers kunnen worden opgenomen.
- ad c)
Pinocytose is een opname proces waarbij het metaal of het metaalcomplex in eerste instantie geadsorbeerd wordt aan het celmembraan, al of niet aan receptoren. Vervolgens stulpt het membraan zich in en vormt een vacuole waarmee het metaal(complex) naar binnen wordt getransporteerd en een intracellulaire vacuole vormt (George, 1980). Dit proces treedt op zowel in de darm als aan de kieuwen. Het optreden van pinocytose is niet eenduidig aangetoond (George 1980).
- ad d)
Als endocytose en/of intracellulaire vertering al voorkomen, dan alleen in de darm, waar waarschijnlijk uitloging van metalen gevolgd door pinocytose het belangrijkste opname proces is (George 1980).

Uit de literatuur komt geen eenduidig beeld naar voren van het belang van verschillende opname processen en de daarmee samenhangende bijdrage van verschillende metaal species aan de lichaamsbelasting van *Mytilus edulis*.

Als opname over de kieuwen een actief proces is dan zou de opname van metalen moeten afnemen als de energie produktie, m.a.w. de ATP-synthese, afneemt. Toevoegen van ATP-synthese-remmers aan kieuwweefsel heeft geen effect op de Cd opname van de kieuwen (Carpene en George 1981). De opname kinetiek komt overeen met een passief diffusie proces (Carpene en George 1981). Het is nog niet duidelijk welke speciatie binnen de opgeloste fase ($< .45 \mu m$) het belangrijkste is voor de organismen (ZMAS 1983). Sunda et.al. (1978) hebben gevonden dat de mortaliteit van een brakwater garnaal gerelateerd is aan de concentratie van het opgeloste vrije Cd ion. Deze concentratie wordt bepaald door de totale Cd concentratie en de mate van complexering. Als voorlopige konklusie geldt dat het vrije metaal ion de belangrijkste speciatie is (Simkiss, 1983; Sunda et al. 1978).

In het model wordt uitgegaan van passieve opname, al of niet m.b.v. enzymsystemen. Bovendien is een lineaire relatie aangenomen tussen opname flux en externe concentratie. Deze lineariteit is gebaseerd op de aanname dat onder natuurlijke omstandigheden transport(-enzym) systemen in de diverse membranen niet verzadigd zijn. Vanwege deze onverzadiging wordt het niet noodzakelijk geacht de opname met een Monod-vergelijking te formuleren. De onderstaande lijst geeft de meest relevante opname-processen die in de literatuur worden genoemd:

passieve diffusie	George (1980) Carpene en George (1981) Simkiss (1983) Viarengo et al. (1987)
complexering aan carriers	Engel et al. (1984) Janssen en Scholz (1979)
pinocytose	George (1980)
endocytose	geen

3.3 ACCUMULATIE

Vrije metaalionen (bv Hg^{2+} , Cd^{2+}) kunnen in het cytosol een sterk remmende werking uitoefenen op aanwezige enzymen die een

grote affiniteit hebben voor vrije metaalionen. De metalen grijpen aan op de "active sites" van de enzymen, remmen deze daardoor in hun specifieke werking en zijn om deze reden in sterke mate toxisch voor een cel, orgaan of organisme. In het cytosol zijn eiwitten (enzymen) aanwezig die metaalionen sterker kunnen binden dan andere eiwitten. De metaalvorm wordt na het passeren van het celmembraan gebonden aan specifieke eiwitten: In de "digestive gland" aan de LMW (Low Molecular Weight) fraktie, waarin metallothioneinen (MT), of gelijksoortige molekulen geïdentificeerd zijn (Harrison en Lam, 1985), en in de kieuwen aan een HMW (High Molecular Weight) fraktie (Carpene en George, 1981). MT komen in alle weefsels van de mossel voor. Door een externe metaalbelasting kan MT-synthese geïnduceerd worden binnen een periode van enkele uren tot twee dagen (voor Cd in kieuwen; Carpene en George, 1981). MT-neosynthese is gekonstateerd na blootstelling aan Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{2+} en waarschijnlijk ook Zn^{2+} (zie Viarengo et al., 1985; Kohler en Riisgard, 1982; Viarengo et al., 1982). Hoewel MT-neosynthese altijd beschouwd is als een detoxificatie proces van fysiologisch te hoge metaal concentraties wordt dit door de data in de literatuur niet bevestigd (Viarengo et al. 1987). De normale functie van MT ligt waarschijnlijk in het Cu^{2+} en Zn^{2+} metabolisme van het organisme (George 1980). Het is bekend dat de mossel en andere organismen de interne concentraties van de essentiële metalen Cu en Zn kunnen reguleren binnen bepaalde grenzen van externe concentraties (Adema 1981; Amiard-Triquet et al., 1986; Rainbow 1985, voor krab en kokkel).

Een andere vorm van metaal opslag vindt plaats in zogenaamde tertiaire lysosomen. Lysosomen zijn door membranen omgeven granulaire deeltjes (George 1980). Zij bevatten metaal-bindende lipoproteïnen of lipofuchsinen (George 1983b) en kunnen meerdere metalen bevatten: Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} en Cd^{2+} (George 1980, 1983a, 1983b). In deze tertiaire lysosomen kunnen metalen reversibel of irreversibel gebonden zijn. Ze vormen een opslag voor (essentiële) metalen of fungeren als put voor (andere divalente) metalen (George 1983b). In de mosselnier kunnen deze lysosomen 20% van het celvolume in beslag nemen (George 1980). Voor Cd^{2+} en Zn^{2+} is gevonden dat resp. 85% en 30% van de totale lichaamsbelasting aanwezig was in de tertiaire lysosomen in de nier (George en Pirie 1979, 1980). In de kieuwen is 50% van de totale kieuwbelasting met Cd^{2+} geassocieerd met granulaire structuren (Carpene en George 1981).

De interne verdeling van de metalen over de fracties: eiwit, vet, glycogeen en water zou ook van invloed kunnen zijn op de toxiciteit voor de mossel. Het vermogen om eiwitten aan te maken, bijvoorbeeld de MT-synthese, is, redelijkerwijs, afhankelijk van het voedselaanbod. Dit geldt ook voor de verdere metabolisatie routes. De distributie en opname capaciteit van metalen verandert met de seizoensafhankelijk variërende verhouding tussen diverse lichaamsfracties, zie (figuur 4) (Marquenie pers.comm.).

3.4 AFGIFTE

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

1. via faeces
2. via urine
3. via ademhalingsoppervlak
4. via diapedesis (=weglekken amoebocyten)

De hypothese van Simkiss (passieve diffusie is belangrijk) impliceert een belangrijke excretie via de kieuwen, maar omdat de meeste metaalionen direct gebonden zijn aan eiwitfrakties, is er geen naar buiten gerichte passieve diffusie over het membraan mogelijk. Aktieve eiwitgemedieerde excretie behoort wel tot de mogelijkheden maar in de literatuur zijn hiervoor geen aanwijzingen gevonden. Het belangrijkste excretieproces lijkt een actieve akkumulatie in lysosomen gevolgd door excretie van de metaalrijke granula (Viarengo et al., 1987). De hoogste metaalkoncentraties binnen de mossel worden in de nieren in de granula van de tertiaire lysosomen gevonden. Excretie vindt voornamelijk plaats door afgifte van deze granula in de urine (George 1980). Excretie gebeurt in mindere mate door diapedesis van amoebocyten, die voor het eiwit transport zorgen (George en Pirie 1980).

Afgifte van zware metalen zou een proces in twee fasen kunnen zijn. Riisgard et al. (1985) hebben voor kwik een dergelijke fasering waargenomen. De halfwaardetijd van kwik is bij chronische blootstelling rond 293 dagen, terwijl bij tijdelijk verhoogde blootstelling de halfwaarde tijd 53 dagen is. De verklaring is dat kwik in twee vormen kan worden opgenomen, Hg^{2+} complexen of methyylkwik $(CH_3)_2-Hg$, welke zeer sterk in chemisch karakter verschillen en daardoor verschillende metabolisatie wegen hebben. George en Pirie (1980) en Harrison en Lam (1985) constateerden ook een excretieproces in twee fasen voor Zn^{2+} en Cu^{2+} . Gedurende een korte periode waarin de weefsels nog geen nieuwe steady-state hebben bereikt, zijn de metalen gebonden aan componenten die snel gemetaboliseerd kunnen worden. Deze componenten hebben dan een relatief grote bijdrage in de verliestermen. Op de lange duur worden componenten met een hoge bindings stabiliteit (de granula in tertiaire lysosomen) belangrijker. Uiteindelijk vormen deze granula de belangrijkste verliesterm waardoor de langere halfwaarde tijden verklaard worden (George en Pirie 1980). Hiermee kunnen ook de verschillende halfwaarde tijden verklaard worden die Riisgard et al. (1985) gevonden hebben bij een continue en een plotselinge blootstelling aan zware metalen. Mogelijkerwijs is de inductie van MT-synthese ook een verklaring voor de verschillende halfwaardetijden (Harrison en Lam 1985).

4.0 PROCESBESCHRIJVING

4.1 GLOBALE PROCESBESCHRIJVING

Accumulatie wordt bepaald door twee processen, namelijk opname (uit water en/of voedsel) en eliminatie. Op grond van de theoretische beschouwingen in hoofdstuk 3 is aangenomen dat opname uit de waterfase een passief proces is en dat opname van anorganische mikroverontreinigingen uit voedsel in het algemeen van minder belang is. Daarentegen wordt aangenomen dat eliminatie een actief proces is. Voor het berekenen van de opname- en eliminatiesnelheden zijn formuleringen van de fysiologische processen opgenomen. In principe wordt accumulatie beschreven door de volgende massabalans:

$$\frac{dC}{dt} = f1\{C_w\} + f2\{C_v\} - f3\{C_o\} - f4\{C_o\} \quad (1)$$

variabele	beschrijving	eenheid
dC	verandering van concentratie	ug/g
dt	tijdstap	d
f1	funktie voor opname uit water	ug/g.d
f2	funktie voor opname uit voedsel	ug/g.d
f3	eliminatie funktie	ug/g.d
f4	verlaging van de conc. door groei	ug/g.d
Cw	concentratie in water	ug/l
Cv	concentratie in voedsel	ug/g
Co	concentratie in organisme	ug/g

De aktuele waarden van de funkties f1, f2, f3 en f4 in deze formule worden bepaald door de fysiologische en e kinetische parameters die in het model zijn opgenomen. De concentraties Cw en Cv worden aan het model opgelegd.

Hieronder worden de deelfunkties (processen) van deze algemene vergelijking nader uitgewerkt.

1. f1{Cw}

Deze term beschrijft de opnameflux vanuit de waterfase. Om deze term te kunnen berekenen dienen een aantal processen die daaraan ten grondslag liggen te worden gekwantificeerd.

Deze term wordt gekwantificeerd via het ventilatievolume en een extraktieefficiëntie van de in het water opgeloste metaal-fractie. Voor de berekening van het ventilatie volume wordt gebruik gemaakt van het zuurstof gebruik van het organisme. De hoeveelheid gebruikt zuurstof moet immers zijn opgenomen uit langs de kieuwen gepompt water. Het actuele ventilatie volume wordt berekend uit de respiratie (welke aan de biomassa gerelateerd is) en de omgevingstemperatuur. (formules 2 t/m 13)

2. $f2\{C_v\}$

De bijdrage aan de opname van metalen die geadsorbeerd zijn aan het uitgefilterd materiaal wordt berekend met het reeds berekende ventilatie volume. De totale hoeveelheid gefilterd materiaal wordt afgeleid uit gegevens over de concentratie POC in het water. Voor het berekenen van de opname wordt een aanname gedaan aangaande de opname-efficiëntie van geadsorbeerd metaal uit voedsel. (zie formules 9 en 17)

3. $f3\{C_o\}$

Deze term beschrijft de eliminatie flux van metaal uit het organisme. Uit de verschillende mogelijkheden is gekozen voor een actieve eliminatie formulering die gekoppeld is aan de metabolische activiteit van het organisme. De mate van koppeling wordt gestuurd door een coëfficiënt. Deze coëfficiënt heeft voor elk metaal een bepaalde waarde, waarmee verhoogde retentie of verhoogde excretie kan worden gesimuleerd. (formules 18 t/m 21)

4. $f4\{C_o\}$

Deze term vertegenwoordigt de verlaging van de interne concentratie door groei. Door groei neemt de biomassa van de mossel toe met niet verontreinigd materiaal. Groeiverdunning leidt wel tot een verlaging van de interne concentratie, maar niet tot vermindering van de totale pool in het organisme. (formule 21)

Deze formuleringen zijn gekozen omdat hiervoor bruikbare coëfficiënten gevonden kunnen worden. De onderliggende aannamen zijn in overeenstemming met wat tot nu toe bekend is over opname mechanismen. De extractie efficiënties (EE's) worden berekend uit resultaten van laboratorium experimenten zoals beschreven in de literatuur.

4.2 GROEI, VENTILATIE VOLUME EN METABOLISME

Het biologische deel van het model is gebaseerd op formuleringen zoals deze in het model 'GREWAQ' (WL) zijn opgenomen (GREWAQ, 1988). De formuleringen voor gewicht en groei zijn aangepast. In UPTIMUM worden deze gegevens ingelezen uit de dataset. De

bioenergetische processen die noodzakelijk zijn voor het simuleren van de opname (f1 en f2) en afgifte (f3) van zware metalen worden in dit biologische gedeelte berekend. Het gaat om de volgende parameters:

- groei (optioneel)
- ventilatie volume
- opgenomen voedsel
- respiratie

De biomassa van de mossel, uitgedrukt in grammen koolstof, is een forcing function. Tussen meetpunten wordt lineair geïnterpoleerd.

Het ventilatievolume is de hoeveelheid water die per dag per g C door de mossel verpompt wordt.

De hoeveelheid potentieel opneembaar voedsel is de hoeveelheid POC (fytoplankton + dood organisch materiaal) in dit ventilatie volume. Het voedselaanbod heeft geen invloed op de toename van de biomassa van de mossel.

De respiratie is gelijk aan de hoeveelheid verademd koolstof per dag.

De biomassa van de mossel op elk tijdstip wordt berekend met de volgende vergelijking:

$$W(t) = W(t-1) + dw \cdot dt \quad (2)$$

Voor elke tijdstap wordt de biomassatoename (groei) berekend uit de meetgegevens van de biomassa's of er wordt een door de gebruiker opgegeven groeisnelheid gebruikt.

$$dw = \frac{W_m(t_m) - W_m(t_m-1)}{(t_m - (t_m-1))} \quad (3)$$

variabele	beschrijving	eenheid
W(t)	biomassa mossel op tijd t	g C
W(t-1)	biomassa mossel op tijd t-1	g C
Wm(t)	gemeten biomassa mossel op tijd t	g C
Wm(t-1)	gemeten biomassa mossel op tijd t-1	g C
dw	geïnterpoleerde toename biomassa	gC/d
dt	tijdstap	d

Het ventilatie volume wordt berekend met:

$$V = a \cdot W^b \quad (\text{Bayne 1976}) \quad (4)$$

a en b zijn konstanten, W is het gewicht in gC. Teneinde te compenseren voor verschillen in ventilatievolume, zoals bij *Mytilus* zijn waargenomen tussen voorjaar en herfst, is een compensatie faktor opgenomen. Deze faktor relateert verschillen in biomassa met verschillen in ventilatievolume.

$$FCOMP = \frac{W_{mean} \cdot RFEX}{W_{act1} \cdot RFEX} \quad (5)$$

Vertaald naar het aktuele ventilatievolume geeft dit:

$$VVFF = CLRSF * FCOMP \quad (6)$$

De invloed van de temperatuur op het ventilatievolume wordt ook meegenomen. De relatie tussen biomassa, pompvolume en temperatuur is uit de literatuur gehaald. In het model wordt een standaard ventilatievolume gebruikt (RCL10), welke samen met een temperatuursfaktor het actuele ventilatie volume geeft:

$$CLRSF = TR * RCL10 \quad (7)$$

TR is een dimensieloze coefficient die de volgende waarde heeft:

$$\begin{array}{ll} \text{temp} < 2^\circ \text{C} & : TR = .4 \\ 2^\circ < \text{temp} < 8^\circ & : .4 < TR < 1. \\ \text{temp} > 8^\circ \text{C} & : TR = 1. \end{array} \quad (8)$$

De hoeveelheid voedsel in het gefilterde volume is:

$$FOOD = CPOC * VVFF \quad (9)$$

variabele	beschrijving	eenheid
VVFF	ventilatie volume per dag	m ³ /gC.d
FCOMP	korrektiefactor	(-)
CLRSF	temp. afh. vent vol.	m ³ /gC.d
Wmean	biomassa in asvrij droog gew. (mean)	gC
Wactl	biomassa in asvrij droog gew. (actual)	gC
RFEX	Bayne konstante, b	(-)
TR	aktiviteits coefficient	(-)
RCL10	standaard vent.vol. bij 10'C per dag	m ³ /gC.d
FOOD	uitgefilterd POC	gC/gC.d
CPOC	koncentratie POC	gC/m ³

De excretie van het organisme wordt afgeleid uit de hoeveelheid verbruikte energie (koolstof). Onderscheiden worden een standaard excretie afgeleid uit het basaal metabolisme en een routine excretie uit het energie verbruik bij activiteit: het filteren. De standaard excretie wordt als volgt berekend:

$$\text{SEXSF} = \text{SESF} * \text{XTMR} \quad (10)$$

De standaard excretie is temperatuur-afhankelijk:

$$\text{XTMR} = e^{(\text{CTEX} * (\text{TEMP} - 20))} \quad (11)$$

In deze versie is de standaard excretie gewichts-onafhankelijk. In een volgende modelversie wordt dit veranderd in een gewichts-afhankelijke standaard excretie.

De routine excretie is afhankelijk van de filter activiteit welke wordt berekend met de hoeveelheid gefiltreerd voedsel. Het is een temperatuur afhankelijke Monod-functie:

$$\text{REXSF} = \frac{\text{FOOD}}{(\text{FOOD} + \text{XREX})} * \text{RESF} * \text{XTMR} \quad (12)$$

De totale excretie is de som van de standaard en de routine excretie:

$$\text{RESP} = \text{SEXSF} + \text{REXSF} \quad (13)$$

variabele	beschrijving	eenheid
SEXSF	standaard excretie	1/d
SESF	standaard excretie coefficient	1/d
XTMR	correctie variabele temp afh.	(-)
CTEX	temperatuur coefficient	1/'C
REXSF	routine excretie	1/d
RESF	routine excretie coefficient	1/d
XREX	Monod konstante	gC/(gC.d)
RESP	totale respiratie	1/d

4.3 OPNAME ZWARE METALEN

Het model is zodanig opgezet dat de door *M. edulis* opgenomen metaalkoncentratie per gemeten metaalspecies wordt berekend. De metalen in de modelschematisatie worden op twee plaatsen opgenomen:

- - in de ademhalingsorganen
- - in het maag/darm kanaal

De hoeveelheid metaal(species) die zich in het ventilatievolume bevindt is potentieel beschikbaar voor opname door de mossel. De totale beschikbare hoeveelheid wordt niet per definitie door de mossel opgenomen. Door verschillende oorzaken, zoals

- Bindingsvorm van het element
- Saliniteit
- Temperatuur
- Verzadiging van transport systemen
- Verdringing door andere elementen

kan de opneembare fraktie beïnvloed worden. Met de beschikbare kennis is het niet mogelijk de opgesomde processen afzonderlijk te kwantificeren. In de huidige modelversie wordt deze fraktie bepaald door een coefficient die door de gebruiker wordt opgegeven. Deze coefficient, de extractie efficiëntie (EE), is een dimensieloze konstante die aangeeft welke fraktie van de beschikbare hoeveelheid daadwerkelijk opgenomen wordt. Het is een factor waarin een groot aantal deels onbekende processen wordt samengevat tot een getal. De waarde van EE wordt empirisch bepaald. EE's hebben dus geen universele waarde maar variëren van experiment tot experiment.

De EE's kunnen worden berekend uit akkumulatiekrommen van zware metalen in de mossel tegen de tijd na toevoeging van een bekende

dosis metaal. De experimentele kondities waaronder deze krommen bepaald zijn variëren van auteur tot auteur. Om deze reden zijn de experimenten van Adema (1981) gebruikt om de EE's voor het model te berekenen (Fig.6). In deze experimenten is de metaal opname door mosselen gemeten in doorstroom systemen waarin opgeloste metaalzouten zijn toegevoegd aan Oosterschelde water. Voor de berekening van de EE's is uitgegaan van de metaalkoncentraties in mosselen na een dag blootstelling aan de experimentele omstandigheden. De akkumulatieflux, de hoeveelheid metalen die in een dag per gram koolstof wordt opgenomen, is berekend uit de tangens van de raaklijn op $t=0$ in figuur 6. Deze helling wordt bepaald door opname en eliminatie, maar redelijkerwijze is de eliminatie van metalen na 1 dag niet of nauwelijks op gang gekomen, zodat de berekening van de opnameflux voldoende nauwkeurig wordt geacht.

Uit deze experimentele data blijkt dat EE's afhankelijk zijn van de concentratie. Opname van metalen is blijikbaar bij hogere concentraties geen lineair proces. In het model zijn ze als konstantes opgenomen omdat bij de gemeten lage veldwaarden geen verzadiging van opnamesystemen wordt verwacht.

Om de nauwkeurigheid zo groot mogelijk te maken zijn EE's berekend met accumulatiegegevens voor opgeloste metaalkoncentraties die het meest overeenkomen met de in NOSPEC gemeten veldwaarden. De EE's zijn als volgt berekend:

$$\text{extractie efficiëntie} = \frac{\text{akkumulatie flux}}{\text{konc (water)} * \text{vent.vol/biomassa}} \quad (14)$$

Het gewicht en het ventilatievolume van een imaginaire standaard mossel (0.3 gC, 150l/gC.d) is gebruikt in deze afleiding, zodat de EE's een kwalitatief karakter krijgen. In het model gebruikte EE's moeten daarom gekalibreerd worden op de veldsituatie. In tabel 2 (Bijlage) zijn de met gegevens uit de literatuur berekende EE's voor gemodelleerde metalen gegeven. Met de beschikbare gegevens uit het experiment van Adema kunnen geen aparte EE's worden berekend voor de beide in het model onderscheiden opnamewegen, omdat de aan het zwevend stof geadsorbeerde hoeveelheid zware metalen niet is gemeten. In het model worden daarom voor beide opnamewegen in eerste instantie dezelfde EE's gebruikt maar de mogelijkheid om verschillende waardes voor EE te gebruiken is ingebouwd.

Het model berekent de opname- en afgiftefluxen en de interne concentraties van alle metalen. Met mogelijke verschillen in gedrag van essentiële en niet essentiële metalen wordt bij de opname formuleringen geen rekening gehouden. Er is niet voldoende kennis beschikbaar over deze verschillen. Volgens Simkiss (1983) wordt de concentratie essentiële metalen in een mossel gereguleerd via de afgifte en niet via de opname. Dit type regulering is in het model expliciet opgenomen. Regulatie door excretie wordt gesimuleerd door een drempel-koncentratie in te stellen waaronder geen metaal meer wordt uitgescheiden. In

het model is een coëfficiënt opgenomen die de binding tussen het metaal en eiwitten kwantificeert. Deze coëfficiënt is gekoppeld aan de snelheid van het metabolisme. Door een waarde groter dan 1 te kiezen voor deze coëfficiënt vindt actieve eliminatie plaats.

De verandering van de metaal concentratie in een mossel wordt bepaald door de verhouding tussen opname-flux en excretie-flux. Hergroeperen van vergelijking (14) leidt tot een formulering voor de opname flux via de kieuwen:

$$FLC = XFWA * VVFF * HMSW * 1000 \quad (15)$$

De opnameflux via de kieuwen kan per metaal species berekend worden. De totaal opname kan voor elke metaal species afzonderlijk worden berekend. Daarnaast kunnen de opname fluxen van de verschillende species van een metaal ook gesommeerd worden:

$$FCONW = \{ FLC \quad (16)$$

De berekening van de opnameflux via de maag/darm gebeurt in principe op dezelfde wijze. De aan POC geadsorbeerde metaalfractie is hier de enige bron van metaal. De redenering hierachter is als volgt: Met het ventilatievolume komt een hoeveelheid metaal binnen geadsorbeerd aan zwevend stof. Een (relatief groot) gedeelte van het zwevend materiaal wordt als pseudofaeces uitgescheiden zonder het maag/darm-kanaal te passeren. Deze verdeling wordt in het model benaderd door POC (en niet seston) mee te nemen in FOOD. Verder wordt aangenomen dat aan POC evenveel metaal geadsorbeerd zit per gram als aan ander zwevend materiaal zodat de gemeten geadsorbeerd metaal concentraties (in mg/kg in de invoerfiles, bijlage 9.4) rechtstreeks worden gebruikt in de berekeningen.

$$FCONF = FOOD * HMPOC * XFF \quad (17)$$

variabele	beschrijving	eenheid
FLC	opname flux metaal spec. kieuwen	ug/d
{	de som van	(-)
HMSW	konc metaal opgelost in water	ug/l
1000	omrekenings factor van l naar m3	(-)
XFWA	extractie efficiëntie opgel. met.	(-)
VVFF	ventilatie volume	m3/gC.d
FCONW	totaal metaal opname flux kieuwen	ug/gC.d
FCONF	metaal opname flux via voedsel	ug/gC.d
XFF	extractie efficiëntie met.voedsel	(-)
HMPOC	konc metaal geadsorbeerd aan POC	ug/gC
FOOD	uitgefilterd POC	gC/gC.d

De totale pool van het element in het organisme wordt berekend.

