

30

HET EEMS-DOLLARD ECOSYSTEEMMODEL VERKWIKT

R.J.F. van Haren

Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee

Ecologisch Onderzoek Noordzee en Waddenzee

©1988

This report is not to be cited without the consent of:
—Netherlands Institute for Sea Research
P.O. Box 59, 1790 AB Den Burg
Texel, The Netherlands

This is published as NIOZ - report 1988 - 9
This series was formerly called:
Interne Verslagen
Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee
Texel

Instituut voor Zeevondstschennis Onderzoek
Institute for Marine Biological Research
Prinses Elisabethlaan 69
8401 Bredene - Belgium - Tel. 059 / 80 37 15

HET EEMS-DOLLARD ECOSYSTEEMMODEL VERKWIKT eerste versie voor een kwik transport en bio-accumulatie model

R.J.F. van Haren

Stage uitgevoerd onder leiding van P. Ruardij, voor het hoofdvak dierecologie vanaf mei tot december 1986 aan de Landbouw Universiteit Wageningen.

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

Ecologisch Onderzoek Noordzee en Waddenzee

SAMENVATTING

Het Eems-Dollard ecosysteem model, ontwikkeld door BOEDE, het latere EON, wordt uitgebreid met een aantal processen die het gedrag van anorganisch- en methylkwik in een ecosysteem beschrijven, te weten:

- verticaal transport
- adsorptie/desorptie
- methylering
- biologische accumulatie

Voor dit laatste proces worden de in het Eems-Dollard model berekende metabolische processen van de verschillende groepen organismen t.a.v. opname en respiratie van koolstof gebruikt om de hoeveelheid in het organisme accumulerende kwik te berekenen. Een extra opnameterm is noodzakelijk: kwikopname via het ademhalingsoppervlak.

Om het bestaande Eems-Dollard model te kunnen gebruiken als een biologisch accumulatie model moet het fysisch-chemisch gedeelte uitgebreid worden. Deze uitbreiding bestaat uit een chemisch evenwicht module (absorptie-desorptie, precipitatie-dissolutie).

Voor het biologisch gedeelte wordt een verregaande aggregatie voorgesteld.

VOORWOORD

Dit verslag is het resultaat van studies uitgevoerd door P. Nonhebel, student Technische Universiteit Eindhoven, M. de Vries, student biologie Rijksuniversiteit Utrecht en in later stadium wetenschappelijk medewerker Waterloopkundig Laboratorium Delft en R. van Haren, student biologie Landbouw Universiteit Wageningen, thans werkzaam by Rijks-waterstaat Dienst Getijdewateren, bij de werkgroep Ecologisch Onderzoek Noordzee en Waddenzee (EON) aan het Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee (NIOZ), onder begeleiding van P. Ruardij.

Op deze plaats wil ik alle EON medewerkers danken voor hun inspirerende bijdragen met speciale dank aan P. Ruardij, W. van Raaphorst en H. Lindeboom.

1. INLEIDING

Nu het Eems-Dollard model zijn voltooiing genaderd is (BARETTA e.a., ter perse) doet de vraag zich voor in hoeverre dit model te gebruiken is voor specifieke problemen zoals een zware-metaal huishouding in het Eems-Dollard estuarium.

Deze studie onderzoekt de mogelijkheid om het Eems-Dollard model uit te breiden met een fysisch-

chemisch en een biologisch deel voor het gedrag van kwik in het estuarium en in de organismen binnen dit estuarium onder voorwaarde dat zoveel mogelijk op bestaande beschrijvingen, zoals geformuleerd in het Eems-Dollard model, wordt gesteund. Deze voorwaarde betekent voor het organisme, zoals deze is gesimuleerd, dat de processen van opname en excretie van kwikverbindingen analoog zijn aan de gesimuleerde opname en excretie processen van koolstof in het Eems-Dollard model. Deze stelling is de werkhypothese die in het tot stand te brengen kwik-simulatie model centraal staat. Het fysisch-chemisch gedeelte dient hier als basisvoorwaarde voor de biologie.

De eerste versie van het kwik-simulatie model is verkennend van aard, de volgende vragen staan in dit onderzoek centraal:

—is het in principe mogelijk het Eems-Dollard model uit te breiden met een fysisch-chemisch en een biologisch deel die de belangrijkste processen van kwik in het ecosysteem beschrijven?

—is het mogelijk om de accumulatie van kwik in organismen analoog aan de reeds gesimuleerde opname en respiratie processen te laten verlopen?

Deze studie is de eerste versie, consequenties kunnen daarom niet aan de modelresultaten verbonden worden. Deze studie dient als opstap naar een verdere uitbreiding en verdieping van een zware metalen accumulatie model. Om deze reden zijn de procesbeschrijvingen van kwik zo algemeen mogelijk geformuleerd, zodat alleen een eventuele wijziging van de betreffende procesconstanten het model geschikt maakt voor andere zware metalen