4.4 AFGIFTE ZWARE METALEN

In het model is de excretie afhankelijk gesteld van de respiratiesnelheid van het organisme en van de metaal concentratie in het organisme. De verschillende excretiesnelheden van de metalen worden afgeleid uit de verschillende halfwaardetijden uit de literatuur. Halfwaardetijden worden omgerekend naar retentie factoren. Voor deze berekening is aangenomen dat de halfwaardetijd omgekeerd evenredig is met de respiratie snelheid van het organisme. In formule:

$$\text{Halfwaarde tijd} = \frac{\text{Ln2}}{\text{Respiratiesnelheid}} \quad (18)$$

De verschillen tussen de halfwaardetijden voor de verschillende metalen worden door de retentie factor BIND in het model gebracht. BIND wordt berekend door de halfwaardetijd van een metaal welke gevonden is in de literatuur te relateren aan de halfwaardetijd die volgt uit de respiratiesnelheid. BIND levert een vertraging of versnelling op van de excretie van de metalen t.o.v. de respiratiesnelheid:

$$\text{Halfwaarde tijd} = \frac{\text{Ln2}}{\text{Respiratiesnelheid} / \text{BIND}} \quad (19)$$

De excretiesnelheid wordt nu als volgt berekend:

$$\text{REXC} = \text{RESP} / \text{BIND} \quad (20)$$

De actuele excretie van de metalen wordt dan:

$$\text{FEXCP} = \text{REXC} * \text{CONC} \quad (21)$$

variabele	beschrijving	eenheid
REXC	excretiesnelheid per metaal	1/d
BIND	retentie factor	(-)
FEXCP	excretie flux	ug/gC.d
CONC	konc metaal mossel asvrij drooggew.	ug/gC

De essentiële metalen koper en zink verschillen van andere metalen als cadmium, chroom en kwik, in die zin dat het organisme de concentratie van de essentiële metalen binnen een bepaalde marge zelf kan reguleren (Adema 1981; zie verder H2). Dit betekent dat er in natuurlijke situaties een ondergrens is voor de concentratie van de essentiële metalen. Daarom is er een konstante minimum concentratie voor Cu en Zn in het model opgenomen: THCON. Als de berekende interne concentratie voor de essentiële metalen lager wordt dan THCON, dan wordt de excretie flux gelijk aan nul gesteld, totdat de interne concentratie weer groter is dan de minimum concentratie THCON.

4.5 GROEIVERDUNNING

In het model is aangenomen dat bij toename van biomassa niet verontreinigd weefsel wordt gemaakt. Bij toename van biomassa zal de concentratie mikroverontreinigingen in een organisme dus dalen, zonder dat de totale hoeveelheid mikroverontreinigingen wordt beïnvloed. Een dergelijke formulering is noodzakelijk om massabalansen korrekt te houden. Deze groeiverdunning is komplementair aan het excretieproces en beïnvloedt de halfwaardetijden van eliminatie. Groeiverdunning is als volgt geformuleerd:

$$DLGROW = \frac{W}{W + dw*dt} \quad (21)$$

variabele	beschrijving	eenheid
DLGROW	groeiverdunnings snelheid	1/dt
dw*dt	groei per tijdstap	gC/dt
W	biomassa mossel	gC

4.6 BEREKENING INTERNE KONCENTRATIE

De berekende opname en afgifte fluxen worden uiteindelijk gesommeerd:

$$DCONC = FCONW + FCONF - FEXCP \quad (22)$$

waarna de nieuwe concentratie berekend wordt:

$$CONC(t) = CONC(t-1) + DCONC * dt \quad (23)$$

Tenslotte wordt groeiverdunning in rekening gebracht:

$$CONC(t) = CONC(t) * DLGROW \quad (24)$$

variabele	beschrijving	eenheid
FCONW	totaal metaal opname flux kieuwen	ug/gC.d
FCONF	metaal opname flux via voedsel	ug/gC.d
FEXCP	excretie flux	ug/gC.d
DLGROW	groeiverdunnings snelheid	1/dt
DCONC	netto opname/excretie flux	ug/gC.d
dt	integratie tijdstap	d
CONC(t-1)	koncentratie in organisme op tijd t-1	ug/gC
CONC(t)	koncentratie in organisme op tijd t	ug/gC

5.0 MODELBESCHRIJVING

In dit hoofdstuk is een beknopt overzicht opgenomen van de modelstructuur en de benodigde input. Het geeft aan van welke data het model gebruik maakt en in hoeverre een te gebruiken dataset aansluit op de behoeften van het model.

In deze versie zijn de procesformuleringen zo eenvoudig mogelijk gehouden. Waar mogelijk is de kinetiek eerste orde. De indeling van het model is gebaseerd op de aard van de processen:

- formulering van de biologie van *M. edulis*. (subroutine MUMBIO)
- formulering van de opname en afgifte van zware metalen in het organisme.
- berekening van de totaalopname.

Naast deze onderdelen worden in het model nog gegevens uit datasets ingelezen. Voor het uitvoeren van de berekeningen worden de door de gebruiker opgegeven coefficientwaarden ingelezen.

In het model wordt 1 ruimtelijk kompartiment met homogene metaal concentraties aangenomen. Afhankelijk van de beschikbare waterkwaliteitsmodellen kan dit model van een meer ruimtelijke segmentatie worden voorzien.

Noodzakelijke basisparameters worden ingelezen vanuit een dataset. In het model worden geen jaarklassen voor mosselen onderscheiden. Verschillen tussen jaarklassen kunnen worden benaderd door aanpassing van biomassagegevens en relevante coefficienten in de invoer dataset. Groei, respiratie en ventilatievolume formuleringen zijn afkomstig uit de modellen GREWAQ en UPTAQE (WL, RWS-OBW/DGW)

De opnameflux vanuit voedsel is berekend onder de aanname dat *M. edulis* alle beschikbare POC met de hieraan geadsorbeerde metalen kan opnemen. Met aan POC geadsorbeerde metalen worden alle metaalfracties bedoeld die niet aan inerte mineralogische componenten gebonden zijn.

5.1 MODELSTRUCTUUR

Het simulatie model is verdeeld in een hoofdroutine en een aantal subroutines, zie fig. 7. In de hoofdroutine staan de verschillende DO-loops: de toxicanten- en de tijd-loop. Op deze wijze wordt achtereenvolgens het accumulatiegedrag van een aantal opgegeven metalen doorgerekend voor de door te rekenen periode.

De berekening van de nieuwe concentratie wordt ook in de hoofdroutine uitgevoerd. Indien binnen een tijdstap te veel massa uit een pool verdwijnt, wordt in deze routine de tijdstap verkleind. In de hoofdroutine UPTIMUM worden de volgende subroutines aangeroepen:

1. MUMINP: Inlezen van proceskonstanten en beginwaarden
2. MUMEXP: Inlezen omgevingsvariabelen zoals metaalspeciatië, POC, temperatuur.
Interpoleren tussen meetwaarden.
3. MUMBIO: Berekenen biologische variabelen zoals biomassa, ventilatie volume en respiratie.
4. MUMKNTC: Berekening opname fluxen
5. MUMOUT: Wegschrijven output.

5.2 MODEL INVOER

Voor het draaien van het model zijn een aantal invoergegevens noodzakelijk die worden gelezen uit de inputfile MUM.INP. De volgende indeling kan hiervoor worden gemaakt:

1. Waarden van proceskonstanten
2. Waterkwaliteitsgegevens
 - Opgeloste metaal(species)concentratie
 - Aan POC geadsorbeerde metaalkoncentratie
 - POC concentratie
 - Watertemperatuur

Uit deze dataset worden ook veldgegevens gelezen. De modelresultaten worden hiermee vergeleken.

De volgende namen voor de omgevingsvariabelen worden gebruikt:

- metaal opgelost in water: HMSW
- metaal geadsorbeerd aan POC: HMPOC
- de concentratie POC in water: CPOC
- de water temperatuur: TEMP

Deze parameters worden als tijdserie ingelezen uit de dataset. Waarden voor de parameters op tijden tussen de tijdstippen waarop gemeten is worden berekend met lineaire interpolatie. Als alternatief kunnen ook door de gebruiker opgegeven waarden worden ingelezen.

De temperatuur kan ook als "forcing function" worden ingelezen:

$$TEMP = 8 - 8 * \cos(2 * \pi * (TIME-50)/360) \quad (25)$$

variabele	beschrijving	eenheid
TEMP	temperatuur	'C
TIME	tijd in dagen, 0 = 1 januari	d

De minimum temperatuur is 0'C, de maximum temperatuur is 16'C. Het minimum valt halverwege februari (dag 50), het maximum valt medio augustus (dag 230).

5.3 DATASETS

Er is een inventarisatie gemaakt van beschikbare datasets voor de kalibratie en validatie van het accumulatiemodel. Deze datasets moeten voldoen aan de eis dat zowel de concentraties van een aantal zware metalen in mosselen bepaald zijn, als de opgeloste en partikulaire concentraties en omgevings variabelen als temperatuur en POC-concentratie.

De volgende datasets voldoen aan deze voorwaarde:

1. JMP

Vanaf 1979 is jaarlijks twee keer gemeten voor de Nederlandse kust. Gegevens: jaar, lengte, gewicht, vetgewicht en drooggewicht van *M. edulis*. Totaal- en partikulaire concentraties zijn gemeten van Cd, Hg, Cu, Zn en Cr. De dataset bevat bovendien enige informatie over omgevings variabelen. In Nederland zijn JMP-jaarreeksen beschikbaar van:

- 1979 - 1983 bij DBW - RIZA Lelystad (alleen leesbaar voor SPSS-pakket)
- 1986- bij DGW (J. Honkoop) in ICES format.

De JMP dataset voor Nederland is in Nederland niet compleet verkrijgbaar (DGW, E. Stutterheim).

2. NOSPEC

De NOSPEC dataset bevat gegevens van metingen op 5 afstanden (2 - 60 km) uit de kust. Er zijn over een periode van ongeveer 60 dagen (april en mei 1986) 6-8 metingen uitgevoerd. De concentraties van diverse metaalspeciatiën in het water zijn gemeten en de totaal metaal concentraties in de mosselen evenals partikulaire metaal concentraties, POC-koncentraties en droog- en natgewicht van de mosselen.

3. Andere datasets

Er bestaan nog enkele andere datasets maar deze bevatten geen gegevens over omgevingsvariabelen.

- - Kock en Marquenie, 1981 (rapport MD-N&E 81/2)
- - Luten, 1983 (rapport 0392 IVP - TNO)
- idem, 1987 (rapport 0460 IVP - TNO)

Deze datasets voldoen niet volledig aan de gestelde voorwaarden maar kunnen eventueel worden aangevuld met noodzakelijke gegevens van omgevingsvariabelen vanuit WAKWAL bestanden.

6.0 RESULTATEN

6.1 ALGEMEEN

De werking van het model is getoetst aan de hand van de NOSPEC dataset. Zo'n toetsing leidt tot inzicht in de eigenschappen van het model, in noodzakelijke aanpassingen van coëfficiënten en in de geldigheid van de procesformuleringen. Gekozen is voor het gebruik van de NOSPEC dataset omdat daarin alle benodigde parameters beschikbaar zijn. Bovendien is UPTIMUM (TOW-252) een voortzetting van activiteiten welke in het kader van NOSPEC hebben plaatsgevonden. Met het beschikbaar komen van andere datasets, met name de JMG data, ontstaan uitgebreidere mogelijkheden voor data analyse, kalibratie en validatie. Vooruitlopend op de discussie is het van belang hier reeds op te merken dat een calibratie van het model met de NOSPEC gegevens niet goed mogelijk is gebleken wegens het ontbreken van sterke gradienten in de tijd. Dit maakte een nauwkeurige inschatting van de waarden voor de coëfficiënten niet goed mogelijk. Desondanks is wel een globaal inzicht verkregen in het functioneren van het model.

6.2 DE NOSPEC DATASET

De metingen in NOSPEC kader zijn verricht in april en mei 1986. In het model komt dat overeen met dag 90 tot dag 160. Omdat in de NOSPEC meetkampagne mosselen van gelijke leeftijd zijn uitgezet en bemonsterd is er geen invloed van jaarklassen. De berekeningen zijn uitgevoerd voor de metalen: Cu, Zn en Cd

6.2.1 het meten van metaalfrakties

In de natuur komen metalen in verschillende vormen voor. De biologische beschikbaarheid (= de opneembaarheid) wordt mede bepaald door de wijze van voorkomen. Er zijn verschillende manieren om de metaalfrakties in te delen met betrekking tot de opneembaarheid voor organismen. Stumm en Bilinski (fig.8) hebben een indeling gemaakt op basis van de grootte van de vormen waarin metalen in natuurlijke wateren aanwezig zijn. Een andere indeling is gebaseerd op verschillen in labiliteit van bindingsvormen. De labiliteit wordt bepaald door de snelheid waarmee metaalkomplexen kunnen dissociëren tot de vrije elektroreduceerbare vorm (fig.9).

Beide indelingen verschaffen inzicht in de beschikbaarheid van de verschillende frakties voor opname, aangenomen dat kleine geladen of ongeladen frakties beter worden opgenomen dan grotere frakties.

De volgende fysische methoden om verschillen in grootte te meten worden gebruikt (fig.10):

- 1. Filtratie of centrifugatie
- 2. Ultrafiltratie
- 3. Gel permeatie chromatografie
- 4. Dialyse

Voor de bepaling van de labiliteit zijn de volgende fysisch-chemische methoden in gebruik (fig.11):

- 5. Vloeistof-vloeistof extractie
- 6. Ion-uitwisseling
- 7. Adsorptie
- 8. Voltammetrie

In het NOSPEC onderzoek is gebruik gemaakt van de methoden 1, 4, 7 en 8. Met deze technieken zijn subfracties onderscheiden binnen de opgeloste metaal fractie (<0.45 μm).

Er zijn meetgegevens van de volgende frakties. Deze kunnen afzonderlijk worden gebruikt in modelberekeningen.

Tabel 1
Gemeten metaalfrakties in NOSPEC dataset

fractie	element		
	Cu	Cd	Zn
- AAS(totaal)	+	+	+
- ASVuv	+	+	+
- Dialyse	-	-	-
- ASV-labiel	+	+	+
- ASVzuur(pH2)	+	-	-
- Catechol-labiel	+	-	-
- C18-labiel	+	-	-
- Ionogeen SEPPAK	+	-	-

6.2.2 Typering gemeten frakties

In deze paragraaf volgt een summiere beschrijving van de meetmethode en de betekenis van de gemeten fracties.

- - AAS
Bepaling na coprecipitatie met kobalt en APDC. Na verwijdering van NaCl wordt het neerslag opgenomen in een kleine hoeveelheid zuur en wordt de concentratie bepaald in een GFAAS. Hiermee worden alle frakties bepaald.
- - ASV-uv
Bepaling na destructie van DOC d.m.v. UV-bestraling, toevoeging van zuur en (eventueel) persulfaat (alleen bij koper). Meting langs elektrochemische weg. Dit is eveneens een totaal bepaling.
- - Dialyse
Deze fraktie is de fraktie die vanuit het zeewater door een membraan naar de dialysecel diffundeert. Deze fraktie bestaat uit metaalionen en kleine (an)organische frakties. De grotere molekulen diffunderen veel trager. Deze meetmethode heeft geen resultaten opgeleverd omdat veel dialyse cellen tijdens de meting kapot zijn gegaan.
- - ASV-labiel
Deze methode berust op de reductie van elektrolabiele frakties tot de metallische vorm van het element aan een elektrode. Hierna volgt oplossing tot metaalion d.m.v. positieve elektrodespanning (anodic stripping). Men veronderstelt dat met deze methode kleine anorganische en zwakkere organische complexen worden gemeten.
- - ASV-zuur
Deze methode is gelijk aan de ASV-labiel bepaling. Er is zuur toegevoegd waardoor de protonenactiviteit in de oplossing is vergroot. Hierdoor wordt complexering met zuur-dissocieerbare liganden voorkomen, waardoor een schatting kan worden gemaakt van de concentratie van dergelijke liganden (op basis van verschil met de vorige methode).
Het is dus een bepaling van de zuur-labiele fraktie oftewel een schatting van zuur-dissocieerbare liganden.
- - C18-labiel
De apolair organisch gebonden koper fractie wordt geadsorbeerd aan kolommateriaal (C18 SepPack) en na elutie bepaald.
Met deze techniek is het mogelijk, door metingen na toevoeging van koper en EDTA, ook de vrije koperion concentratie te berekenen.
- - Catechol-labiel
Anorganisch labiel en organisch labiel gebonden koper wordt door een overmaat aan catechol gebonden, vervolgens geadsorbeerd en daarna bepaald. Het is onzeker in hoeverre andere dan de genoemde koper-catechol complexen aan de elektrode worden gereduceerd en dus gemeten.
- - ION-geïoniseerde fraktie

Deze fraktie wordt bepaald nadat m.b.v. adsorptie kolommen (C18 SepPak) en toevoeging van EDTA complexerings capaciteiten zijn bepaald. Hieronder wordt verstaan de twee-waardige vorm van koper. Voor de andere elementen is deze methode niet toegepast.

In het rapport NOSPEC (1988, in prep.) zijn uitvoerige beschrijvingen van monsternamen en meetmethoden opgenomen.

Op grond van de fysisch-chemische eigenschappen van de metalen wordt de volgende volgorde verwacht in de opbrengst van de genoemde meetmethoden.

Voor koper:

AAS=ASVuv>ASVzuur>dialyseerbaar>Catechol>C18>ASVlabiel>Ion

Voor de andere metalen:

AAS=ASVuv>ASVzuur>dialyseerbaar>ASVlabiel

Deze volgorde komt ook naar voren in CHARON berekeningen en is min of meer in overeenstemming met de concentraties zoals deze uit de NOSPEC dataset bekend zijn. Typische verschillen zijn dat koper met name voorkomt in organische complexen onder natuurlijke omstandigheden terwijl cadmium in overgrote mate gebonden is in de anorganische fraktie. Het metaal zink heeft een intermediair gedrag.

Een eenduidig verband tussen de fysisch-chemisch onderscheiden frakties en de opneembaarheid door organismen is niet eenvoudig te leggen. In het algemeen wordt aangenomen dat geïoniseerde vormen worden opgenomen via actief transport en dat kleine ongeladen complexen of anorganische frakties via passief transport worden opgenomen. In de volgende tabel wordt een verband gelegd tussen meetmethode en bindingsvorm:

Tabel 2
Meetmethoden, bindingsvormen en opnameprocessen

AAS-tot	alle frakties kleiner dan 45um	divers
ASV-uv	idem	divers
ASVlabiel	kleine an. en zwakke org. complexen	passief
ASV-zuur	als ASVlabiel + zuur diss. fraktie	divers
Catechol	(an)org. labiel gebonden frakties	divers
C18	apolair org. gebonden frakties	divers
Ion	ionogene frakties	actief

Als passief transport het belangrijkste opnameproces van metalen is bij de mossel, wordt verwacht dat het gebruik van de meetwaarden van de ASV-labiele fraktie als input de beste resultaten zal opleveren bij het uitvoeren van modelberekeningen. Waarschijnlijk leveren gegevens van een fraktie bestaande uit verbindingen welke slechts actief worden opgenomen, bijv. ASV-zuur, duidelijk andere resultaten. Om dit onderscheid te kunnen maken moet de dataset wel voldoende gedetailleerd zijn. De NOSPEC dataset vertoont relatief geringe verschillen tussen de resultaten van de verschillende meetmethoden en de accumulatiegegevens laten eveneens geen grote verschillen in tijd en ruimte zien.

De resultaten van de toetsing kunnen daarom sterk worden beïnvloed door de (on)nauwkeurigheid van de bepaling van de verschillende frakties.

6.2.3 Gebruikte invoer gegevens

Voor berekeningen met het model zijn de volgende gegevens nodig:

1. Algemeen fysisch-chemische gegevens
2. Gegevens biologie
3. Concentraties metaalfrakties in de omgeving
4. Waarden van modelcoëfficiënten

Met algemeen fysisch-chemische gegevens worden hier POC-koncentratie en temperatuur bedoeld. Deze gegevens zijn aanwezig in de NOSPEC dataset. De gebruikte waarden zijn opgenomen in de bijlagen (POCTEMP.DAT).

In de NOSPEC dataset zijn ook gegevens opgenomen van de groei en het gewicht van de uitgezette mosselen. Naast het natgewicht is ook het drooggewicht gemeten. In het model zijn deze gegevens gebruikt om de groei (op koolstof basis) voor drooggewicht toe- of afname te corrigeren. De gebruikte gegevens staan vermeld in de bijlagen (MYTGRW.DAT).

De figuren R1 t/m R6 geven het verloop weer van concentraties van de gemeten metaalfrakties die als opgeloste fraktie in het water voorkomen. Hierbij zij opgemerkt dat meetmethoden, welke 'zwakker' worden verondersteld, soms relatief hogere concentraties vertonen. Over het algemeen is een verschil waarneembaar tussen (veronderstelde) totaal-koncentraties (AAS, ASVuv) en de andere gemeten frakties.

De figuren R7 t/m R9 geven inzicht in het verloop van de gemeten concentraties van de aan POC geadsorbeerde metalen. Vooral de hoge piekkoncentraties voor de koperfraktie vallen op. (dag 30 km4, dag 45 km60). Voor de andere metalen blijven de fluktuaties beperkt.

De waarden voor de coëfficiënten en de konstanten zijn aan de literatuur ontleend (zie bijlage 9.2, tabellen 1 en 2). De in

de berekeningen gebruikte waarden zijn te vinden in bijlage 9.4 (MUM.INP).

De figuren R10 t/m R12 geven de gebruikte NOSPEC veldgegevens voor de concentraties in mosselen.

De koper concentraties op het 4 km en het 10 km meetpunt vertonen een uitschieter. De veldwaarden voor aan POC geadsorbeerd koper (fig. R7) zijn uitermate variabel. Een vergelijking van accumulatie en eliminatie snelheden geeft aan dat de uitschieters niet veroorzaakt kunnen zijn door opgenomen koper. Mogelijk worden de hoge concentraties veroorzaakt door de maaginhoud van de mosselen.

6.2.4 Berekeningsmethode

Voor enkele van de afzonderlijke frakties zijn modelruns uitgevoerd. De selectie van de fracties is gebaseerd op de volledigheid van de dataset en de mate waarin de betreffende fractie gedefinieerd is. De volgende frakties zijn gebruikt:

Tabel 3
Gebruikte metaalfrakties in modeltoepassing

fractie	element		
	Cu	Cd	Zn
Totaal opgelost - AAS	+	+	+
Totaal opgelost - ASVuv	+	+	+
Totaal opgelost - ASVzuur	+	-	-
Labelele fractie - ASVlabiel	+	+	+

De gemeten metaal concentraties in ter plekke uitgehangen en bemonsterde mosselen zijn vergeleken met berekende concentraties in mosselen uitgaande van de metaal concentraties van individuele frakties. Van de 5 meetpunten waarvoor data beschikbaar zijn (2, 4, 10, 20 en 60 km uit de kust) zijn 2 meetpunten uitgekozen, nl. 4 km en 60 km uit de kust. De datasets van deze punten zijn het meest compleet. Het model is gekalibreerd met de dataset van het 4 km meetpunt en de data van het 60 km meetpunt zijn gebruikt voor de validatie. Het model is gekalibreerd door via 'trial and error' de waarden voor XFWA en BIND aan te passen. De waarde van XFF0 is gelijkgesteld aan XFWA. Dit is gedaan voor de verschillende

fracties van de drie genoemde metalen (Cu, Cd en Zn). Vergelijking van de zo geoptimaliseerde XFWA en BIND waarden met gegevens uit de literatuur geeft aan welke fraktie het beste gebruikt kan worden om de gemeten akkumulatie/eliminatie kurven te reproduceren.

6.2.5 Resultaten berekeningen voor het 4 km meetpunt (figuren R13-R22)

Speciatie: AAS- totaal

- **Metaal: Koper**

Figuur R13 geeft het verloop van de interne koper concentratie in de mossel uitgaande van de AAS totaalconcentratie. De akkumulatie curve volgt de gemeten concentraties goed met uitzondering van de uitschieter in de meetwaarden die waarschijnlijk veroorzaakt wordt door filtratie van verontreinigd POC. Met identieke EE's voor water en voedsel wordt deze uitschieter niet door het model gereproduceerd.

- **Metaal: Cadmium**

De modelberekening voor cadmium uitgaande van AAS-totaal concentraties (figuur R14) volgt de trend in de meetwaarden maar het model reproduceert niet de dynamiek die in de metingen zichtbaar is. Dit wordt veroorzaakt door lange halfwaardetijden van eliminatie.

- **Metaal: Zink**

De berekening voor zink (figuur R15) reproduceert de trend van de metingen. Opvallend is het vlakke verloop van de curve. Een daling in expositie concentratie (fig R3) komt in geringe mate in de vorm van de curve tot uiting. Ook hier is de dynamiek in de berekende concentraties kleiner dan in de veldgegevens. De steigende trend in de veld concentraties wordt in de berekende curve nauwelijks teruggevonden.

In de volgende tabel worden de optimale waarden van de kalibratie ten koëfficiënten gepresenteerd.

Tabel 4
Optimale coëfficiëntwaarden voor AAS-totaal

fractie AAS - totaal	Cu	Cd	Zn
XFWA	.016	.005	.045
BIND	.80	2.5	1.4
Halfwaardetijd elim. max	37	117	65
Halfwaardetijd elim. min	23	74	42

Speciatie: ASV - uv

- **Metaal: Koper**
De berekende koperconcentraties, uitgaande van de gegevens voor de ASVuv fractie (figuur R16), komen goed overeen met de meetgegevens, met uitzondering van de uitschieter rond dag 120.
- **Metaal: Cadmium**
De berekende waarden voor cadmium (figuur R17) vertonen hetzelfde beeld als wanneer de AAS-totaal gegevens worden gebruikt in de berekeningen (figuur R14): De trend van de meetgegevens wordt goed gevolgd maar de dynamiek is te traag.
- **Metaal: Zink**
De berekende waarden voor zink (figuur R18) wijken af van de veldgegevens. De trend in de mossel meetgegevens komt niet overeen met de opgeloste concentratie kurve (fig. R5). Het valt niet te verwachten dat het model de gemeten concentraties kan reproduceren uitgaande van de ASV-uv fractie gegevens.

Tabel 5
Optimale coëfficiëntwaarden ASV-uv

fractie ASV - uv	Cu	Cd	Zn
XFWA	.022	.006	.055
BIND	.65	1.85	1.25
Halfwaardetijd elim. max	30	86	58
Halfwaardetijd elim. min	19	55	37

Speciatie: ASV - zuur

- **Metaal: Koper**
De in figuur R19 gepresenteerde modelresultaten, uitgaande van de ASV - zuur fractie, komen goed overeen met de meetgegevens, wederom de uitschieter uitgezonderd.
- **Metaal: Cadmium**
Geen veldgegevens beschikbaar.
- **Metaal: Zink**
Geen veldgegevens beschikbaar.

Tabel 6
Optimale coefficientwaarden ASV-zuur

fractie			
ASV - zuur	Cu	Cd	Zn
XFWA	.035	-	-
BIND	.80	-	-
Halfwaardetijd elim. max	37	-	-
Halfwaardetijd elim. min	26	-	-

Speciatie: ASV - labiel

- **Metaal: Koper**
De berekende concentraties, uitgaande van de ASVlabiel speciatie, (figuur R20), komen goed overeen met de meetgegevens, met uitzondering van de uitschieter. Rond dag 140 veroorzaakt een piek in de ASVlabiel concentratie (figuur R1) een toename van de berekende concentratie welke niet in de en. meetgegevens terug wordt gevonden.
- **Metaal: Cadmium**
De trend in cadmium gehalten wordt gereproduceerd (fig. R21) maar de dynamiek in de meetgegevens komt niet naar voren in de t modelresultaten.
- **Metaal: Zink**
De modelresultaten (figuur R22) wijken af van de veldgegevens. De gemeten dynamiek kan niet worden gereproduceerd.

Tabel 7
Optimale coefficientwaarden ASV-labiel

fractie ASV - labiel	Cu	Cd	Zn
XFWA	.035	.005	.060
BIND	1.50	2.40	1.50
Halfwaardetijd elim. max	70	112	70
Halfwaardetijd elim. min	45	72	45

6.2.6 Vergelijking met literatuur gegevens

De voor de verschillende fracties geoptimaliseerde coefficientwaarden worden hierna vergeleken met literatuurwaarden. Op grond hiervan kan worden beoordeeld welke fractie het best voldoet. Voor onderstaande tabel zijn de geoptimaliseerde waarden van de coefficient BIND omgerekend naar halfwaardetijd (zie 4.4) omdat dan rechtstreeks kan worden vergeleken met halfwaardetijden uit de literatuur.

Tabel 8

Overeenkomst tussen modelresultaten en literatuurgegevens

Koper Speciatie:	lit.	AAS-tt	ASV-uv	ASV-zu	ASV-lbl
EE	.0025-.016	.016	.022	.035	.035
Half. tijd max	10	37	30	37	70
Half. tijd min	4	23	19	26	45
Cadmium Speciatie:	lit.	AAS-tt	ASV-uv	ASV-zu	ASV-lbl
EE	.000 -.013	.005	.006	-	.005
Half. tijd max	178	117	86	-	112
Half. tijd min	72	74	55	-	72
Zink Speciatie:	lit.	AAS-tt	ASV-uv	ASV-zu	ASV-lbl
EE minimaal	.0026-.012	.045	.055	-	.060
Half. tijd max	60	65	58	-	70
Half. tijd min	50	42	37	-	45

Uit de tabel blijkt dat met name voor koper de halfwaardetijden afwijken van de literatuurwaarden en meer dan een faktor 2 hoger zijn. De extractie efficiënties zijn eveneens hoger. De optimale coëfficiëntwaarden verkregen met AAS-totaal gegevens den liggen het dichtst bij de literatuurwaarden.

Bij vergelijking van de resultaten voor cadmium blijken de halfwaardetijden van twee frakties goed in overeenstemming met de literatuur. Bovendien vallen de EE's binnen de grenzen van de literatuurwaarden. Ook voor cadmium kunnen de met de AAS-totaal concentratie verkregen coëfficiëntwaarden het beste worden gebruikt.

De halfwaardetijden verkregen met de verschillende zink fracties zijn, ondanks de nauwe grenzen, in goede overeenstemming met de literatuur. De EE's echter zijn veel hoger (>4*), waarbij de waarde op grond van AAS-totaal metingen nog het dichtst in de buurt komt.

6.2.7 Validatie van het model

Om een indruk te krijgen van de bruikbaarheid van het dynamische model is gevalideerd met de meetgegevens afkomstig van het

meetpunt op 60 km uit de kust. Aangenomen is dat de afstand tussen de twee meetpunten (54 km) voldoende is om van onafhankelijke datasets te kunnen spreken. Deze aanname lijkt gerechtvaardigd omdat tussen deze punten grote concentratieverschillen bestaan. Bij deze validatie zijn de relevante input gegevens aangepast; de in de kalibratie geoptimaliseerde waarden voor coëfficiënten en konstanten zijn vanzelfsprekend niet veranderd.

6.2.8 Validatie resultaten

- **Koper**
In de figuren R23 t/m R26 zijn voor de vier frakties (AAS-totaal, ASV-uv, ASV-zuur en ASV-labiel) de modelresultaten weergegeven. De berekende eliminatiesnelheid is tussen dag 90 en 120 steeds lager dan in werkelijkheid. Ook de stijging van de interne concentratie na dag 140 wordt bij geen enkele fractie gereproduceerd. De gekalibreerde halfwaardetijd is op grond van de gegevens voor dit meetpunt duidelijk te hoog. Bovendien is het steady state niveau dat bereikt wordt in alle gevallen te hoog.
- **Cadmium**
De figuren R27 t/m R29 geven de resultaten van de berekeningen voor de accumulatie van cadmium. Hoewel de trend in de concentratie goed overeenkomt met de meetgegevens wordt de dynamiek niet gereproduceerd.
- **Zink**
De berekende accumulatie van zink is weergegeven in de figuren R30 t/m R32. Evenals bij cadmium vertoont de berekende interne concentratie weinig dynamiek. De berekeningen vertonen een snellere eliminatie dan de metingen. Het uiteindelijk ingestelde evenwichtsnivo in de berekeningen is ongeveer 25% lager dan in de meetgegevens.

7.0 DISKUSSIE

In de discussie worden de modelformuleringen besproken en worden de modelresultaten vergeleken met de veldmetingen. Deze vergelijking kan slechts met grote voorzichtigheid worden gedaan. In het algemeen vertonen de veldgegevens een meetonzekerheid (afgeleid uit duplicaten) die niet verwaarloosbaar is ten opzicht van de veranderingen in de interne concentratie van de mosselen. Daarbij is de variatie in de tijdseries relatief klein, hetgeen een betrouwbare calibratie moeilijk maakt. De calibratie en verificatie leveren daarom eerder inzicht in het gedrag van het model dan dat ze geschikt zijn om koëfficiëntwaarden vast te stellen.

In het algemeen geldt dat de gemeten accumulatie-niveaus redelijk worden gereproduceerd maar dat de berekende accumulatie-niveaus trager veranderen dan de gemeten accumulatie-niveaus. Verder komen de gekalibreerde waarden van de twee variabelen waarmee het model is gekalibreerd, niet goed overeen met literatuurgegevens.

De resultaten van het model geven echter vooralsnog geen aanleiding de opzet van het model te verwerpen.

7.1.1 Aannamen en hypothesen

Voor de formulering van opname en afgifte processen is aangenomen dat opname plaatsvindt door passieve diffusie (Simkiss 1983) en dat excretie een actief proces is (George 1980) (zie hoofdstuk 2 en 3). Deze aannamen leiden ertoe dat de opname recht evenredig is met de veldconcentratie. De actieve eliminatie is gebaseerd op de respiratiesnelheid waarbij verschillen tussen de metalen zijn geformuleerd m.b.v. een specifieke BIND-factor.

De modelresultaten bevestigen het optreden van actieve eliminatie van koperspecies, omdat de geoptimaliseerde waarde voor de BIND factor kleiner is dan 1. Dit geeft aan dat de excretie van koper sneller verloopt dan het metabolisme van de mossel. Deze resultaten zijn in overeenstemming met de literatuur.

Voor de metalen cadmium en zink berekent het model de juiste steady-state concentraties maar wordt de gemeten variatie in de accumulatie-niveaus niet gereproduceerd. Dit is een gevolg van hoge halfwaardetijden. Voor Cd en Zn zijn de optimale BIND factoren > 1 . Met behulp van de huidige modelformuleringen kan de trage dynamiek niet worden opgeheven.

7.1.2 Bioenergetische vergelijkingen

Het gebruik van veldgegevens als basis voor de berekening van groei en biomassa lijkt een goed uitgangspunt. Op deze wijze worden mogelijke artefakten veroorzaakt door geschatte waarden van groeiparameters geminimaliseerd. De invloed van groei op akkumulatienivo's is overigens gering, zoals blijkt uit vergelijking van de diverse rates. Van groter belang zijn het ventilatievolume en de respiratiesnelheid. Hierover zijn geen NOSPEC-meetgegevens beschikbaar. Uit de modelresultaten blijkt niet dat de gebruikte schattingen onvoldoende zijn, hoewel de in vergelijking met de metingen te trage veranderingen in berekende accumulatie niveaus misschien kunnen worden verklaard door in werkelijkheid optredende variaties in het ventilatievolume o.i.v. voedselaanbod.

Kinetische vergelijkingen

De gebruikte kinetiek in het model leidt tot een redelijke reproductie van de meetgegevens. Tijdens de kalibratie bleek dat de waarden van kinetische coëfficiënten XFWA, XFFO en BIND de modelresultaten sterk beïnvloeden. De uiteindelijk gekozen waarden zijn gepresenteerd in hoofdstuk 6. Het akkumulatie nivo wordt bepaald door de verhouding tussen XFWA, XFFO en BIND. De op grond van deze verhouding bepaalde evenwichtsnivo's blijken voor koper goed overeen te komen met de in het veld gemeten waarden. De overige metalen leveren slechtere resultaten op. De gemeten dynamiek van de opgeloste concentraties wordt in de berekende akkumulatieniveaus nauwelijks zichtbaar. Dit wordt veroorzaakt door de verhouding van de opname- en afgifte-fluxen.

Koëfficiënt setting

De waarden van de coëfficiënten zijn geoptimaliseerd voor de afzonderlijke opgeloste metaalfracties door reproductie van de akkumulatieniveaus op het 4 km meetpunt. Wanneer de AAS-totaal concentraties worden gebruikt als invoer voor het model worden de gemeten akkumulatieniveaus het best gereproduceerd en wijken de waarden van de coëfficiënten het minst af van de literatuur. Vergelijking van gekalibreerde waarden van de EE's en halfwaardetijden met uit de literatuur berekende waarden geeft aan dat

- bij koper de waarden van de geoptimaliseerde EE's en halfwaardetijden groter zijn dan de uit de literatuur afgeleide waarden
- bij cadmium redelijke overeenstemming bestaat
- bij zink de geoptimaliseerde EE's veel hoger zijn maar dat de halfwaardetijden goed overeenkomen

Hiervoor kunnen de volgende mogelijke oorzaken worden genoemd:

1. De (uit de in de literatuur beschreven experimenten) berekende EE's zijn te laag
2. De gemeten koper concentraties zijn te laag

3. De berekende ventilatie volumes zijn te laag
4. De bijdrage uit voedsel is hoger dan berekend (5%)

De mogelijkheden 2 en 4 zijn het minst waarschijnlijk. Op basis van de kalibratie m.b.t. de accumulatie van koper in in de mossel lijkt een grotere bijdrage van aan POC geadsorbeerd koper mogelijk maar op grond van de literatuur lijkt een bijdrage uit voedsel groter dan 10% echter niet reeel (zie ook hieronder). Een andere mogelijkheid ter verklaring is dat er in een mossel een hoeveelheid voedsel aanwezig is die nog niet is verteerd. De aan dit voedsel geadsorbeerde metalen worden wel meegemeten maar blijven buiten de berekeningen. Ook hiermee kan echter de discrepantie niet worden verklaard omdat de bijdrage van deze hoeveelheid hooguit enkele procenten is van de totale inhoud, gezien het ventilatievolume, de concentraties van aan POC geadsorbeerd metaal en de gemiddelde verblijftijd in de mossel. Er kan geen uitspraak worden gedaan over mogelijkheden 1 en 3 omdat hiervoor gegevens ontbreken.

7.1.3 Invloed concentratie in voedsel

De fractie van het opgenomen metaal dat afkomstig is van voedsel is gegeven in de bijlagen (bijlage 9.5; ABIC1.out kolom FWP (%)). Behalve voor de periode dat de geadsorbeerd koper concentraties enorm hoog zijn, wordt relatief weinig koper met het voedsel opgenomen. Ook voor cadmium en zink geldt dat relatief weinig opgenomen wordt uit het voedsel. Dit is in overeenstemming met de literatuur.

7.1.4 Invloed gebruik metaalspeciaties

Uit de resultaten kan gekonkludeerd worden dat de gebruikte opgeloste metaalspeciaties voor opname door de mossel nauwelijks invloed heeft op de resultaten. Gekalibreerde coefficientsettings leveren over het algemeen de beste resultaten voor de AAS-totaal dataset. Het onderscheid in verschillende opgeloste vormen van de metalen met behulp van chemische analyse technieken heeft niet geresulteerd in de herkenning van vormen die met voorkeur door de mossel worden opgenomen.

De onnauwkeurigheden van de meetmethoden in aanmerking genomen laten de meetresultaten zien dat er tussen de meetmethoden veel overlap bestaat. Er kan dan ook nauwelijks een voorkeur voor bepaalde speciaties verwacht worden.

7.1.5 Verifikatie

Het toepassen van het gekalibreerde model op een andere dataset levert twijfelachtige resultaten op. Ten eerste blijken de gekalibreerde halfwaardetijden voor koper voor dit meetpunt te hoog. Dit betekent dat deze waarden meer in de buurt van literatuur waarden lijken te horen dan op grond van de kalibratie berekend werd. Het is mogelijk dat de geringe afname in de tijd van akkumulatienivo's op het kalibratie meetpunt wordt overheerst door andere processen zodat de eliminatiesnelheid niet goed kan worden ingeschat.

Steady-state nivo's worden door het model voor koper en zink onderschat. De oorzaak hiervan is mogelijk een verandering in de beschikbaarheid van de metalen of ander gedrag van de organismen dan in de huidige formuleringen wordt meegenomen.

Over het algemeen kan worden gesteld dat door het ontbreken van sterke gradienten in de meetset de mogelijkheid aanwezig is dat meetfouten de setting van kalibratiecoëfficiënten hebben beïnvloed. Daardoor zijn mogelijk eveneens de resultaten van de verifikatie runs negatief beïnvloed.

7.1.6 Vergelijking met resultaten van de NOSPEC exercitie

In het kader van deze studie en de genoemde NOSPEC activiteiten is vanuit verschillende invalshoeken bekeken of een uitspraak kon worden gedaan over de opneembaarheid van verschillende metaalfrakties door de mossel. Hierbij kan een tweedeling worden gemaakt tussen de dynamische benadering in dit rapport en de statistische en steady state benadering in het NOSPEC-kader. Hoofdkonklusies uit NOSPEC welke van belang zijn voor deze studie zijn:

1. Korrelatieberekeningen tussen opgeloste concentraties en concentraties in mosselen vertoonde voor de totaal opgeloste fraktie het beste verband, m.u.v. cadmium totaal. Hier werd de labiele fraktie als fraktie met de beste korrelatie bepaald.
2. Met behulp van een eenvoudig model werden de evenwichtskoncentraties in de mosselen berekend. Zowel de evenwichtskoncentraties als de gemeten concentraties bleken gerelateerd aan de concentraties in het omringende water. De berekende evenwichtskoncentraties in de mossel bleken slechter te correleren met de opgeloste concentraties dan de gemeten concentraties in de mossel. De met dit eenvoudige model berekende halfwaarde tijden voor eliminatie wijken sterk af van de met UPTIMUM berekende waarden.

metaal	halfwaardetijd (d)	
	NOSPEC	UPTIMUM
koper	3.2	23 - 37
cadmium	10.5	74 - 117
zink	10.5	42 - 65

Deze afwijkingen kunnen zijn veroorzaakt door het feit dat in UPTIMUM slechts gebruik is gemaakt van data van mosselen die langdurig op het meetpunt zijn uitgezet. Mogelijk introduceert het gebruik van alle mosselgegevens, zoals in de NOSPEC-studie (ook mosselen die kort zijn uitgehangen), een grote ruis bij het berekenen van de halfwaardetijden. Het is niet duidelijk waar de betrouwbaarheids grenzen van de op basis van 'trial and error' berekende NOSPEC gegevens liggen. Tenslotte is het mogelijk dat ook in NOSPEC de combinatie van kleine gradienten en meetfouten voor biologische en fysisch-chemische variabelen een grote rol speelt in de ingeschatte halfwaardetijden.

Het belang van de NOSPEC exercitie

Het uitvoeren van een grootschalig samenhangend meetprogramma waarbij tegelijkertijd fysisch-chemische en biologische parameters zijn bestudeerd heeft een schat aan gegevens opgeleverd over de relaties tussen de verschillende milieuparameters. Een belangrijke doelstelling, het leggen van verbanden tussen de aanwezigheid van bepaalde species en bioakkumulatieniveaus in *Mytilus edulis*, is niet bereikt. Het project heeft niet geleid tot een keuze van een bepaald species waarmee de akkumulatie nivo's goed kunnen worden verklaard. Deze exercitie heeft wel geleid tot inzicht in de dynamiek van de akkumulatie van metalen door de mossel, waarbij bovendien het inzicht is vergroot in de processen die een rol spelen bij akkumulatie. De konklusie uit de resultaten dat de totale opgeloste concentratie in voldoende mate de akkumulatieniveau's van zware metalen kan verklaren sluit niet uit dat verbetering van meetmethoden in de toekomst nog zal leiden tot andere inzichten.

8.0 KONKLUSIES

Bioenergetische formuleringen

De modelformuleringen zijn zodanig dat het ventilatievolume een grote invloed heeft op de hoeveelheid mikroverontreinigingen die door het organisme wordt opgenomen. Ook de respiratiesnelheid is van belang. Omdat alle bioenergetische variabelen in het model gekoppeld zijn aan meetgegevens en de waarden van de constanten gebaseerd zijn op toegepaste filterfeeder modellen wordt niet verwacht dat hier grote afwijkingen zijn geïntroduceerd. Gekonkludeerd wordt dat de in het model gebruikte bioenergetische formuleringen voorlopig voldoende gedetailleerd zijn, mede gezien de beschikbaarheid van veldgegevens. Een kanttekening wordt geplaatst bij de formulering van de eliminatie. Uit de modelresultaten blijkt dat de berekende eliminatie snelheden m.n. voor koper een onderschatting zijn van de gemeten snelheden. Mogelijk moet hiervoor een meer uitgebreide formulering worden geïmplementeerd.

Kinetische formuleringen

De gebruikte kinetische formuleringen, die uitgaan van lineaire relaties, blijken op grond van de resultaten voldoende voor de berekening van accumulatie-nivo's. Hoewel de dynamiek van het model te traag is wordt verdere detaillering niet noodzakelijk geacht wanneer het model wordt toegepast voor veldsituaties.

Resultaten kalibratie en validatie

Uit de resultaten van de kalibratie berekeningen wordt gekonkludeerd dat het model in staat is in de veldsituatie gemeten accumulatie-nivo's te reproduceren. Vooral voor koper zijn de resultaten redelijk. Het verloop in de gemeten accumulatie-nivo's wordt in de modelberekeningen redelijk gevolgd.

De accumulatie-nivo's van cadmium en zink in mosselen worden door het model benaderd. De in het veld gemeten dynamiek wordt door het model nauwelijks gereproduceerd. Dit gedrag wordt hoofdzakelijk bepaald door de verhouding tussen opname en eliminatie fluxen, m.a.w. door de halfwaardetijd.

Toepassing van de gekalibreerde koëfficiënt waarden op een andere dataset levert geen goede resultaten op. Het model berekent bij andere fysisch-chemische randvoorwaarden accumulatiekurves die voor koper en cadmium het juiste nivo hebben in vergelijking met velddata en die de nivo's voor zink onderschatten. Voor koper leiden de gekalibreerde halfwaardetijden tot een te trage eliminatie op het validatie meetpunt. Een oorzaak kan zijn dat de kalibratie dataset geen grote verschillen in de tijd vertoonde, waardoor coëfficiënten moeilijk zijn in te schatten tijdens de kalibratie. Dit euvel komt dan tijdens de validatie eveneens tot uiting.

De speciatiemetingen

De modelresultaten leiden tot de konklusie dat het niet van essentieel belang is een groot aantal speciatiemetingen uit te voeren. Met gegevens van AAS-totaal metingen en geadsorbeerde concentraties worden de gemeten akkumulatienivo's redelijk berekend. Uit de huidige gegevens blijkt geen onderscheid tussen de diverse metaalspeciatiën.

Het is echter van belang op te merken dat deze konklusie, welke overigens overeenkomt met de konklusies van de NOSPEC exercitie, kunnen zijn beïnvloed door de aard van de dataset, nl. het ontbreken van sterke gradienten in de tijd.

Bruikbaarheid van het model

Uit de vergelijking van de resultaten van kalibratieberekening voor het meetpunt op 4km met de resultaten van de validatieberekening voor het meetpunt op 60km komt niet naar voren dat de huidige modelopzet moet worden afgewezen. Het is echter wel duidelijk dat verdere ontwikkeling van het model noodzakelijk is. Met name is een verbeterd inzicht nodig in afgifte-processen van zware metaalspecies door mosselen. Voor het berekenen van accumulatienivo's in veldsituaties wordt het huidige model bruikbaar geacht.

8.1 AANBEVELINGEN

Met dit rapport is de ontwikkeling van het model in het kader van NOSPEC en TOW-project T-252 afgerond. Het lijkt zinvol om verdere ontwikkeling in andere studies voort te zetten door het nu beschikbare model toe te passen. Geschikte projecten zijn:

- SAWES - bioakkumulatie modellering in de Westerschelde.
- Toepassing in BEON-kader
- Toepassing in T-250 IMPAQT en UPTAQE
- Toepassing in TNO/DBW/WL "mesocosm onderzoek".

Van belang is de inpassing van dit model in een completer voedselketen model zoals UPTAQE. Hiermee wordt een instrument verkregen waarmee het lot van verschillende groepen mikroverontreinigingen in een ecosysteem kan worden beschreven. Bovendien is aansluiting bij een fysisch-chemisch model daarmee gerealiseerd (IMPAQT).

De verdere ontwikkeling van het model betreft vooral de formulering van eliminatieprocessen en de invloed van variabele ventilatievolumes. Experimenten die goed zijn afgestemd op de modelontwikkeling kunnen hierbij zeer waardevol zijn.

9.0 BIJLAGEN

1. Literatuur
2. Tabellen
3. Figuren
4. Input files
5. Output files

9.1 LITERATUUR

Adema, D.M.M., 1981.

Accumulatie en eliminatie van enkele metalen door de mossel *Mytilus edulis*, volgens laboratorium onderzoek., Rapport MT-TNO, MD-N&E 81/3, 1-32.

Amiard, J.C.; Amiard-Triquet, C.; Berthet, B.; Metayer, C., 1986. Contribution to the ecotoxicological study of cadmium, lead, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*. I. Field study, *Marine Biology*, 90, 425-431.

Amiard-Triquet, C.; Berthet, B.; Metayer, C.; Amiard, J.C., 1986. Contribution to the ecotoxicological study of cadmium, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*., *Marine Biology*, 92, 7-13.

Bayne, B.L., 1976.

Marine mussels their ecology and physiology, International Biological Programme 10, Cambridge University Press, Cambridge.

Borchardt, T., 1983.

Influence of food quantity on the kinetics of cadmium uptake and loss via food and sea water in *Mytilus edulis*., *Marine Biology*, 76, 67-76.

Carpene, E.; George, S.G., 1981.

Absorption of cadmium by gills of *Mytilus edulis* (L.), *Molecular Physiology*, 1, 23-34.

Engel, D.W., 1983.

The intracellular partitioning of trace metals in marine shellfish, *The Science of the Total Environment*, 28, 129-140.

Fowler, S.W.; Heyraud, M.; La Rosa, J., 1987.

Factors affecting methyl and inorganic mercury dynamics in mussels and shrimp, *Marine Biology*, 46, 267-276.

George, S.G.; Pirie, B.J.S., 1979.

The occurrence of cadmium in sub-cellular particles in the kidney of the marine mussel *Mytilus edulis*, exposed to cadmium., *Biochemica et Biophysica Acta*, 580, 234-244.

George, S.G.; Pirie, B.J.S., 1980.

Metabolism of zinc in the mussel, *Mytilus edulis*: a combined ultra structural and biochemical study., *Journal of the Marine Biological Association UK*, 60, 575-590.

- George, S.G., 1980.
Correlation of metal accumulation in mussels with the mechanisms of uptake, metabolism and detoxification: a review, *Thalassia Jugoslavica*, 16 (2-4), 347-365.
- George, S.G., 1983.
Heavy metal detoxification in the mussel *Mytilus edulis* composition of Cd-containing kidney granules (tertiary lysosomes), *Comparative Biochemistry and Physiology*, 76C, 53-57.
- George, S.G., 1983.
Heavy metal detoxification in *Mytilus* kidney - an in vitro study of Cd and Zn binding to isolated tertiary lysosomes, *Comparative Biochemistry and Physiology*, 76C, 59-65.
- Harrison, F.L.; Lam, J.R., 1985.
Partitioning of copper among copper-binding proteins in the mussel *Mytilus edulis* exposed to soluble copper, *Marine Environmental Research*, 16, 151-163.
- Janssen, H.H.; Scholz, N., 1979.
Uptake and cellular distribution of Cadmium in *Mytilus edulis*, *Marine Biology*, 55, 133-141.
- Kay, S.H., 1985.
Cadmium in aquatic food webs, *Residue Reviews*, 96, 13-43.
- King, D.G.; Davies, I.M., 1987.
Laboratory and field studies of the accumulation of inorganic mercury by the mussel *Mytilus edulis*, *Marine Pollution Bulletin*, 18, 40-45.
- Kock, W.C. de; Marquenie, J.M., 1981.
De experimentele toepassing van de mossel, *Mytilus edulis*, L., bij het meten van zware metalen en organische micro-verontreinigingen in Nederlandse kustwateren., *Rapport MT-TNO, MD-N&E 81/2*, 1-37.
- Kohler, K.; Riisgard, H.U., 1982.
Formation of metallothioneins in relation to accumulation of Cadmium in the common mussel *Mytilus edulis*, *Marine Biology*, 66, 53-58.
- Luoma, S.M., 1983.
Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review, *The Science of the Total Environment*, 28, 1-22.

- Luten, J.B.; Bouquet, W.; Burggraaf, M.M.;
 Rauchbaer, A.B.; Rus, J., 1986.
 Trace metals in mussels
 (*Mytilus edulis*) from the Waddenzee, coastal North Sea and the
 estuaries of Ems, Western and Eastern Scheldt., Bulletin of
 Environmental Contamination and Toxicology, 36, 770-777.
- NOSPEC, 1988 (in prep.).
 Biologische beschikbaarheid van toxische stoffen langs
 de Nederlandse kust, WL, IB, TNO, DGW, T0017.
- Pentreath, R.J., 1973.
 The accumulation from water of Zn⁶⁵,
 Mn⁵⁴, Co⁵⁸ and Fe⁵⁹ by the mussel *Mytilus edulis*, Journal Marine
 Biological Association UK, 53, 127-143.
- Rainbow, P.S., 1985.
 Accumulation of Zn, Cu, and Cd by crabs
 and barnacles., Estuarine, Coastal and Shelf Science, 21, 669-686.
- Ray, S., 1984.
 Bioaccumulation of cadmium in marine
 organisms., Experientia, 40, 14-23.
- Riisgard, H.U.; Kiorboe, T.; Mohlenberg, F.; Drabaek, I.;
 Pfeiffer Madsen, P., 1985.
 Accumulation, elimination and
 chemical speciation of mercury in the bivalves *Mytilus edulis*
 and *Macoma balthica*., Marine Biology, 86, 55-62.
- Riisgard, H.U.; Bjornestad, E.; Mohlenberg, F., 1987.
 Accumulation of cadmium in the mussel *Mytilus edulis*: kinetics
 and importance of uptake via food and sea water., Marine
 Biology, 96, 349-353.
- Rooy, N. de, 1988.
 CHARON - documentation report and model manual
- Schulz-Baldes, M., 1974.
 Lead uptake from sea water and food,
 and lead loss in the common mussel *Mytilus edulis*, Marine
 Biology, 25, 177-193.
- Simkiss, K., 1983.
 Lipid solubility of heavy metals in saline
 solutions., Journal of the Marine Biological Association
 UK, 63, 1-7.
- Sunda, W.G.; Engel, D.W.; Thuotte, R.M., 1978.
 Effect
 of chemical speciation on toxicity of cadmium to grass shrimp,
Palaemonetes pugio: importance of free cadmium ion, Environmental
 Science and Technology, 12, 409-413.

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

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

Vries, I. de, F. Hopstaken, H. Goossens, M.B. de Vries, H. de Vries, J. Heringa, 1988. GREWAQ: An ecological model for Lake Grevelingen (The Netherlands). Documentation report, WL, T0215-03.

Vries, M.B. de, H. Goossens, 1987. UPTAQE: A mathematical model for simulation of the accumulation of micro-pollutants in aquatic foodchains, WL, TOW-IW T0250.

Vries, M.B. de, R. van Haren, 1988. UPTiMUM: een dynamische model voor de opname van zware metalen door *Mytilus edulis*. Modelontwikkeling, kalibratie en validatie, WL, TOW-IW T0252.

Vries, D.J. de, 1987. IMPAQT: A mathematical model for simulation of the fate of micro-pollutants in aquatic systems - model description. WL, TOW-IW T0250.

Young, D.R.; Folsom, T.R., .
Loss of Zn65 from the
california sea mussel *Mytilus californianus*,

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

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

9.2 TABELLEN

Tabel 1
Bioenergetische konstanten en coëfficiënten

parameter	waarde	omschrijving	eenheid	bron
WEIGT	.25	startgewicht	gC	GREWAQ
GROWT	.013	relatieve groeisnelheid	1/d	meetwaarden GREWAQ
RCL10	.075	stand.vent.vol. bij 10'C	m3/(gC.d)	meetwaarden GREWAQ
RFEX	.25	Bayne konstante	(-)	"
CTEX	.04	temp.coëff. stand. excr.	1/'C	"
CTGR	.09	groei temp coëff.	1/'C	"
SESF	.025	rel. stand. excr. snelh.	1/d	"
RESF	.025	rel. routine excr. snelh.	1/d	"
XREX	.02	Monod konst. routine excr.	gC/(gC.d)	"

Tabel 2
Kinetische coëfficiënten uit de literatuur

parameter	waarde	omschrijving	eenheid	bron
XFWA Cu	.020	extractie eff. water	(-)	Adema
XFWA Cd	.021			"
XFWA Zn	.0071			"
XFWA Cr	.0014			"
XFWA Hg	.016			"
XFFO Cu	.020	extractie eff.voedsel	(-)	Adema
XFFO Cd	.023			"
XFFO Zn	.0071			"
XFFO Cr	.0014			"
XFFO Hg	.016			"
Hlif Cu	10.	max. half. tijd eliminatie	(d)	Viarengo
Hlif Cd	178.			Borchard
Hlif Zn	60.			Young
Hlif Cr	-			
Hlif Hg	29.			
CTMO Cu	29.50	startwaarde konc. in mossel	ug/gC	Riisgard
CTMO Cd	2.05			NOSPEC
CTMO Zn	436.50			"
CTMO Cr	-			
CTMO Hg	-			
THCON Cu	.001	drempel konc. ess. metaal	ug/gC	Adema
THCON Zn	.001			Adema

9.3 FIGUREN

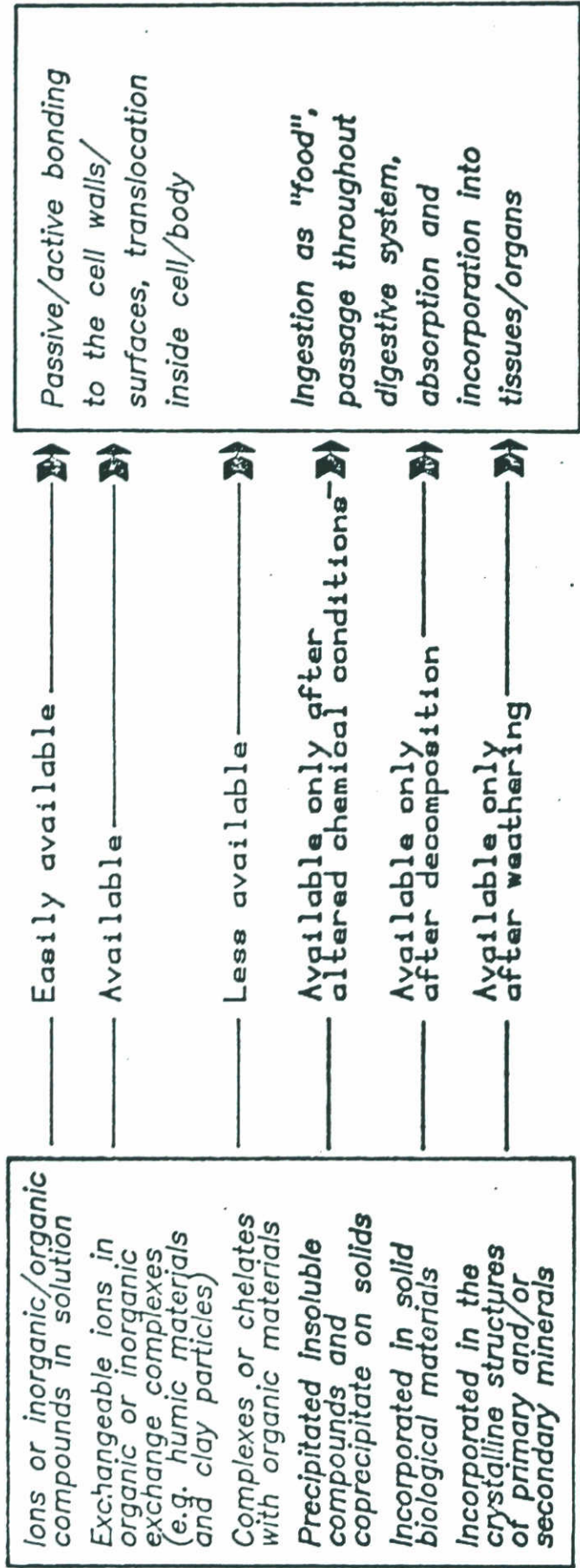
9.3.1 Lijst van figuren

- Figuur 1. Availability of metal forms for uptake
- Figuur 2. Particle retention in filter-feeders
- Figuur 3. Mechanisms of uptake from water
- Figuur 4. Glycogeen inhoud van mossel, seizoensvariaties
- Figuur 5. Metaal concentratie in mossel, seizoensvariaties
- Figuur 6. Akkumulatie en eliminatie curves van Cd in mossel
- Figuur 7. UPTiMUM modelorganisatie
- Figuur 8. Grootte verdeling van metaal bindingsvormen
- Figuur 9. Indeling van bindingsvormen naar labiliteit
- Figuur 10. Opbrengst van verschillende technieken (naar grootte)
- Figuur 11. Opbrengst van verschillende technieken (naar labiliteit)
- Figuur R1. Koper speciaties NOSPEC-dataset, 4km
- Figuur R2. Koper speciaties NOSPEC-dataset, 60km
- Figuur R3. Cadmium speciaties NOSPEC-dataset, 4km
- Figuur R4. Cadmium speciaties NOSPEC-dataset, 60km
- Figuur R5. Zink speciaties NOSPEC-dataset, 4km
- Figuur R6. Zink speciaties NOSPEC-dataset, 60km
- Figuur R7. Koper geadsorbeerd aan POC, NOSPEC dataset
- Figuur R8. Cadmium geadsorbeerd aan POC, NOSPEC dataset
- Figuur R9. Zink geadsorbeerd aan POC, NOSPEC dataset
- Figuur R10. Koper gehalte in mosselen, NOSPEC dataset
- Figuur R11. Cadmium gehalte in mosselen, NOSPEC dataset
- Figuur R12. Zink gehalte in mosselen, NOSPEC dataset
- Figuur R13. Koper AAS coprecipitatie
- Figuur R14. Cadmium AAS coprecipitatie
- Figuur R15. Zink AAS coprecipitatie
- Figuur R16. Koper ASV UV
- Figuur R17. Cadmium ASV UV
- Figuur R18. Zink ASV UV
- Figuur R19. Koper ASV zuur
- Figuur R20. Koper ASV labiel
- Figuur R21. Cadmium ASV labiel
- Figuur R22. Zink ASV labiel
- Figuur R23. Koper AAS coprecipitatie, 60km
- Figuur R24. Koper ASV UV, 60km
- Figuur R25. Koper ASV zuur, 60km
- Figuur R26. Koper ASV labiel, 60km
- Figuur R27. Cadmium AAS coprecipitatie, 60km
- Figuur R28. Cadmium ASV UV, 60km
- Figuur R29. Cadmium ASV labiel, 60km
- Figuur R30. Zink AAS coprecipitatie, 60 km
- Figuur R31. Zink ASV UV, 60km
- Figuur R32. Zink ASV labiel, 60km

AVAILABILITY OF METAL FORMS FOR UPTAKE

Metal forms in the growth medium

Uptake mechanisms



AQUATIC ORGANISMS

METAL POOL

Excretion of metal forms (both in the liquid and solid forms)
 Excretion of complexants
 Leaching and decay

Feed-back mechanisms

figure 1

Particle retention in filter-feeders

Planktonic macrofiltrators

Low efficiency
planktonic bacteria feeders

High efficiency
planktonic bacteria feeders

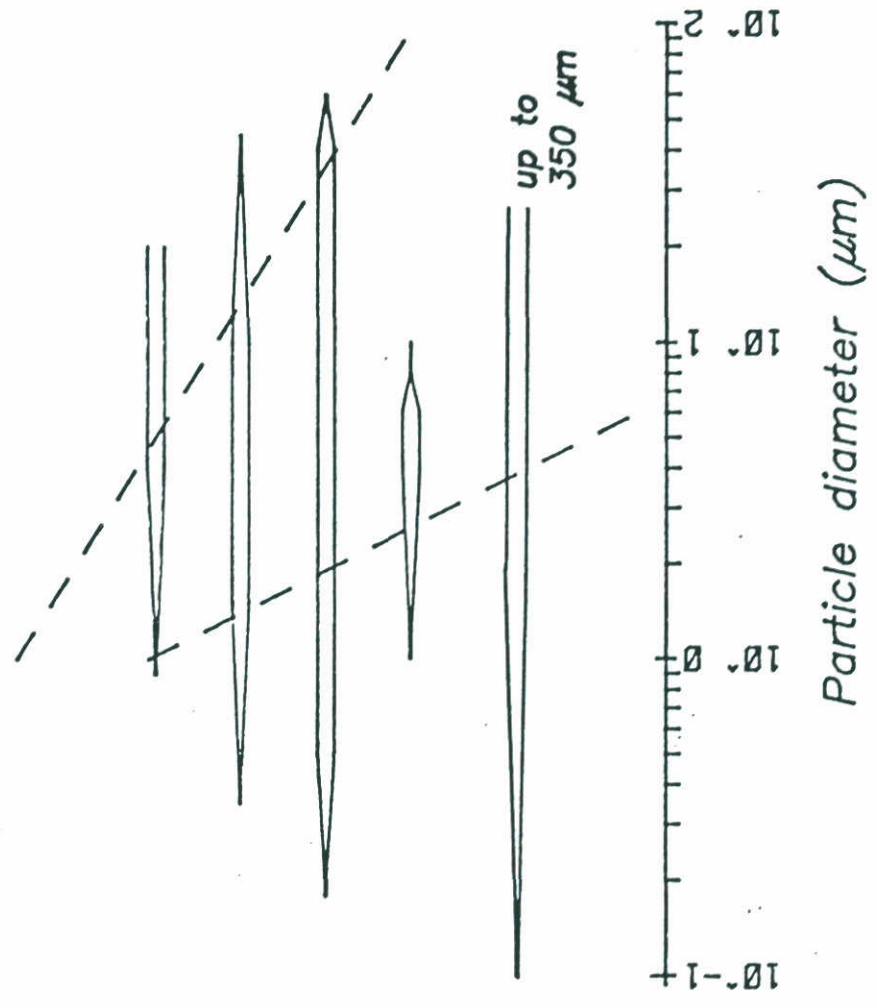
(GELLER & MULLER, 1981)

Suspension feeding bivalves

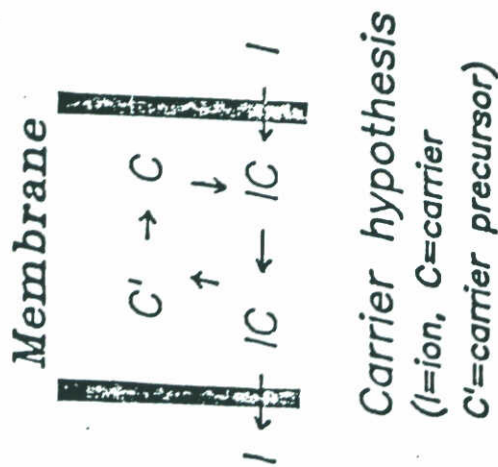
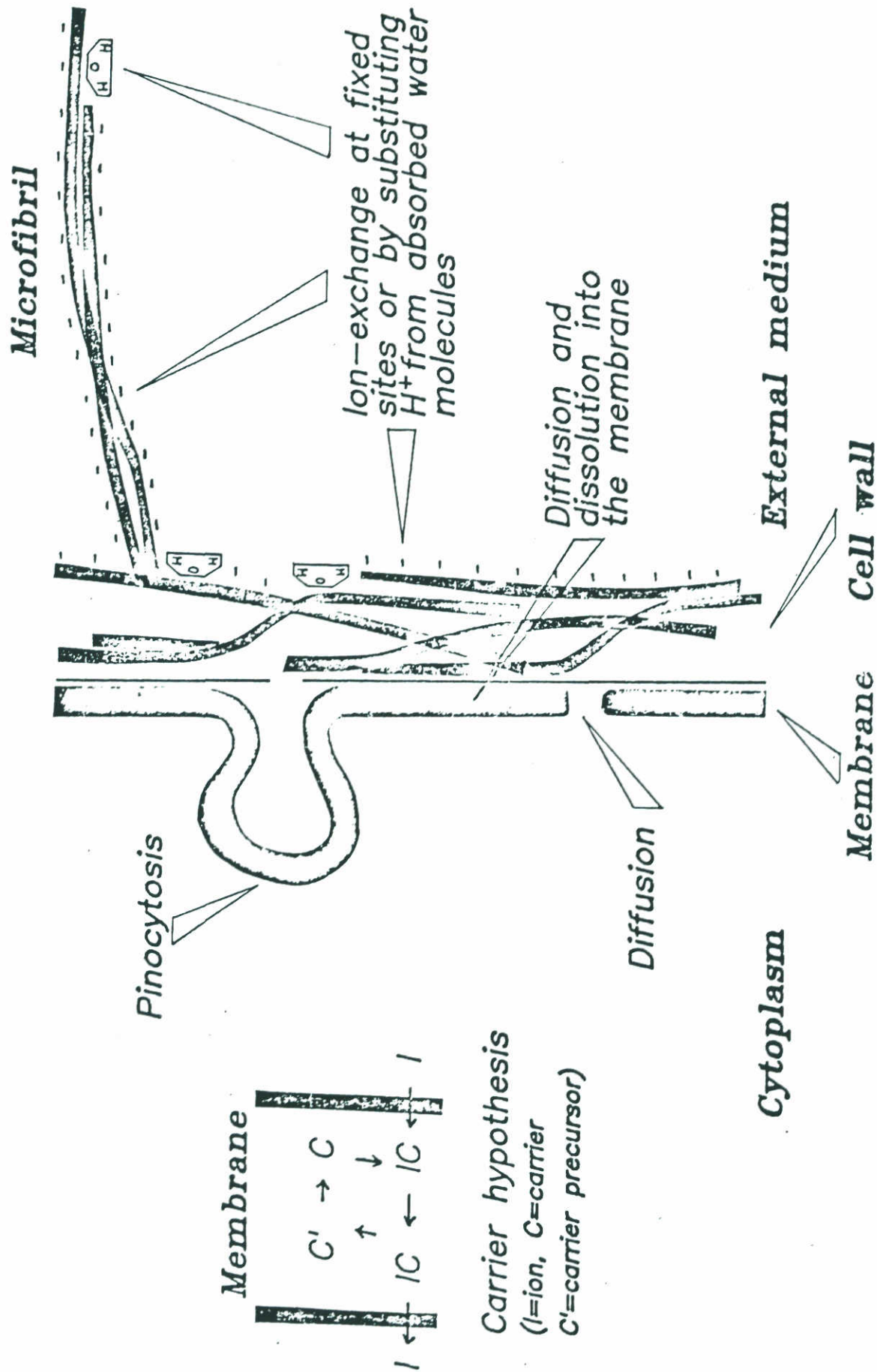
(MØHLENBERG & RIISGARD, 1978)

Aquatic insects

(WALLACE & MERRITT, 1980)



UPTAKE FROM WATER



figuur 4.

figuur 4

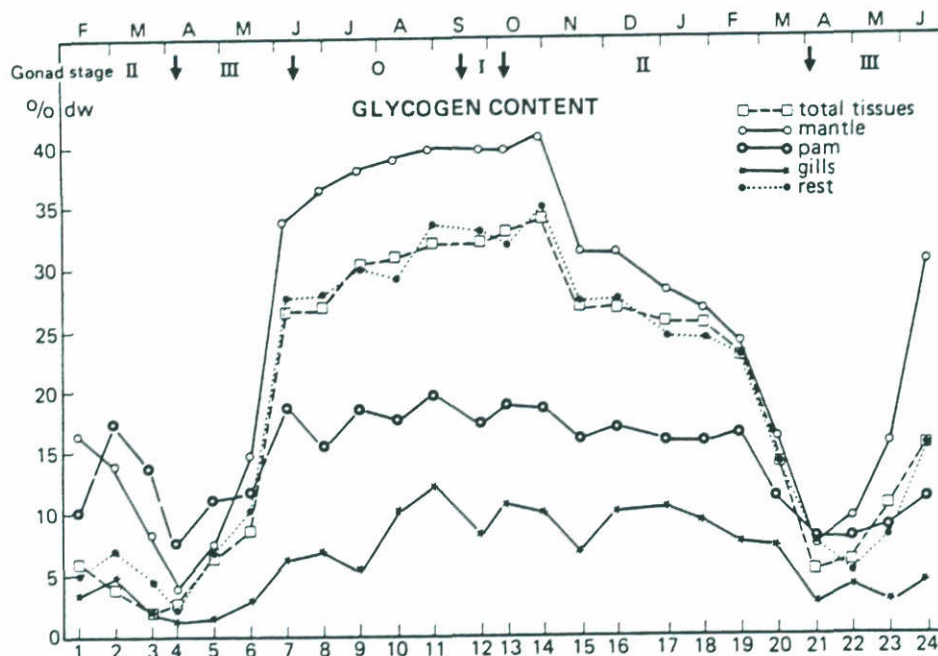
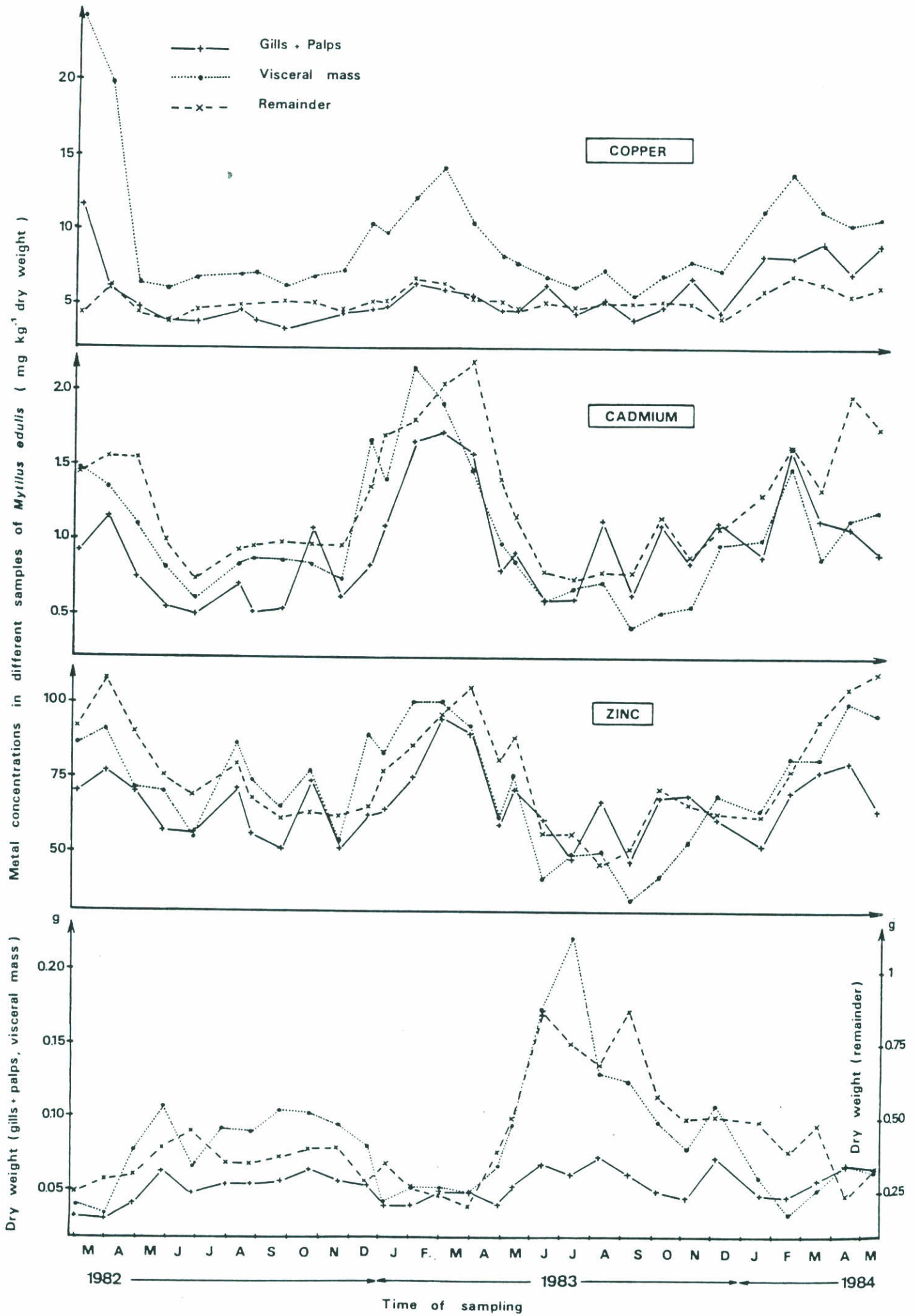
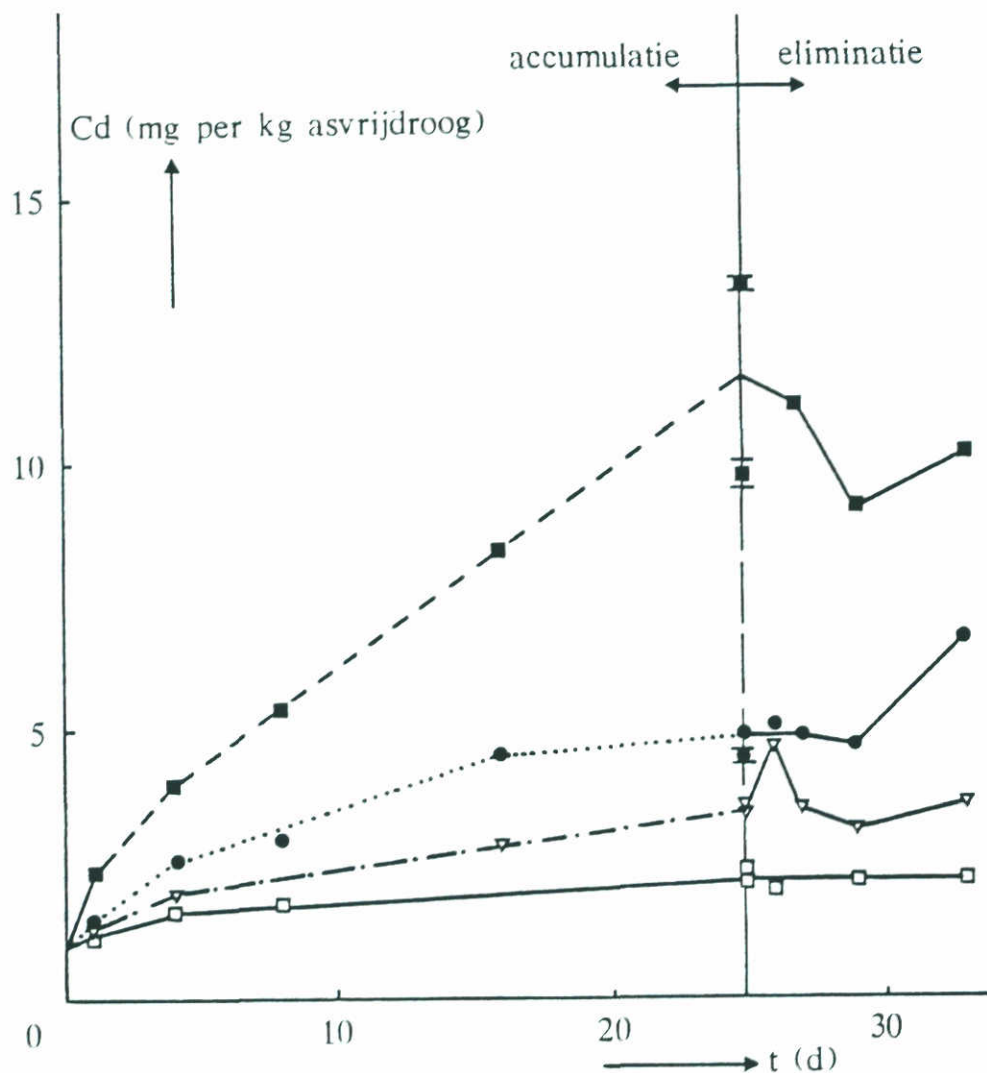


Fig. 2. Seasonal variation in relative amounts of glycogen (% of dry weight) in total tissues and different organs (the stages of gonad development 0 to III are indicated) (after ZANDEE *et al.*, 1980b).

Zandée e.a. 1986

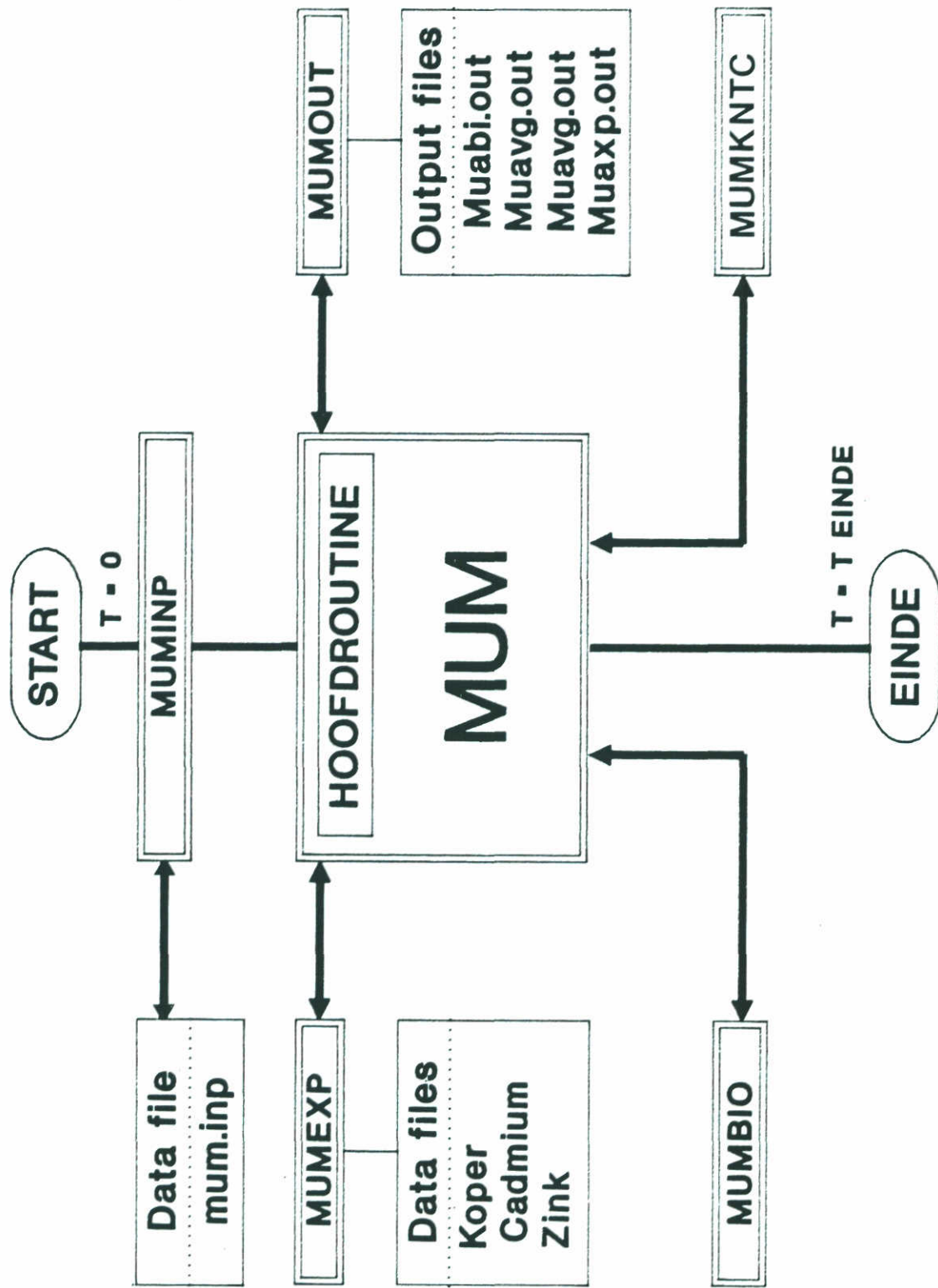




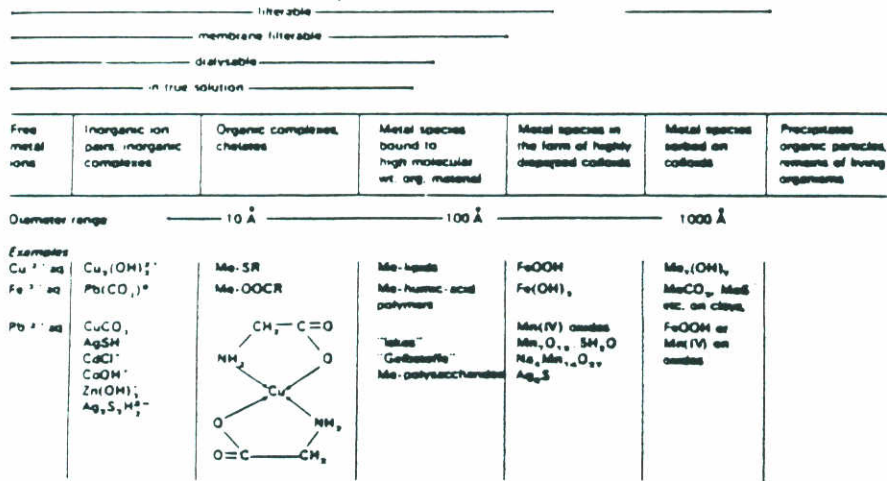
Verloop van het cadmiumgehalte in mosselen, op basis van het asvrijdrooggewicht, tijdens de accumulatie- en eliminatieperiode.

Nominale dosering: $\square-\square$ 0 $\mu\text{g Cd.l}^{-1}$
 $\square-\cdots-\square$ 0,3 $\mu\text{g Cd.l}^{-1}$
 $\blacksquare-\cdots-\blacksquare$ 3,0 $\mu\text{g Cd.l}^{-1}$
 $\bullet\cdots\bullet$ 3,0 $\mu\text{g Cd.l}^{-1}$, uit mengsel.

MODEL ORGANISATIE



Figuur 8.



Figuur 9. Indeling van bindingsvormen naar labiliteit

Wijze van dissociatie:	snel	matig	traag
Labiliteit complex :	zwak	sterk	
Soort verbinding:	anorganisch organisch	organisch	apolaire grote org. moleculen

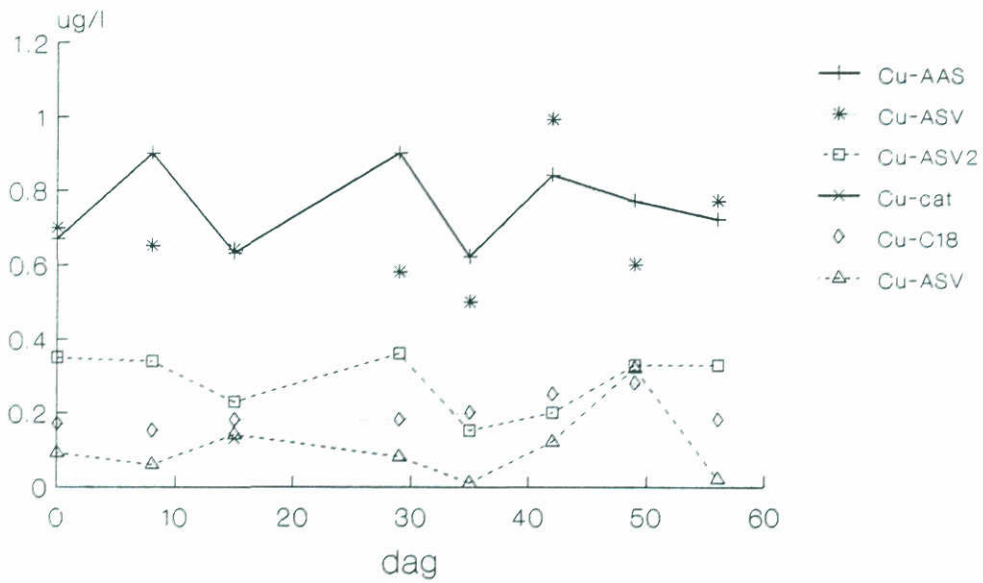
Figuur 10. Overzicht van de met de verschillende technieken te meten complexen (naar grootte)

	klein	groot
grootte		
Cu ²⁺	--	
ASV-labiel	-----	
C18-labiel	-----	
catechol-labiel	-----	
ASV-pH2	-----	
dialyseerbaar	-----	
totaal opgelost	-----	
----- wordt bepaald		 wordt mogelijk bepaald

Figuur 11. Overzicht van de met de verschillende technieken te meten complexen (naar labiliteit)

Wijze van dissociatie:	snel	matig	traag
Labiliteit complex :	zwak	sterk	sterk
Soort verbinding:	anorganisch organisch	organisch	apolaire grote org. moleculen
Cu ²⁺	--		
ASV-labiel	-----		
C18-labiel	-----		
catechol-labiel	-----		
ASV-pH2	-----		
dialyseerbaar	-----		
totaal opgelost	-----		
----- wordt bepaald		 wordt mogelijk bepaald	

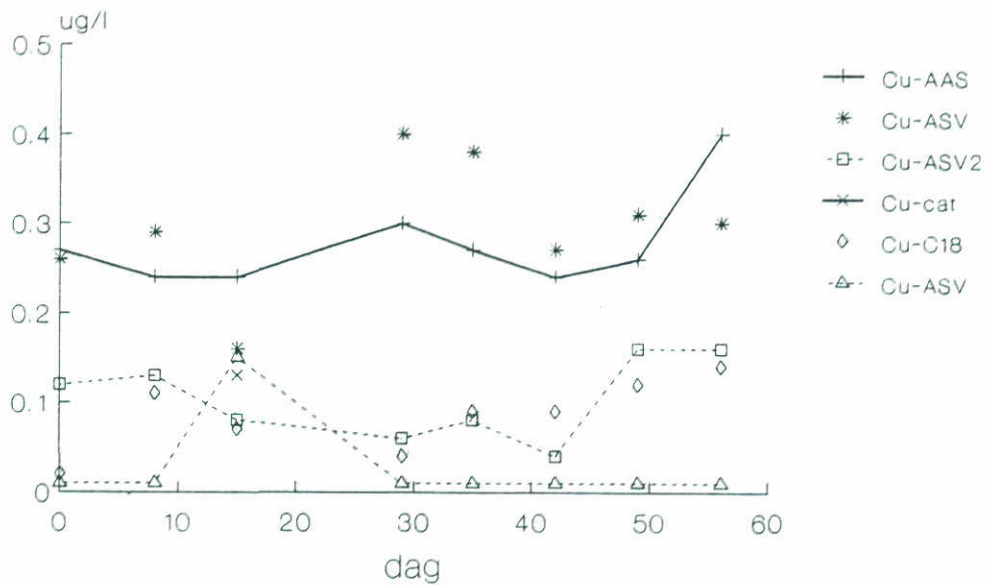
22/1/88



Koper speciaties
NOSPEC - dataset
4 km meetpunt

R1

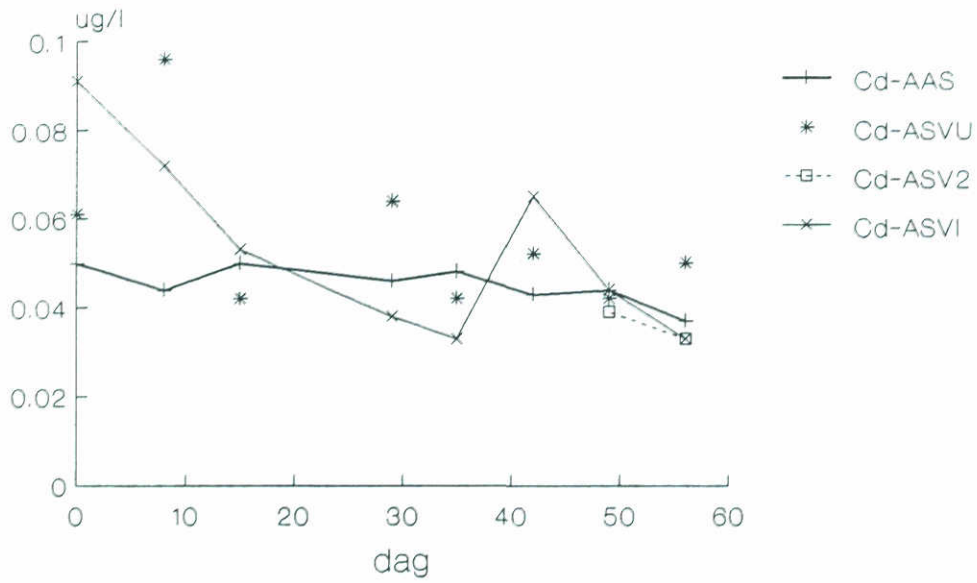
22/1/88



Koper speciaties
NOSPEC - dataset
60 km meetpunt

R2

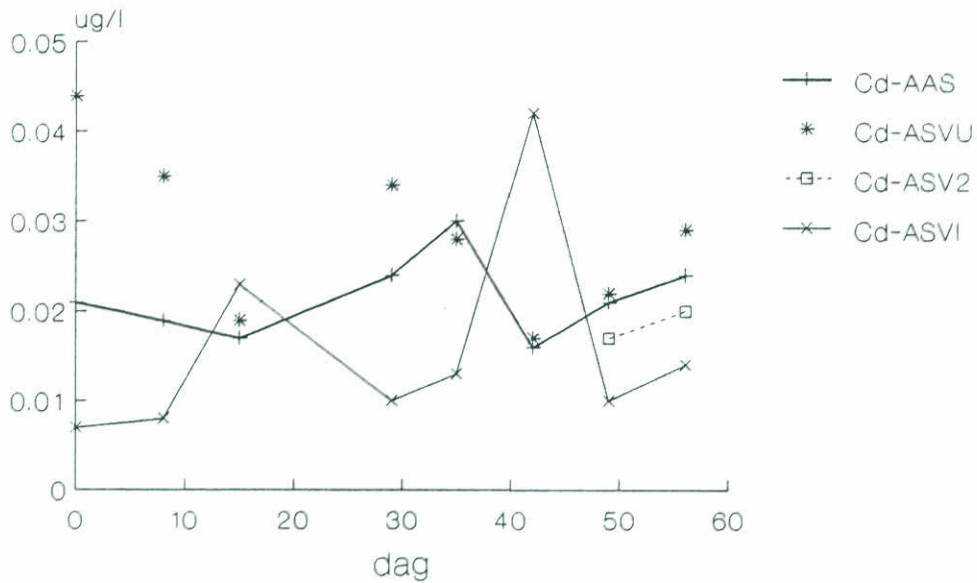
22/1/88



Cadmium speciaties
NOSPEC - dataset
4 km meetpunt

R3

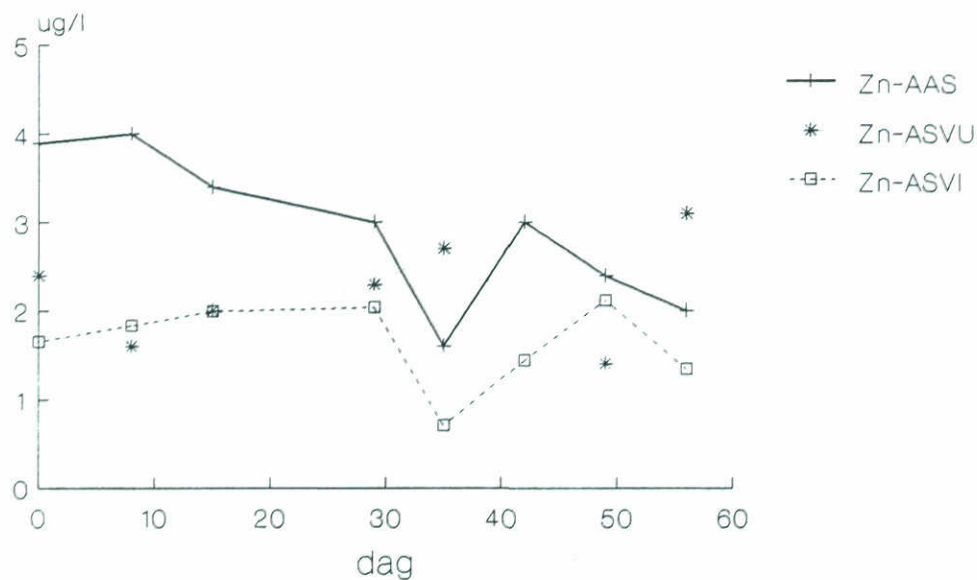
22/1/88



Cadmium speciaties
NOSPEC - dataset
60 km meetpunt

R4

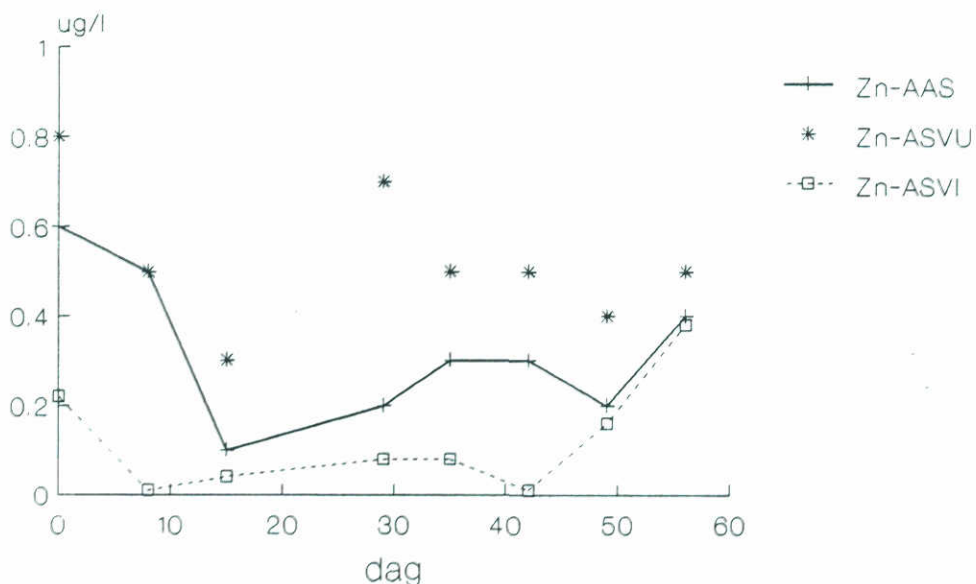
22/1/88



Zink speciaties
NOSPEC - dataset
4 km meetpunt

R5

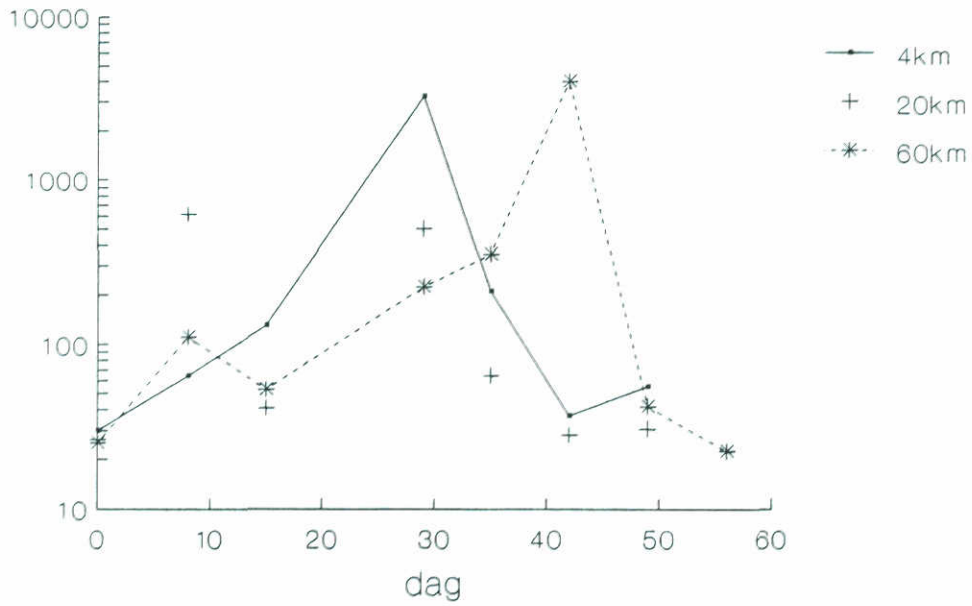
22/1/88



Zink speciaties
NOSPEC - dataset
60 km meetpunt

R6

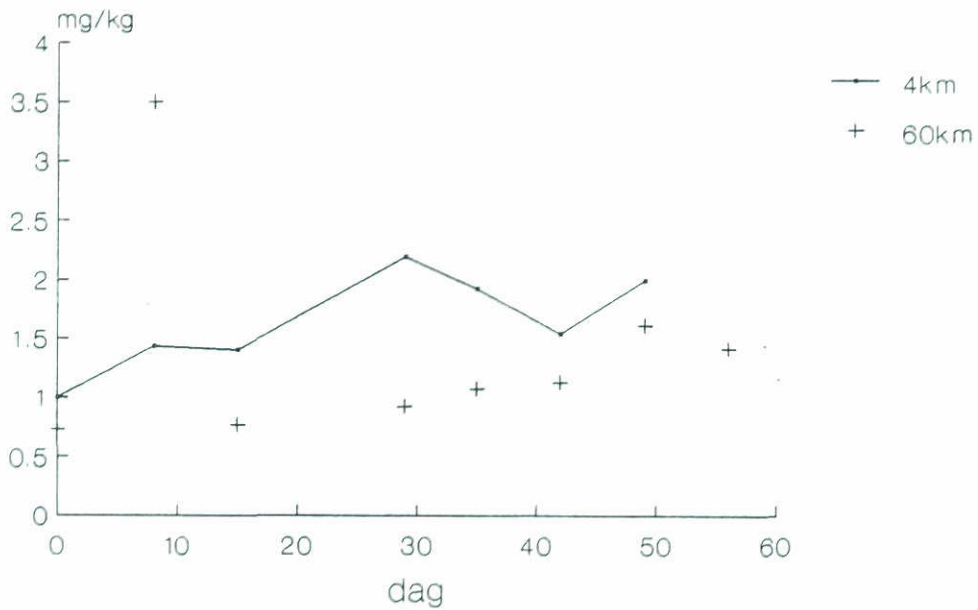
22/1/88



Koper - geadsorbeerd aan POC
NOSPEC - dataset

R7

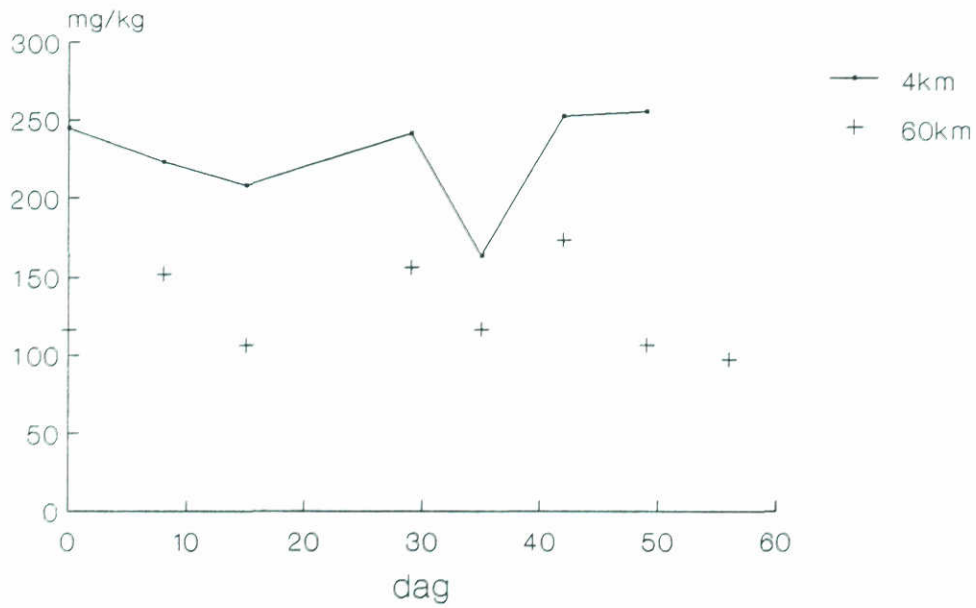
22/1/88



Cadmium - geadsorbeerd aan POC
NOSPEC - dataset

R8

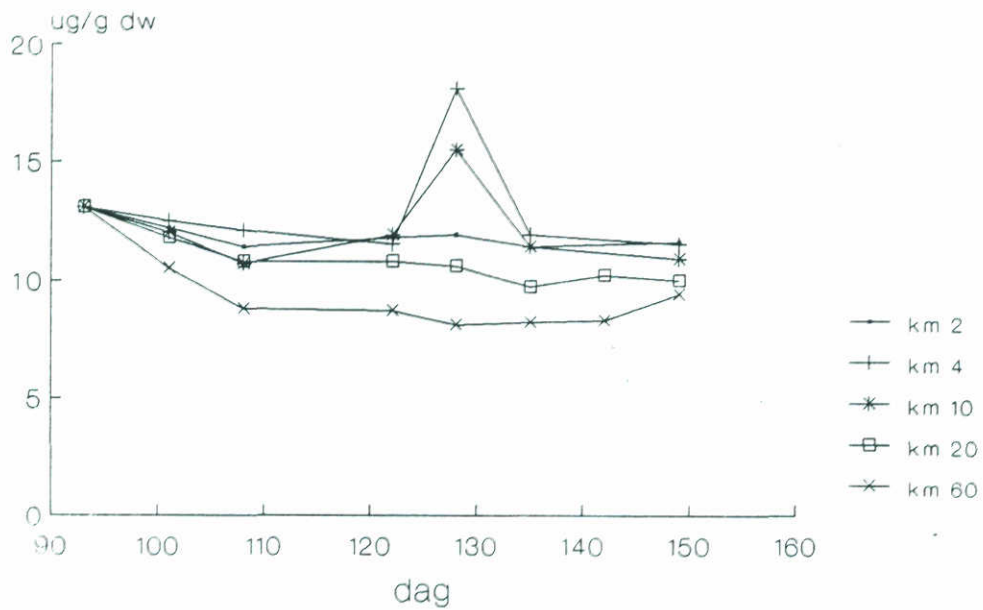
22/1/88



R9

Zink - geadsorbeerd aan POC
NOSPEC - dataset

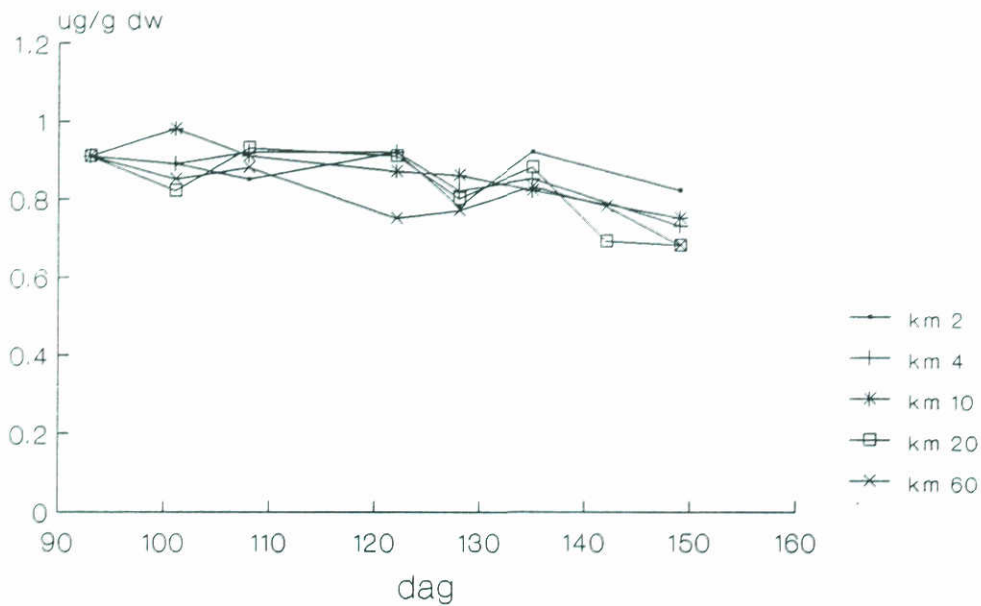
26/1/88



R10

Koper gehalte in mosselen
NOSPEC-data

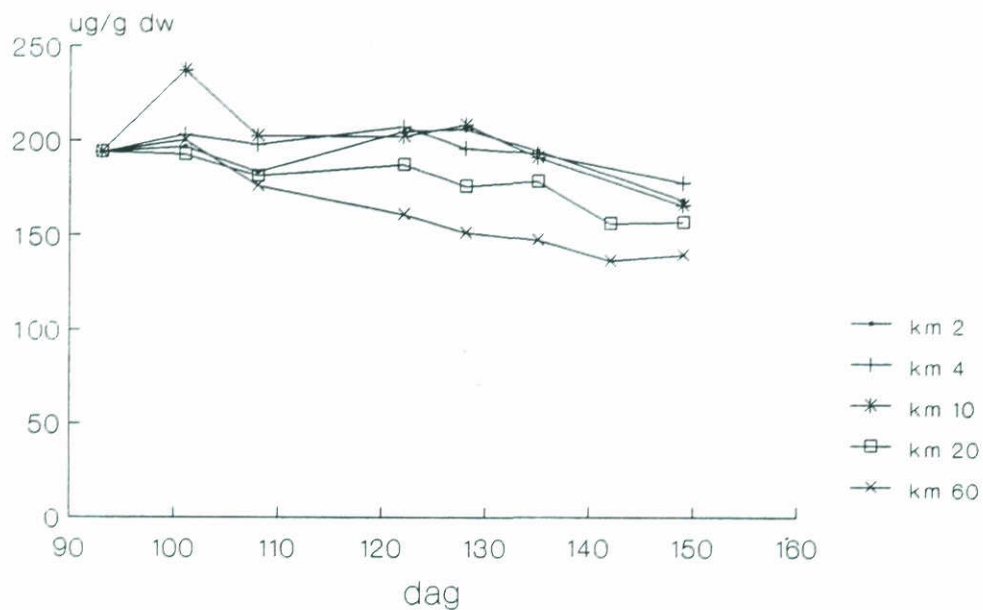
28/1/88



Cadmium gehalte in mosselen
NOSPEC-data

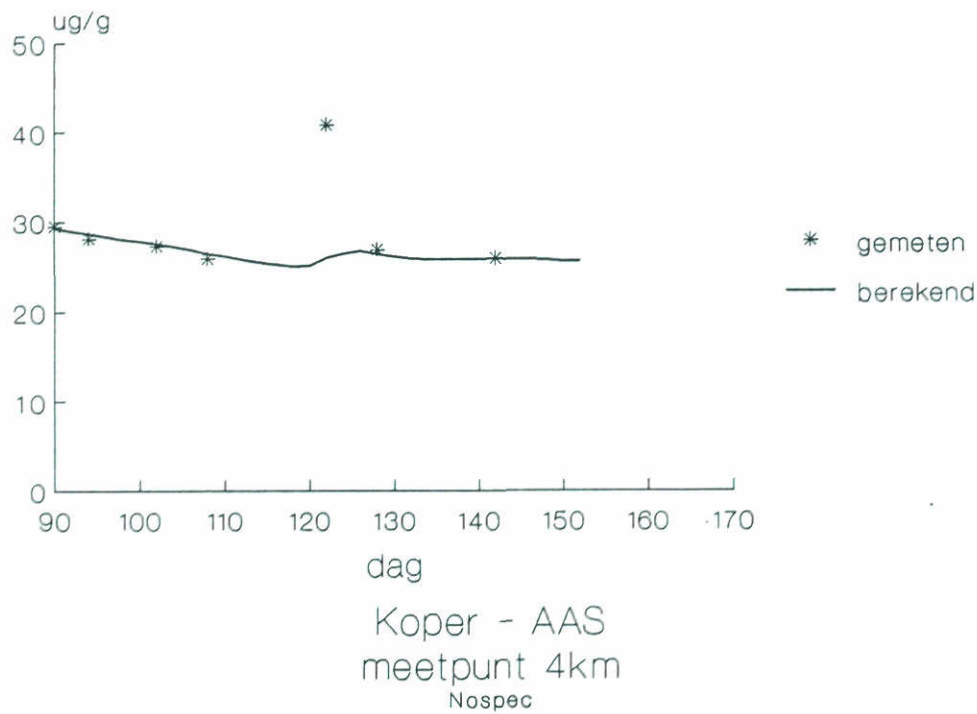
R11

28/1/88

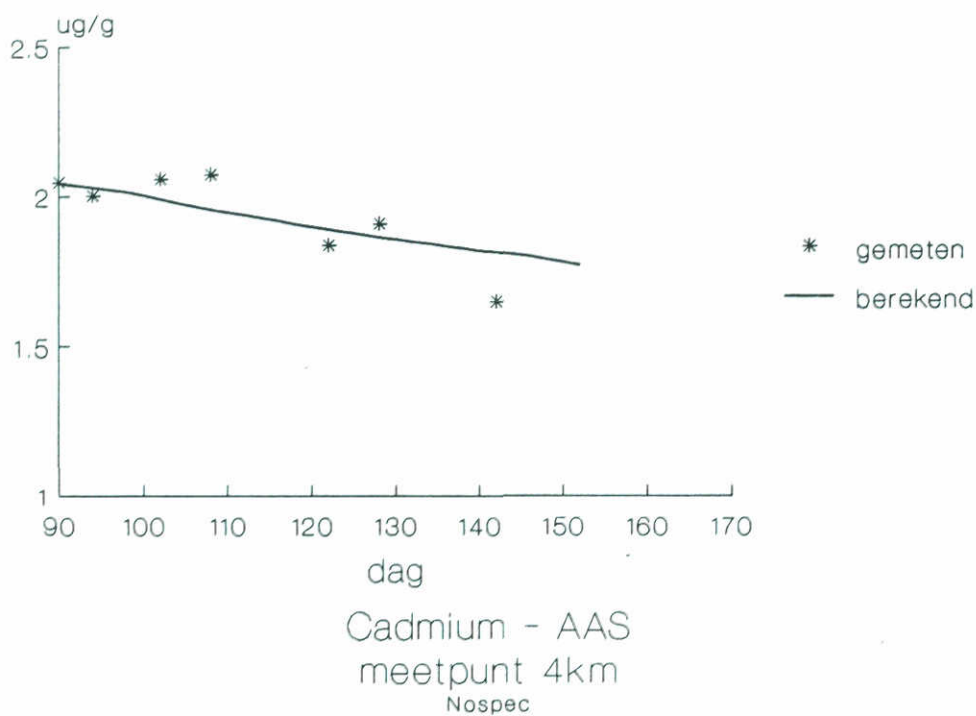


Zink gehalte in mosselen
NOSPEC-data

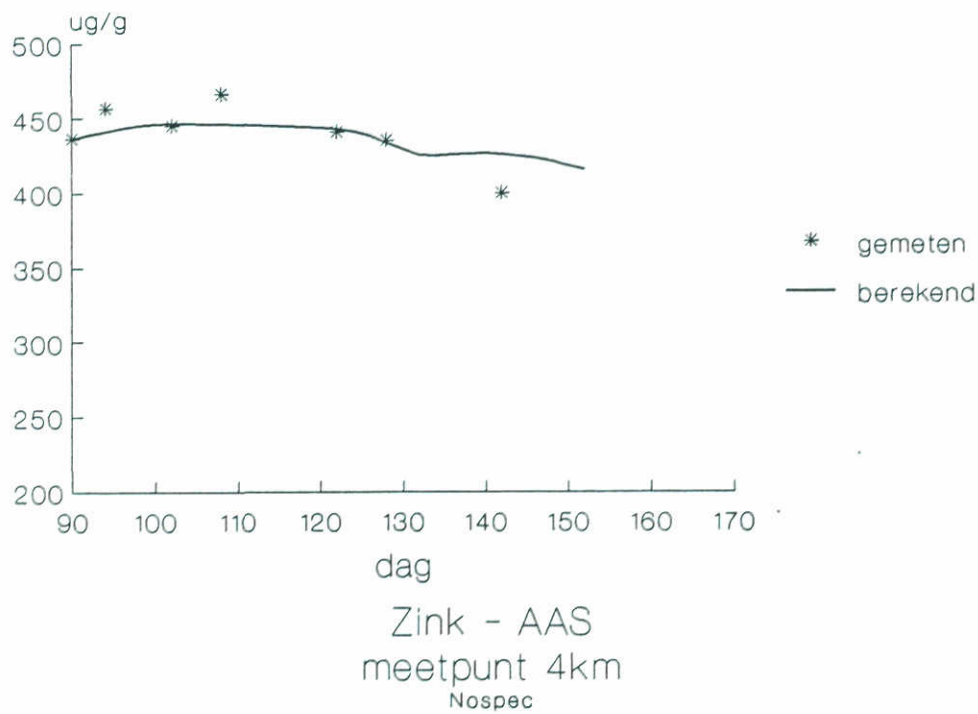
R12



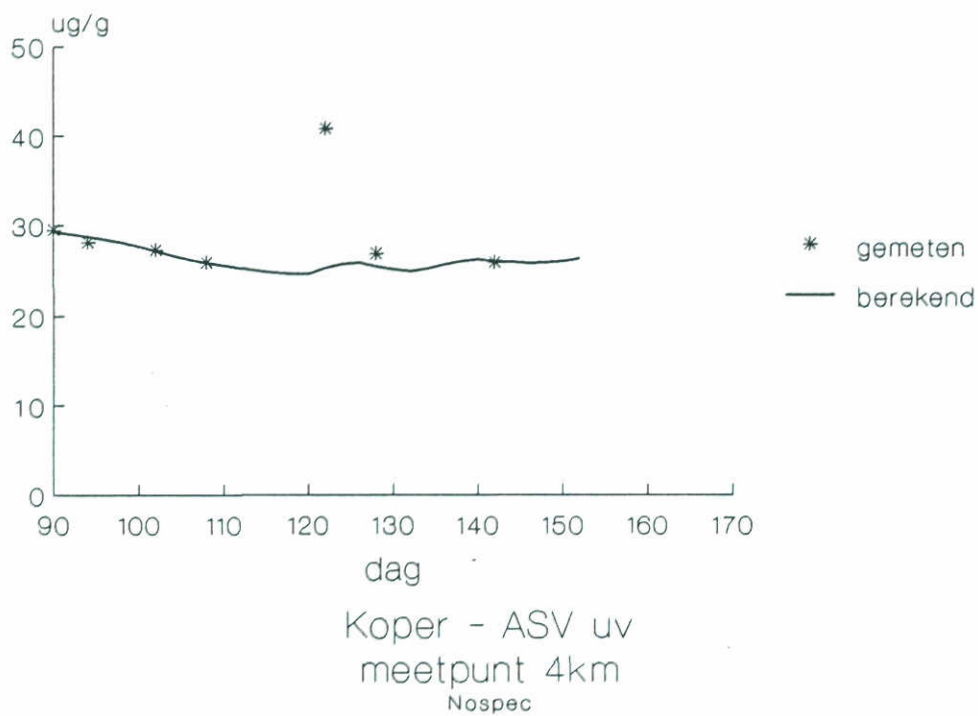
Figuur R13



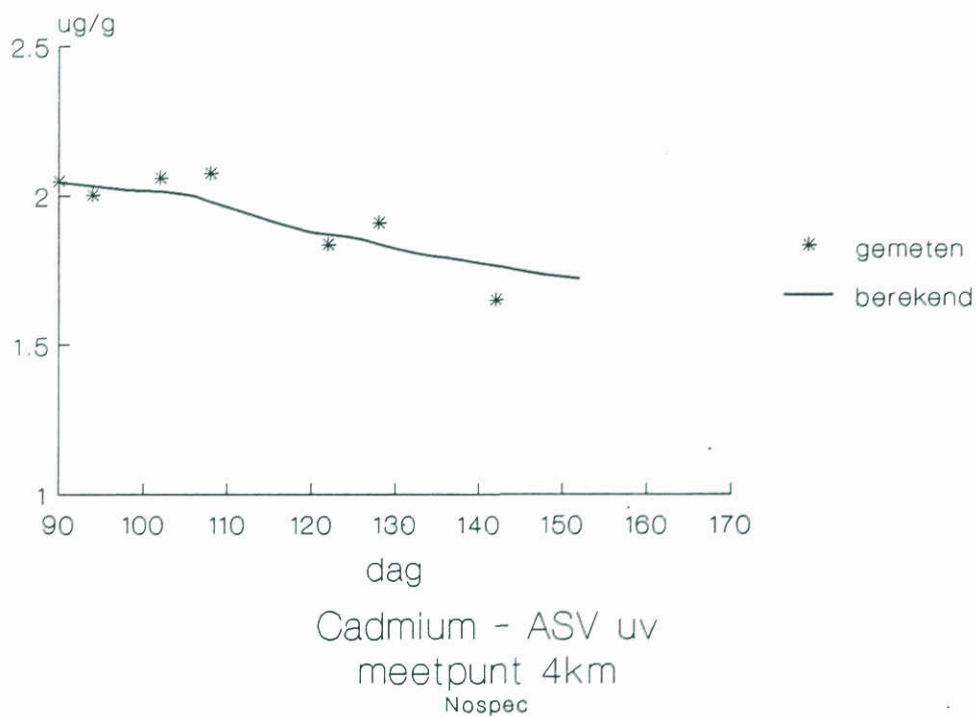
Figuur R14



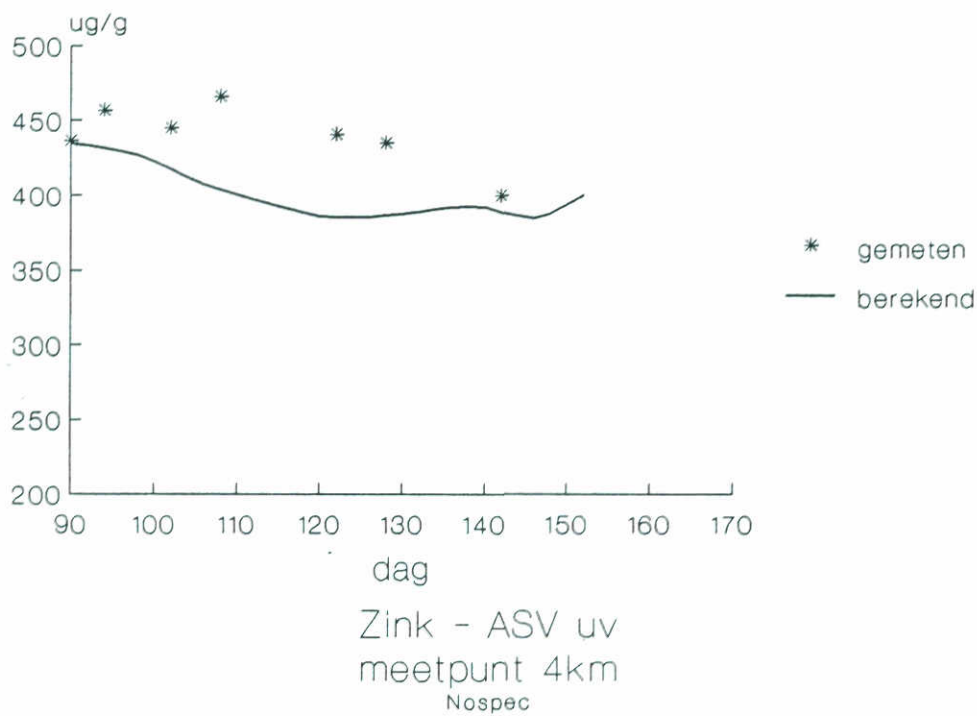
Figuur R15



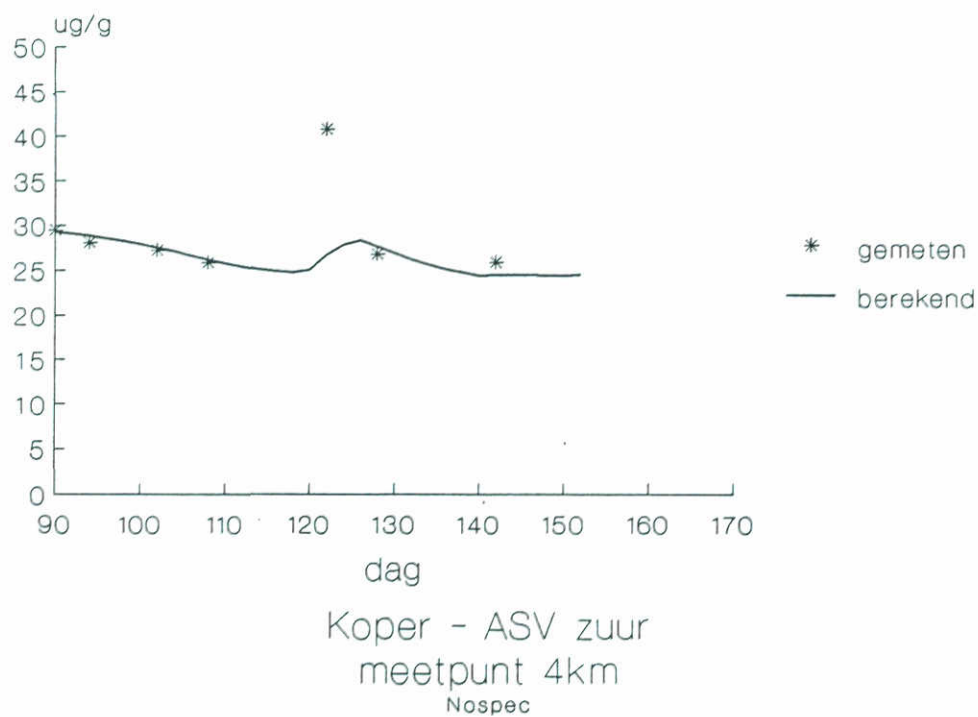
Figuur R16



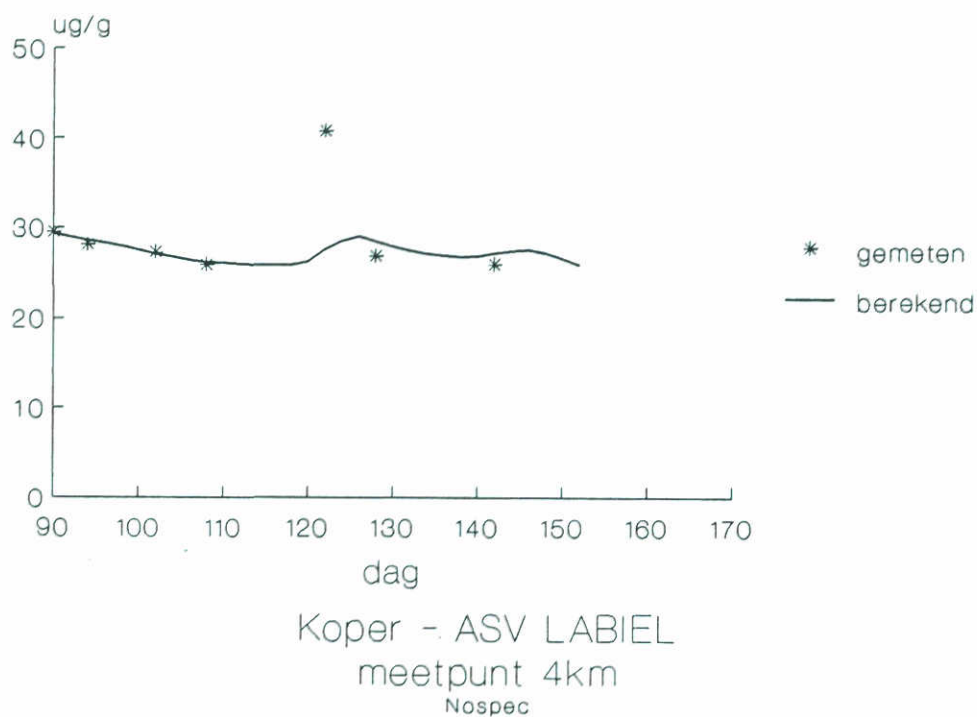
Figuur R17



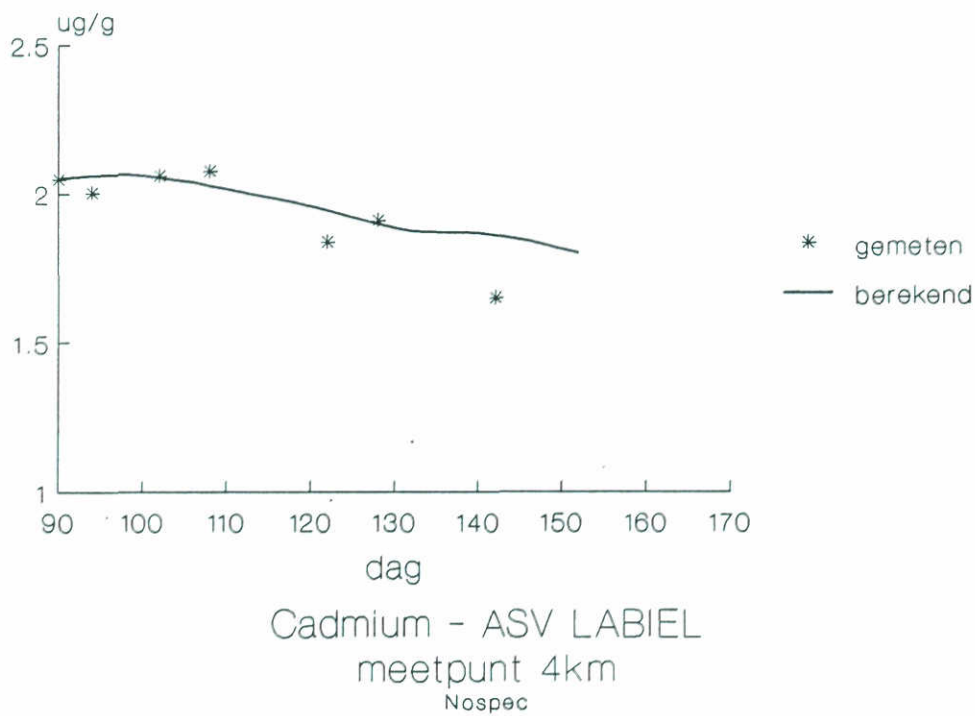
Figuur R18



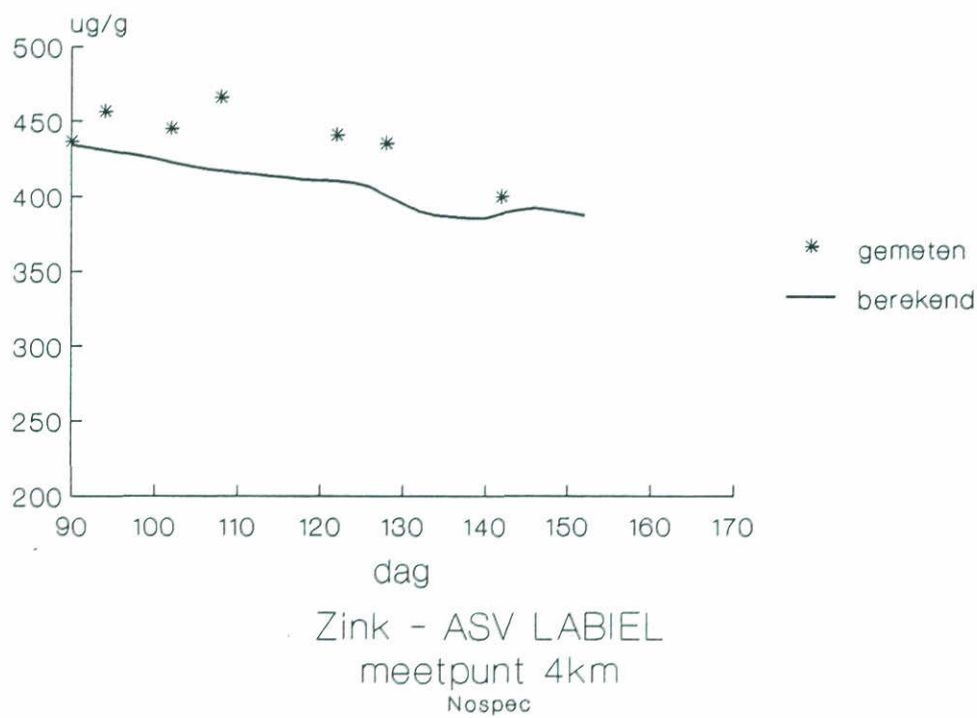
Figuur R19



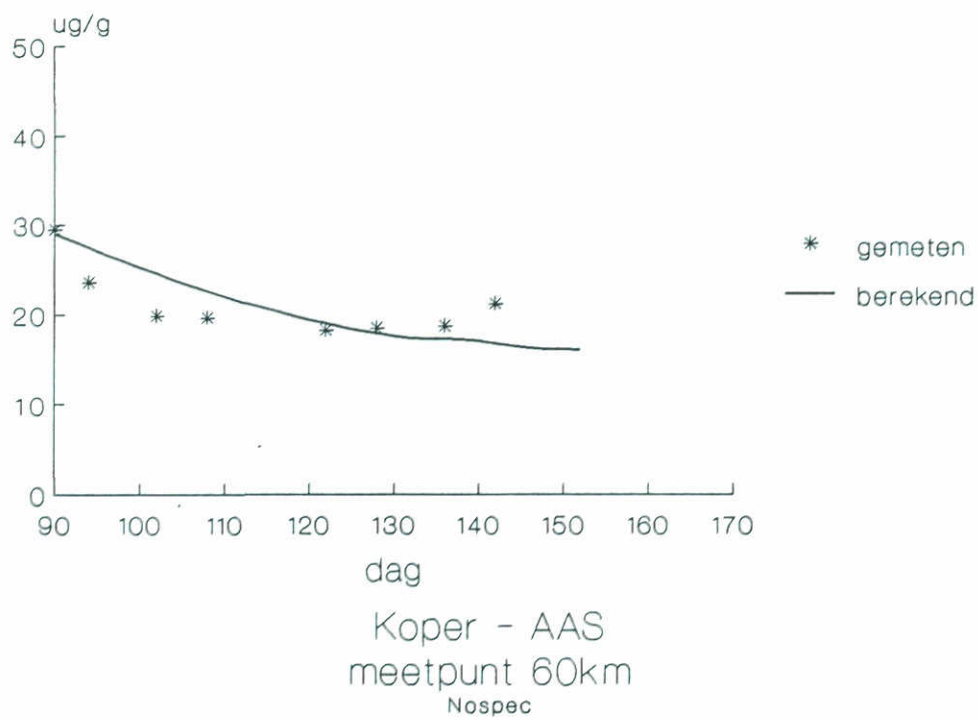
Figuur R20



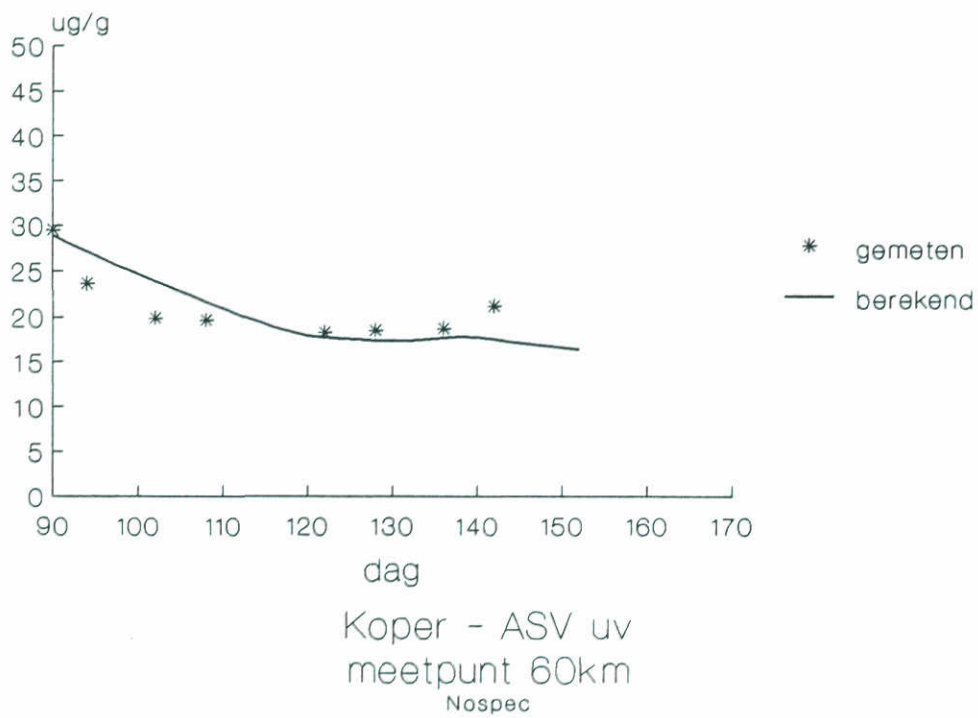
Figuur R21



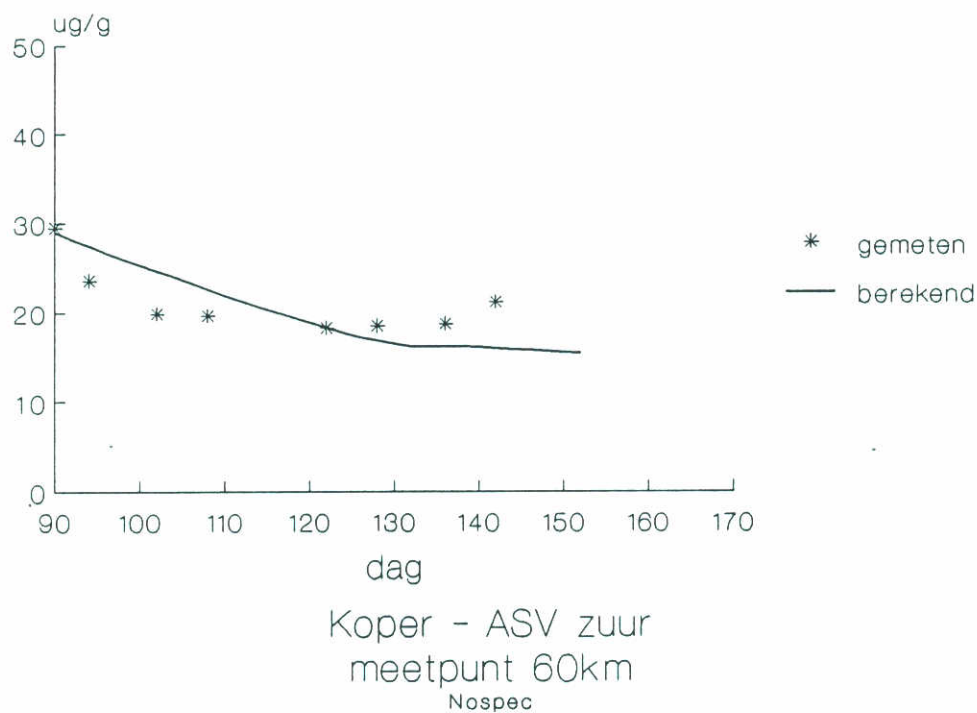
Figuur R22



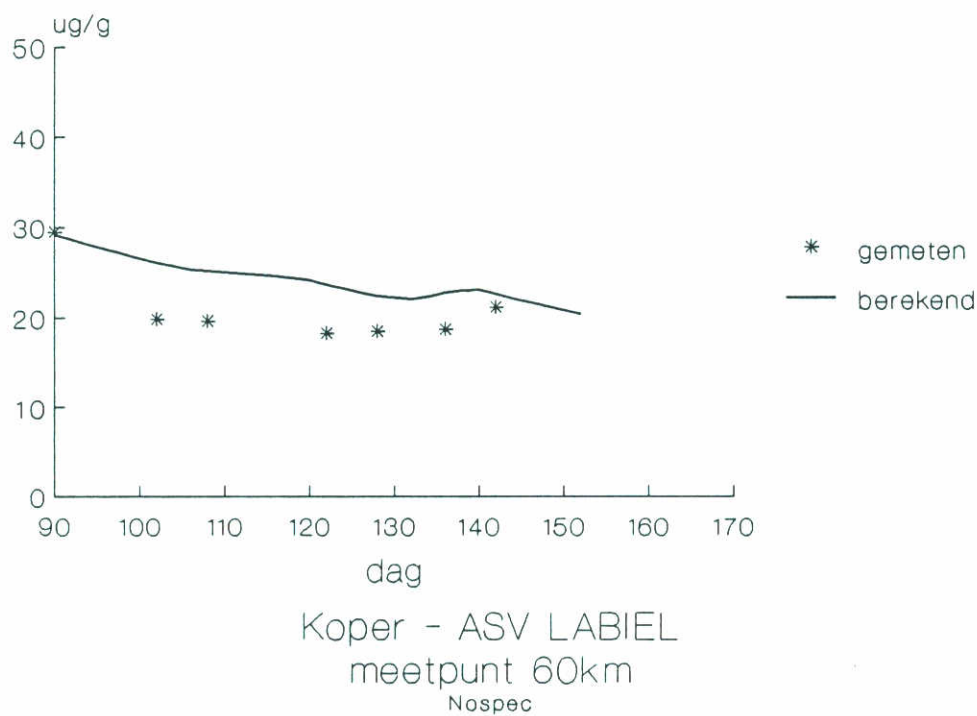
Figuur R23



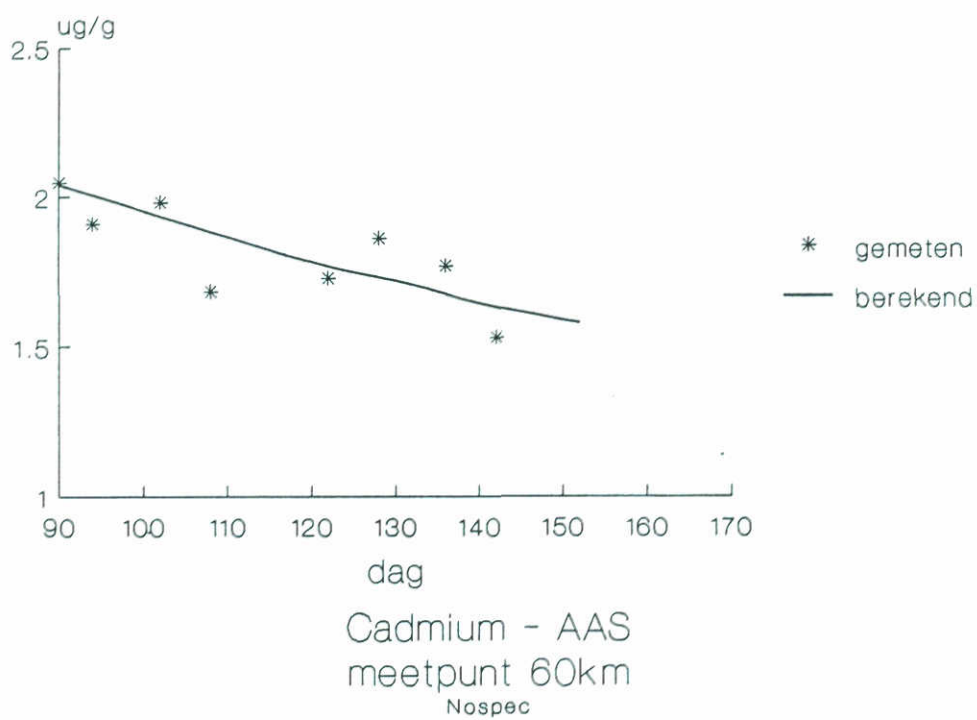
Figuur R24



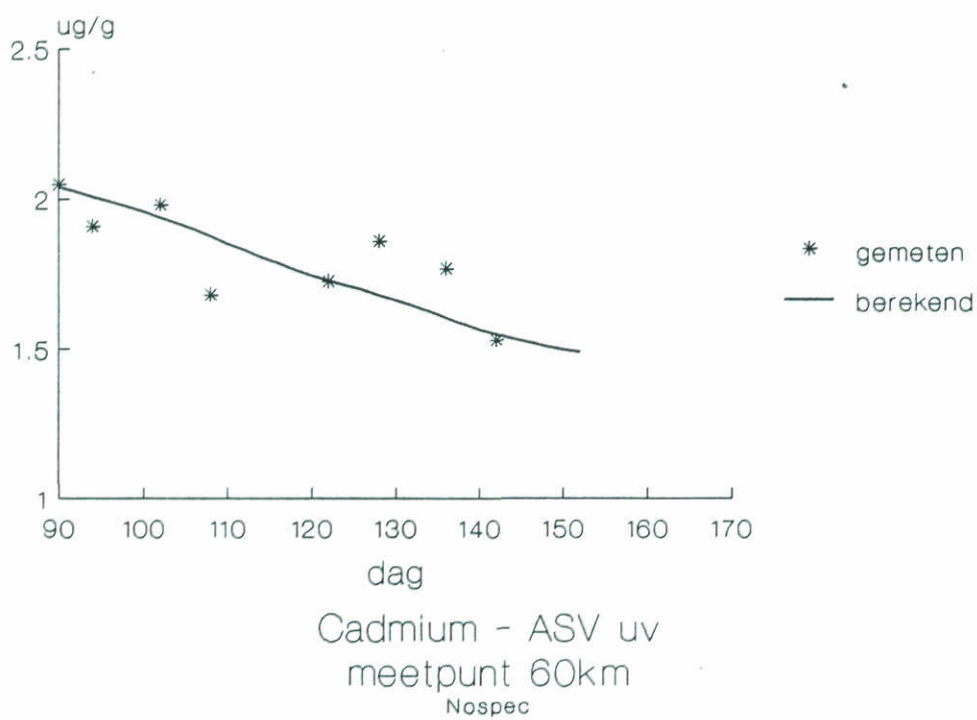
Figuur R25



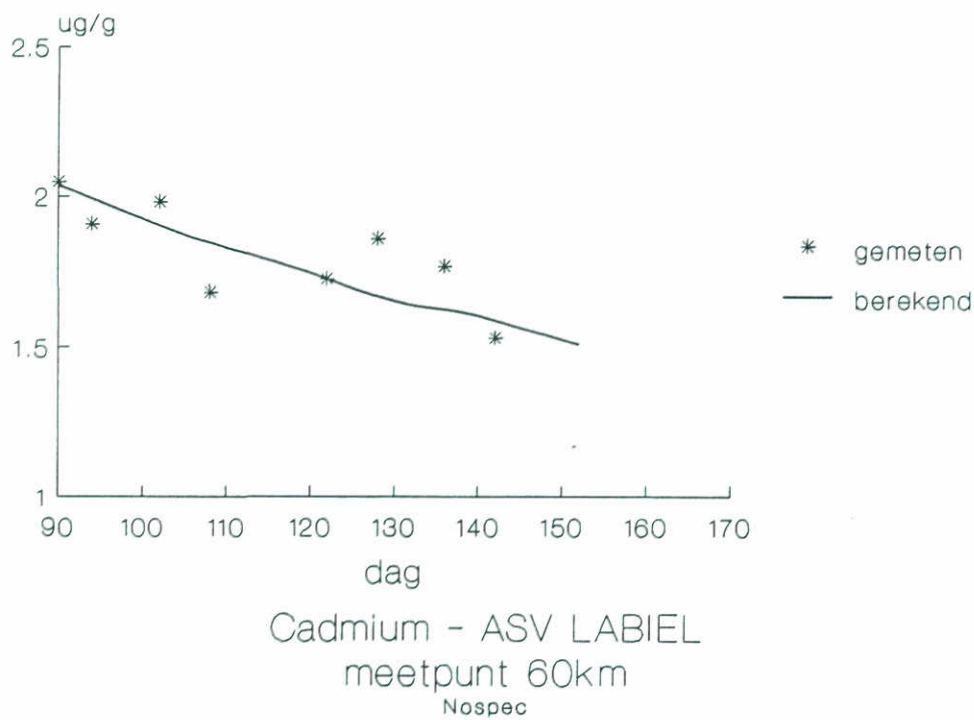
Figuur R26



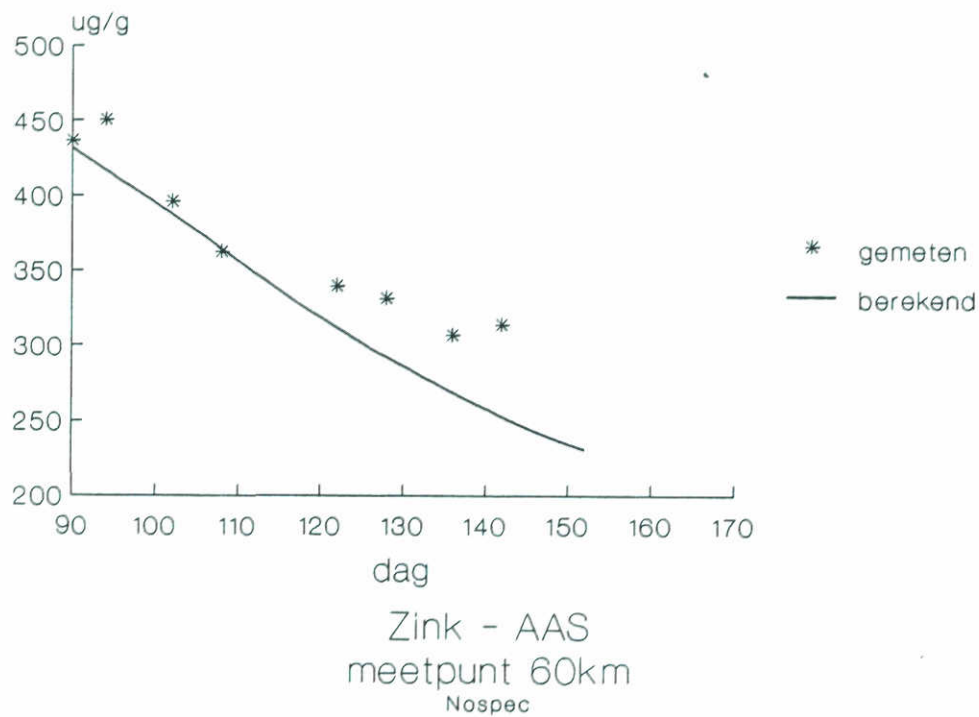
Figuur R27



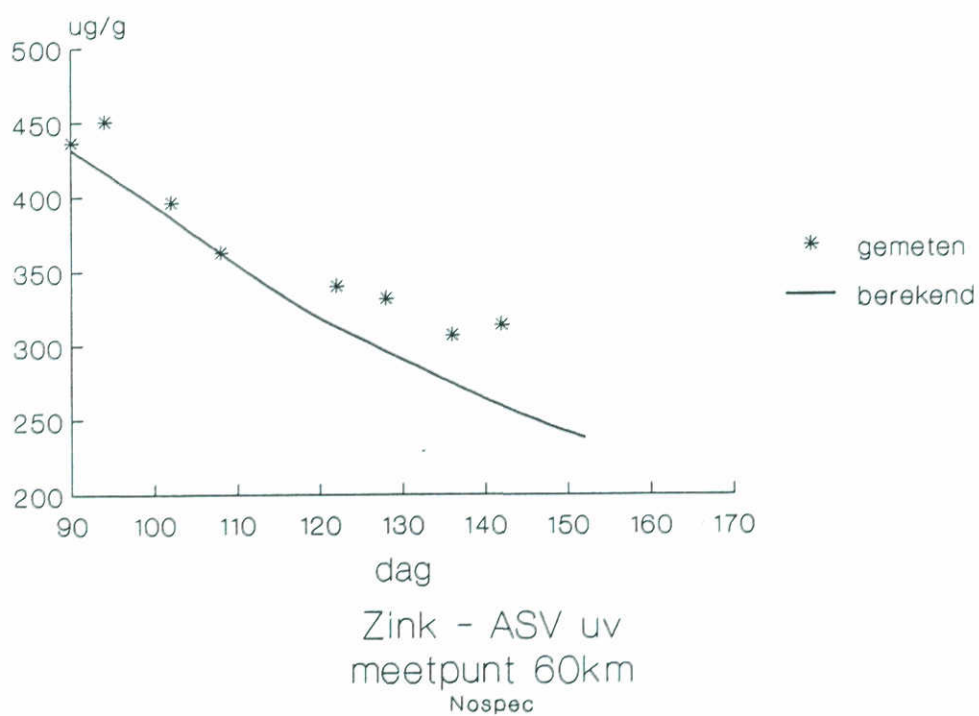
Figuur R28



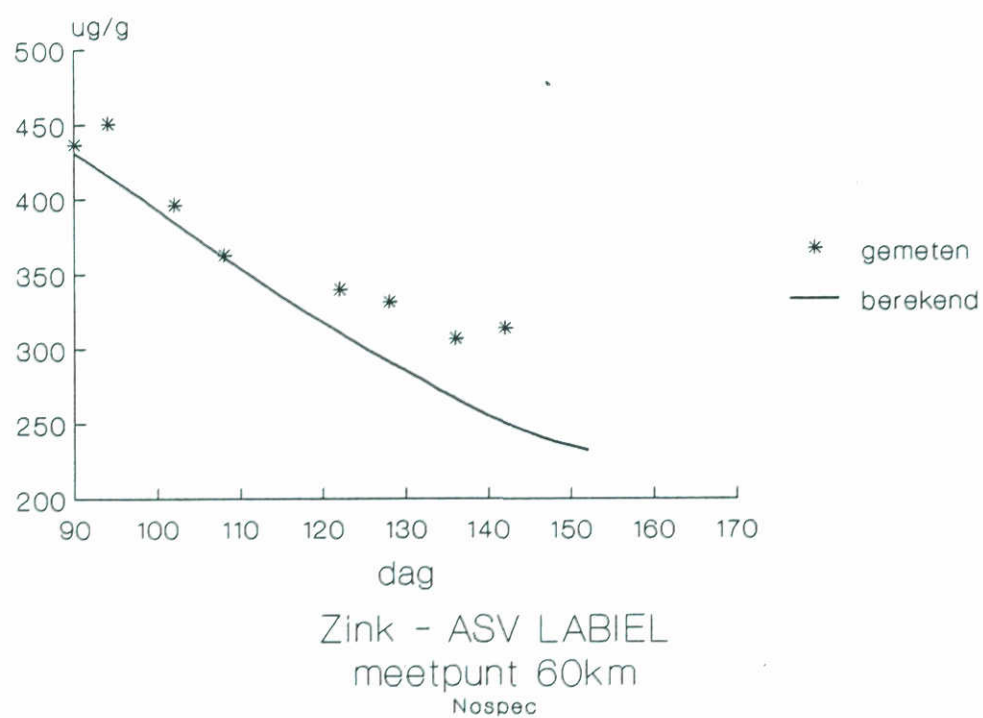
Figuur R29



Figuur R30



Figuur R31



Figuur R32

9.4 UPTIMUM INPUT FILES

9.4.1 Lijst van input files

MUCALIBR.DAT
MYTWGT.DAT
NOSPCU2.DAT
NOSPCD2.DAT
NOSPZN2.DAT
POCTEMP.DAT
MUM.INP

DAGNR	Afstand	Cumln	Cumdr	Cdmn	Cdmdr	Znmn	Znmdr
93	2	1.55	13.1	0.107	0.91	22.9	194.
93	4	1.55	13.1	0.107	0.91	22.9	194.
93	10	1.55	13.1	0.107	0.91	22.9	194.
93	20	1.55	13.1	0.107	0.91	22.9	194.
93	60	1.55	13.1	0.107	0.91	22.9	194.
101	2	1.39	12.2	0.101	0.89	22.4	197.
101	4	1.44	12.5	0.102	0.89	23.3	203.
101	10	1.37	12	0.112	0.981022	27.1	237.3723
101	20	1.36	11.8	0.095	0.824265	22.2	192.6176
101	60	1.3	10.5	0.105	0.848077	24.8	200.3077
108	2	1.25	11.4	0.094	0.85728	20.1	183.312
108	4	1.48	12.1	0.112	0.915676	24.2	197.8514
108	10	1.12	10.7	0.095	0.907589	21.2	202.5357
108	20	1.21	10.8	0.104	0.928264	20.3	181.1901
108	60	1.08	8.8	0.108	0.88	21.6	176
122	2	1.51	11.8	0.118	0.922119	26.2	204.7417
122	4	1.46	11.5	0.117	0.921575	26.3	207.1575
122	10	1.43	11.9	0.105	0.873776	24.3	202.2168
122	20	1.23	10.8	0.104	0.913171	21.3	187.0244
122	60	1.28	8.7	0.11	0.747656	23.7	161.0859
128	2	1.78	11.9	0.116	0.775506	30.8	205.9101
128	4	2.55	18.1	0.115	0.816275	27.6	195.9059
128	10	2.24	15.5	0.124	0.858036	30.1	208.2813
128	20	1.64	10.6	0.123	0.795	27.2	175.8049
128	60	1.33	8.1	0.126	0.767368	24.8	151.0376
135	2	1.59	11.4	0.129	0.924906	27.1	194.3019
135	4	1.81	11.9	0.129	0.848122	29.4	193.2928
135	10	1.69	11.4	0.121	0.816213	28.3	190.8994
135	20	1.34	9.7	0.121	0.875896	24.6	178.0746
135	60	1.28	8.2	0.129	0.826406	23	147.3438
142	2	-1	-1		-1		-1
142	4	-1	-1		-1		-1
142	10	-1	-1		-1		-1
142	20	1.68	10.2	0.113	0.686071	25.7	156.0357
142	60	1.29	8.3	0.122	0.784961	21.2	136.4031
149	2	1.83	11.6	0.13	0.824044	26.6	168.6120
149	4	1.93	11.5	0.123	0.732902	29.8	177.5648
149	10	1.77	10.9	0.121	0.745141	26.9	165.6554
149	20	1.67	10	0.113	0.676647	26.2	156.8862
149	60	1.59	9.4	0.115	0.679874	23.6	139.5220

dag	km	aantal	lengte	gew.	droog-
			mm	gram	gew.
93	4	97	50.76	2.77	0.118
101	4	62	50.99	3.35	0.115
108	4	64	50.44	3.81	0.106
122	4	49	50.99	4.17	0.127
128	4	55	50.40	3.93	0.141
135	4	41	50.19	4.14	0.152
142	4	-1	-1.00	-1.00	1.000
149	4	37	50.21	4.88	0.168
93	60	97	50.76	2.77	0.118
101	60	65	50.44	2.92	0.124
108	60	54	50.27	3.75	0.119
122	60	58	50.36	3.70	0.147
128	60	49	50.72	3.91	0.164
135	60	39	50.76	4.49	0.157
142	60	38	50.36	4.35	0.156
149	60	54	50.47	4.67	0.169

Dag	Km	Cu-POC	Cu-AAS	Cu-ASVU	Cu-ASV2	Cu-cat	Cu-C18	Cu-ASV1	Cu-ion
0	2								
0	4	29.9	.67	.70	.35	-1.	.17	.09	11.9
0	10								
0	20	26.4	.57	.58	.20	.13	.13	.06	11.8
0	60	25.2	.27	.26	.12	-1.	.02	.01	11.6
8	2								
8	4	64.1	.90	.65	.34	-1.	.15	.06	11.7
8	10								
8	20	618.3	.54	.48	.27	.13	.11	.05	11.6
8	60	110.8	.24	.29	.13	-1.	.11	.01	11.7
15	2								
15	4	130.6	.63	.64	.23	.13	.18	.14	12.5
15	10								
15	20	40.8	.50	-1.	.21	.11	.08	.07	12.4
15	60	52.9	.24	.16	.08	.13	.07	.15	13.1
29	2								
29	4	3240.	.90	.58	.36	-1.	.18	.08	12.5
2	10								
29	20	501.0	.79	.68	.31	.11	.17	.02	12.3
29	60	222.2	.30	.40	.06	-1.	.04	.01	12.3
35	2								
35	4	209.9	.62	.50	.15	-1.	.20	.01	12.7
35	10								
35	20	64.2	.50	.38	.34	.15	.21	.01	12.7
35	60	352.7	.27	.38	.08	-1.	.09	.01	12.5
42	2								
42	4	36.4	.84	.99	.20	-1.	.25	.12	12.7
42	10								
42	20	28.1	.51	.47	.10	.06	.18	.01	12.5
42	60	3990.	.24	.27	.04	-1.	.09	.01	12.3
49	2								
49	4	54.8	.77	.60	.33	-1.	.28	.32	12.8
49	10								
49	20	30.4	.44	.39	.23	.13	.19	.01	12.7
49	60	41.5	.26	.31	.16	-1.	.12	.01	12.7
56	2								
56	4	-1.	.72	.77	.33	-1.	.18	.02	12.5
56	10								
56	20	22.3	.69	.45	.30	-1.	.17	.01	12.5
56	60	92.3	.40	.30	.16	-1.	.14	.01	12.5

Dag	Km	Cd-POC	Cd-AAS	Cd-ASVU	Cd-ASV2	Cd-cat	Cd-C18	Cd-ASV1	Cd-ion
0	2								
0	4	1.00	.050	.061	-1.	-1.	-1.	.091	-1.
0	10								
0	20								
0	60	0.73	.021	.044	-1.	-1.	-1.	.007	-1.
8	2								
8	4	1.43	.044	.096	-1.	-1.	-1.	.072	-1.
8	10								
8	20								
8	60	3.50	.019	.035	-1.	-1.	-1.	.008	-1.
15	2								
15	4	1.40	.050	.042	-1.	-1.	-1.	.053	-1.
15	10								
15	20								
15	60	0.77	.017	.019	-1.	-1.	-1.	.023	-1.
29	2								
29	4	2.19	.046	.064	-1.	-1.	-1.	.038	-1.
29	10								
29	20								
29	60	0.92	.024	.034	-1.	-1.	-1.	.010	-1.
35	2								
35	4	1.92	.048	.042	-1.	-1.	-1.	.033	-1.
35	10								
35	20								
35	60	1.07	.030	.028	-1.	-1.	-1.	.013	-1.
42	2								
42	4	1.54	.043	.052	-1.	-1.	-1.	.065	-1.
42	10								
42	20								
42	60	1.13	.016	.017	-1.	-1.	-1.	.042	-1.
49	2								
49	4	1.99	.044	.042	.039	-1.	-1.	.044	-1.
49	10								
49	20								
49	60	1.61	.021	.022	.017	-1.	-1.	.010	-1.
56	2								
56	4	-1.	.037	.050	.033	-1.	-1.	.033	-1.
56	10								
56	20								
56	60	1.41	.024	.029	.020	-1.	-1.	.014	-1.

Dag	Km	Zn-POC	Zn-AAS	Zn-ASVU	Zn-ASV2	Zn-cat	Zn-C18	Zn-ASV1	Zn-ion
0	2								
0	4	245.	3.9	2.4	-1.	-1.	-1.	1.65	-1.
0	10								
0	20								
0	60	116.	.6	.8	-1.	-1.	-1.	.22	-1.
8	2								
8	4	223.	4.0	1.6	-1.	-1.	-1.	1.83	-1.
8	10								
8	20								
8	60	152.	.5	.5	-1.	-1.	-1.	.01	-1.
15	2								
15	4	208.	3.4	2.0	-1.	-1.	-1.	1.99	-1.
15	10								
15	20								
15	60	106.	.1	.3	-1.	-1.	-1.	.04	-1.
29	2								
29	4	241.	3.0	2.3	-1.	-1.	-1.	2.04	-1.
29	10								
29	20								
29	60	156.	.2	.7	-1.	-1.	-1.	.08	-1.
35	2								
35	4	163.	1.6	2.7	-1.	-1.	-1.	0.71	-1.
35	10								
35	20								
35	60	116.	.3	.5	-1.	-1.	-1.	.08	-1.
42	2								
42	4	252.	3.0	-1.	-1.	-1.	-1.	1.44	-1.
42	10								
42	20								
42	60	173.	.3	.5	-1.	-1.	-1.	.01	-1.
49	2								
49	4	255.	2.4	1.4	-1.	-1.	-1.	2.12	-1.
49	10								
49	20								
49	60	106.	.2	.4	-1.	-1.	-1.	.16	-1.
56	2								
56	4	-1.	2.0	3.1	-1.	-1.	-1.	1.34	-1.
56	10								
56	20								
56	60	97.	.4	.5	-1.	-1.	-1.	.38	-1.

DAGNR	Afstand	TEMP	POC	OXY
93	2	-0.4	1	12.3
93	4	-0.5	0.5	12.4
93	10	-0.5	0.5	12.6
93	20	-0.2	0.5	12.4
93	60	1.6	0.45	13.6
101	2	1.3	0.75	12.3
101	4	1.3	0.9	12.4
101	10	1.8	0.85	12.6
101	20	1.2	0.7	12.6
101	60	2.8	0.45	12.4
108	2	2.85	0.75	13.6
108	4	2.6	0.8	14.0
108	10	2.4	0.85	13.8
108	20	2.6	0.9	14.4
108	60	3.48	0.4	12.5
122	2	4.5	1	11.0
122	4	4.5	1	11.1
122	10	4.5	0.7	11.1
122	20	4.75	0.65	11.2
122	60	4.2	0.5	11.2
128	2	4.1	1.2	11.0
128	4	4.1	0.75	11.1
128	10	4.1	0.6	11.2
128	20	4.18	0.45	11.3
128	60	4.6	0.35	11.1
135	2	4.84	0.75	11.3
135	4	4.74	0.6	11.4
135	10	4.47	0.65	11.8
135	20	4.48	0.65	12.2
135	60	4.84	0.45	10.9
142	2	6	1	11.1
142	4	5.65	0.45	11.1
142	10	5.18	0.45	11.1
142	20	5.07	0.45	11.5
142	60	5.2	0.25	10.6
149	2	6.85	0.85	11.2
149	4	6.6	0.75	11.2
149	10	6.5	0.6	11.6
149	20	6.45	0.75	12.3
149	60	5.57	0.25	10.8

DAGNR	AFSTAND	TEMP	POC	OXY
-----	-----	-----	-----	-----

START END DELTA ODELTA
90. 170. 1.00 2.0
3 13 NUMBER OF CHEMICALS, SPECIATIONS

AAS
ASVU - UV
ASV2 - pH2
CAT -
C18 -
ASVL -
ION -
(AAS-ASVU)
(AAS-ASV2)
(AAS-CAT)
(AAS-C18)
(AAS-ASVL)
(AAS-ION)

TABLE 1	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
NAME	TT-AAS	XF-ASVU	XF-ASV2	XF-CAT	XF-C18	XF-ASVL	XF-ION
COPPER	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180
CADMIUM	0.0210	0.0210	0.0210	0.0210	0.0210	0.0210	0.0210
ZINC	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
TABLE 1 (CONT.)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
T-ASVU	T-ASV2	T-CAT	T-C18	T-ASVL	T-ION		
0.0180	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180		
0.0210	0.0210	0.0210	0.0210	0.0210	0.0210		
0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200		

TABLE 2	(-)	UG/G C	UG/G.D	UG/G.D	(-)	(-)	UG/G C
NAME	FIL	THC	FLW	FEX	XFFD	BIND	CTMO
COPPER	10	0.001	5.00	5.000	0.1100	0.60	29.50
CADMIUM	11	0.000	5.00	5.000	0.0180	12.	2.05
ZINC	12	0.001	5.00	5.000	0.0200	6.	436.5

TABLE 2A	(1/d)	(1/gC)
NAME	HLF	CF
COPPER	12.	5.
CADMIUM	150.	80.
ZINC	75.	60.

TABLE 3	(-)	D	(-)
NAME	YC	ACS	FDRY
MYTILUS	1	365.00	0.20

TABLE 4	G-ASD	1/D	(-)
NAME	WEIGT	GROWTH	POP
MYTIL	0.2500	0.0050	1.00

TABLE 5	18	NUMBER OF CONSTANTS
VALUES OF	CONSTANTS	AND COEFFICIENTS
0.075	RCL10	M3/GC.D
0.25	RFEX	(-)
0.040	CTEX	1/T
0.090	CTGR	1/T
0.025	SESF	1/D
0.025	RESF	1/D
0.020	XREX	GC/GC.D
00.	XDAY	d ; time where exposure conc. have to start
0.	IEXP	(-)
1.	ISER	(-)
13.	IN2	(-)
3.	IPPC	(-) array var. for opening file FOCTEMP : unit 3
2.	ICAL	(-) array var. for opening file MUCALIBR: unit 2
0.	IPLS	(-)
2.	ISEG	(-) CALCULATION FOR SEGMENT (ISEG)
5.	NSEG	(-) TOTAL ISEG COUNT

FILE: MUM INP A1 DELFT HYDRAULICS VM/SP REL. 4 SUP8607

20. IOUT (-) array var. for opening output files
1. NSPEC (-) SPECIATION WHICH IS MODELED

9.5 UPTIMUM OUTPUT FILES

9.5.1 Lijst van output files

ABIC1.OUT
ACTC1.OUT
AVGC1.OUT

COPPER dghjk

d TIME	d HLIF	% FWP
90.	21.7610	2.6229
92.	21.7610	2.6229
94.	21.1839	3.2213
96.	20.9644	3.4680
98.	20.4746	4.0572
100.	18.4043	7.1820
102.	18.4046	8.5726
104.	18.3560	9.2905
106.	18.2093	11.5492
108.	17.2730	34.8089
110.	17.3007	37.0595
112.	17.2507	39.9483
114.	17.1745	43.7923
116.	17.0467	49.1598
118.	16.7935	57.1853
120.	16.0716	70.5309
122.	14.9728	78.7583
124.	15.0047	77.1940
126.	15.2827	70.5650
128.	15.8851	19.9949
130.	15.9132	18.6546
132.	15.9024	15.6353
134.	15.8766	3.0430
136.	15.9383	3.2012
138.	15.9244	3.2739
140.	15.8838	3.4655
142.	15.4758	4.0986
144.	15.3385	4.2504
146.	15.0280	4.6071
148.	13.7218	6.4465
150.	13.6997	6.4465
152.	13.7035	6.4465
154.	13.7072	6.4465
156.	13.7109	6.4465
158.	13.7145	6.4465
160.	13.7182	6.4465
162.	13.7218	6.4465
164.	13.7254	6.4465
166.	13.7290	6.4465
168.	13.7326	6.4465
170.	13.7361	6.4465

CADMIUM dghjk

d TIME	d HLIF	% FWP
90.	199.1986	.7839
92.	199.2497	.7839
94.	194.0099	.9419
96.	192.0476	1.0095
98.	187.6086	1.1779
100.	168.6826	2.2589
102.	168.7106	2.1624
104.	168.2629	2.1157
106.	166.9184	1.9819
108.	158.3358	1.8500
110.	158.5899	1.8688
112.	158.1313	1.8953

FILE: ABIC1 OUT A1 DELFT HYDRAULICS VM/SP REL. 4 SUP8607

114.	157.4326	1.9355
116.	156.2614	2.0033
118.	153.9406	2.1427
120.	147.3228	2.5904
122.	137.2511	3.3867
124.	137.5430	3.2705
126.	140.0912	2.9342
128.	145.6131	2.2209
130.	145.8713	2.1833
132.	145.7718	2.0959
134.	145.5359	1.6695
136.	146.1013	1.6713
138.	145.9738	1.6698
140.	145.6019	1.6552
142.	141.8611	1.7703
144.	140.6031	1.8476
146.	137.7563	2.0333
148.	125.7834	3.0887
150.	125.5808	3.0887
152.	125.6151	3.0887
154.	125.6491	3.0887
156.	125.6830	3.0887
158.	125.7167	3.0887
160.	125.7501	3.0887
162.	125.7834	3.0887
164.	125.8164	3.0887
166.	125.8493	3.0887
168.	125.8820	3.0887
170.	125.9145	3.0887

ZINC dghjk

d TIME	d HLIF	% FWP
90.	199.1986	6.3889
92.	199.2497	6.3889
94.	194.0099	6.9594
96.	192.0476	7.1797
98.	187.6086	7.6768
100.	168.6826	9.8305
102.	168.7106	9.7894
104.	168.2629	9.7694
106.	166.9184	9.7123
108.	158.3358	9.9419
110.	158.5899	9.9976
112.	158.1313	10.0758
114.	157.4326	10.1938
116.	156.2614	10.3923
118.	153.9406	10.7962
120.	147.3228	12.0643
122.	137.2511	14.6468
124.	137.5430	14.5493
126.	140.0912	14.3086
128.	145.6131	13.3852
130.	145.8713	13.0777
132.	145.7718	12.4186
134.	145.5359	9.8702
136.	146.1013	9.8110
138.	145.9738	9.7792
140.	145.6019	9.6742
142.	141.8611	10.4391
144.	140.6031	10.8576

146.	127.7562	11.8511
148.	125.7834	17.2033
150.	125.5808	17.2033
152.	125.6151	17.2033
154.	125.6491	17.2033
156.	125.6830	17.2033
158.	125.7166	17.2033
160.	125.7501	17.2033
162.	125.7834	17.2033
164.	125.8164	17.2033
166.	125.8493	17.2033
168.	125.8820	17.2033
170.	125.9145	17.2033

COPPER dghjk

d	ug/g as	gr	ww	ug/g as	ug/l
TIME	cal - CONC	MYT	WGT	HMPDC	HMSW
90.	29.1978		3.3500	13.2889	.6700
92.	28.6141		3.3500	13.2889	.6700
94.	28.0625		3.3500	15.4603	.7029
96.	27.5393		3.3500	16.3289	.7160
98.	27.0474		3.3500	18.3556	.7467
100.	26.6189		3.3500	28.4889	.9000
102.	26.1825		3.8130	33.4148	.8550
104.	25.7388		3.8191	35.8778	.8325
106.	25.2676		3.8251	43.2667	.7650
108.	24.9038		3.8312	156.7556	.6493
110.	24.7265		4.1897	173.2074	.6525
112.	24.6259		4.2093	196.2400	.6570
114.	24.6317		4.2290	230.7889	.6637
116.	24.8072		4.2486	288.3704	.6750
118.	25.3192		4.2683	403.5333	.6975
120.	26.9025		4.2880	749.0222	.7650
122.	32.3348		4.3076	1215.5480	.8533
124.	36.3910		3.9377	1103.3220	.8300
126.	38.8081		3.9454	766.6444	.7600
128.	37.6919		3.9531	82.2730	.6514
130.	36.6518		4.1626	77.8667	.6640
132.	35.6944		4.1852	67.5852	.6933
134.	34.9014		4.2079	16.1778	.8400
136.	34.2066		4.8960	17.5407	.8283
138.	33.5369		4.9281	18.2222	.8225
140.	32.9165		4.9602	20.2667	.8050
142.	32.3450		4.9923	24.3556	.7629
144.	31.7844		5.0244	24.3556	.7600
146.	31.2366		5.0565	24.3556	.7533
148.	30.6417		5.0886	24.3556	.7200
150.	30.0527		4.8960	24.3556	.7200
152.	29.5108		4.9281	24.3556	.7200
154.	29.0056		4.9602	24.3556	.7200
156.	28.5345		4.9923	24.3556	.7200
158.	28.0952		5.0244	24.3556	.7200
160.	27.6853		5.0565	24.3556	.7200
162.	27.3027		5.0886	24.3556	.7200
164.	26.9455		5.1207	24.3556	.7200
166.	26.6119		5.1528	24.3556	.7200
168.	26.3001		5.1848	24.3556	.7200
170.	26.0086		5.2169	24.3556	.7200

CADMIUM dghjk

d	ug/g as	gr	ww	ug/g as	ug/l
TIME	cal - CONC	MYT	WGT	HMPDC	HMSW
90.	2.0526		3.2288	.4444	.0500
92.	2.0577		3.2509	.4444	.0500
94.	2.0622		3.2729	.4717	.0491
96.	2.0666		3.2949	.4827	.0488
98.	2.0705		3.3170	.5081	.0480
100.	2.0727		3.3390	.6356	.0440
102.	2.0741		3.8130	.6333	.0450
104.	2.0754		3.8191	.6322	.0455
106.	2.0769		3.8251	.6289	.0470
108.	2.0813		3.8312	.6473	.0497
110.	2.0854		4.1897	.6515	.0497
112.	2.0895		4.2093	.6573	.0496

114.	2.0937	4.2290	.6661	.0495
116.	2.0979	4.2486	.6807	.0493
118.	2.1024	4.2683	.7100	.0490
120.	2.1073	4.2880	.7978	.0480
122.	2.1139	4.3076	.9533	.0463
124.	2.1209	3.9377	.9433	.0465
126.	2.1280	3.9454	.9133	.0470
128.	2.1351	3.9531	.8292	.0473
130.	2.1420	4.1626	.8196	.0470
132.	2.1487	4.1852	.7970	.0463
134.	2.1552	4.2079	.6844	.0430
136.	2.1616	4.8960	.7178	.0432
138.	2.1678	4.9281	.7344	.0433
140.	2.1746	4.9602	.7844	.0435
142.	2.1828	4.9923	.8844	.0430
144.	2.1907	5.0244	.8844	.0426
146.	2.1981	5.0565	.8844	.0417
148.	2.2039	5.0886	.8844	.0370
150.	2.2089	4.8960	.8844	.0370
152.	2.2139	4.9281	.8844	.0370
154.	2.2188	4.9602	.8844	.0370
156.	2.2237	4.9923	.8844	.0370
158.	2.2285	5.0244	.8844	.0370
160.	2.2332	5.0565	.8844	.0370
162.	2.2379	5.0886	.8844	.0370
164.	2.2425	5.1207	.8844	.0370
166.	2.2471	5.1528	.8844	.0370
168.	2.2515	5.1848	.8844	.0370
170.	2.2559	5.2169	.8844	.0370

ZINC dghjk

d	ug/g as	gr	ww	ug/g as	ug/l
TIME	cal - CONC	MYT	WGT	HMPOC	HMSW
90.	436.6797		3.2288	108.8889	3.9000
92.	437.0348		3.2509	108.8889	3.9000
94.	437.3818		3.2729	107.4921	3.9143
96.	437.6515		3.2949	106.9333	3.9200
98.	437.9200		3.3170	105.6296	3.9333
100.	438.0759		3.3390	99.1111	4.0000
102.	438.0987		3.8130	98.0000	3.9000
104.	437.9725		3.8191	97.4444	3.8500
106.	437.7939		3.8251	95.7778	3.7000
108.	437.6166		3.8312	93.4921	3.3714
110.	437.4095		4.1897	93.6667	3.3667
112.	437.2064		4.2093	93.9111	3.3600
114.	437.0097		4.2290	94.2778	3.3500
116.	436.8237		4.2486	94.8889	3.3333
118.	436.6590		4.2683	96.1111	3.3000
120.	436.5508		4.2880	99.7778	3.2000
122.	436.4683		4.3076	101.3333	2.7667
124.	436.2246		3.9377	98.4444	2.6500
126.	435.6957		3.9454	89.7778	2.3000
128.	434.4718		3.9531	78.0952	1.8000
130.	433.4056		4.1626	80.3556	1.8800
132.	432.5081		4.1852	85.6296	2.0667
134.	432.3437		4.2079	112.0000	3.0000
136.	432.4926		4.8960	112.2222	2.9000
138.	432.5687		4.9281	112.3333	2.8500
140.	432.5818		4.9602	112.6667	2.7000
142.	432.3582		4.9923	113.3333	2.3429
144.	432.0874		5.0244	113.3333	2.3200

146.	431.7716	5.0565	113.3333	2.2667
148.	431.2755	5.0886	113.3333	2.0000
150.	430.6957	4.8960	113.3333	2.0000
152.	430.1297	4.9281	113.3333	2.0000
154.	429.5644	4.9602	113.3333	2.0000
156.	428.9999	4.9923	113.3333	2.0000
158.	428.4363	5.0244	113.3333	2.0000
160.	427.8735	5.0565	113.3333	2.0000
162.	427.3116	5.0886	113.3333	2.0000
164.	426.7506	5.1207	113.3333	2.0000
166.	426.1905	5.1528	113.3333	2.0000
168.	425.6313	5.1848	113.3333	2.0000
170.	425.0731	5.2169	113.3333	2.0000

COPPER dghjk

d TIME	ug/g as FLD-VAL	ug/g as AVG	ug/g as CONC(1)	ug/g as CONC(2)	ug/g as CONC(3)
90.	29.4750	29.1978	29.1978		
92.	29.4750	28.6141	28.6141		
94.	28.1250	28.0625	28.0625		
96.	28.1250	27.5393	27.5393		
98.	28.1250	27.0474	27.0474		
100.	28.1250	26.6189	26.6189		
102.	27.2250	26.1825	26.1825		
104.	27.2250	25.7388	25.7388		
106.	27.2250	25.2676	25.2676		
108.	25.8750	24.9038	24.9038		
110.	25.8750	24.7265	24.7265		
112.	25.8750	24.6259	24.6259		
114.	25.8750	24.6317	24.6317		
116.	25.8750	24.8072	24.8072		
118.	25.8750	25.3192	25.3192		
120.	25.8750	26.9025	26.9025		
122.	40.7250	32.3148	32.3148		
124.	40.7250	36.3910	36.3910		
126.	40.7250	38.8081	38.8081		
128.	26.7750	37.6919	37.6919		
130.	26.7750	36.6518	36.6518		
132.	26.7750	35.6944	35.6944		
134.	26.7750	34.9014	34.9014		
136.	26.7750	34.2066	34.2066		
138.	26.7750	33.5369	33.5369		
140.	26.7750	32.9165	32.9165		
142.	25.8750	32.3450	32.3450		
144.	25.8750	31.7844	31.7844		
146.	25.8750	31.2366	31.2366		
148.	25.8750	30.6417	30.6417		
150.	25.8750	30.0527	30.0527		
152.	25.8750	29.5108	29.5108		
154.	25.8750	29.0056	29.0056		
156.	25.8750	28.5345	28.5345		
158.	25.8750	28.0952	28.0952		
160.	25.8750	27.6853	27.6853		
162.	25.8750	27.3027	27.3027		
164.	25.8750	26.9455	26.9455		
166.	25.8750	26.6119	26.6119		
168.	25.8750	26.3001	26.3001		
170.	25.8750	26.0086	26.0086		

CADMIUM dghjk

d TIME	ug/g as FLD-VAL	ug/g as AVG	ug/g as CONC(1)	ug/g as CONC(2)	ug/g as CONC(3)
90.	2.0475	2.0526	2.0526		
92.	2.0475	2.0577	2.0577		
94.	2.0025	2.0622	2.0622		
96.	2.0025	2.0666	2.0666		
98.	2.0025	2.0705	2.0705		
100.	2.0025	2.0727	2.0727		
102.	2.0603	2.0741	2.0741		
104.	2.0603	2.0754	2.0754		
106.	2.0603	2.0769	2.0769		
108.	2.0735	2.0813	2.0813		
110.	2.0735	2.0854	2.0854		
112.	2.0735	2.0895	2.0895		

114.	2.0735	2.0937	2.0937
116.	2.0735	2.0979	2.0979
118.	2.0735	2.1024	2.1024
120.	2.0735	2.1073	2.1073
122.	1.8366	2.1139	2.1139
124.	1.8366	2.1209	2.1209
126.	1.8366	2.1280	2.1280
128.	1.9083	2.1351	2.1351
130.	1.9083	2.1420	2.1420
132.	1.9083	2.1487	2.1487
134.	1.9083	2.1552	2.1552
136.	-2.2500	2.1616	2.1616
138.	-2.2500	2.1678	2.1678
140.	-2.2500	2.1746	2.1746
142.	1.6490	2.1828	2.1828
144.	1.6490	2.1907	2.1907
146.	1.6490	2.1981	2.1981
148.	1.6490	2.2039	2.2039
150.	1.6490	2.2089	2.2089
152.	1.6490	2.2139	2.2139
154.	1.6490	2.2188	2.2188
156.	1.6490	2.2237	2.2237
158.	1.6490	2.2285	2.2285
160.	1.6490	2.2332	2.2332
162.	1.6490	2.2379	2.2379
164.	1.6490	2.2425	2.2425
166.	1.6490	2.2471	2.2471
168.	1.6490	2.2515	2.2515
170.	1.6490	2.2559	2.2559
ZINC	dghjk		

d	ug/g as	ug/g as	ug/g as	ug/g as	ug/g as
TIME	FLD-VAL	AVG	CONC(1)	CONC(2)	CONC(3)
90.	436.5000	436.6797	436.6797		
92.	436.5000	437.0348	437.0348		
94.	456.7500	437.3518	437.3518		
96.	456.7500	437.6515	437.6515		
98.	456.7500	437.9200	437.9200		
100.	456.7500	438.0759	438.0759		
102.	445.1656	438.0587	438.0587		
104.	445.1656	437.9725	437.9725		
106.	445.1656	437.7939	437.7939		
108.	466.1044	437.6166	437.6166		
110.	466.1044	437.4095	437.4095		
112.	466.1044	437.2064	437.2064		
114.	466.1044	437.0097	437.0097		
116.	466.1044	436.8237	436.8237		
118.	466.1044	436.6590	436.6590		
120.	466.1044	436.5508	436.5508		
122.	440.7883	436.4683	436.4683		
124.	440.7883	436.2246	436.2246		
126.	440.7883	435.6957	435.6957		
128.	434.9088	434.4718	434.4718		
130.	434.9088	433.4056	433.4056		
132.	434.9088	432.5081	432.5081		
134.	434.9088	432.3437	432.3437		
136.	-2.2500	432.4926	432.4926		
138.	-2.2500	432.5687	432.5687		
140.	-2.2500	432.5818	432.5818		
142.	399.5208	432.3582	432.3582		
144.	399.5208	432.0874	432.0874		

146.	399.5208	431.7716	431.7716
148.	399.5208	431.2755	431.2755
150.	399.5208	430.6957	430.6957
152.	399.5208	430.1297	430.1297
154.	399.5208	429.5644	429.5644
156.	399.5208	428.9999	428.9999
158.	399.5208	428.4363	428.4363
160.	399.5208	427.8735	427.8735
162.	399.5208	427.3116	427.3116
164.	399.5208	426.7506	426.7506
166.	399.5208	426.1905	426.1905
168.	399.5208	425.6313	425.6313
170.	399.5208	425.0731	425.0731



amsterdam ■



■ locatie de voorst
voorsterweg 28
marknesse

postbus 152
8300 ad Emmeloord

telefoon (05274) 29 22
telex 42290 hylvo-nl
telefax (05274) 35 73

■ hoofdkantoor
rotterdamseweg 185
delft

postbus 177
2600 mh delft

telefoon (015) 56 93 53
telex 38176 hydel-nl
telefax (015) 61 96 74

waterloopkundig laboratorium | WL
advisering & research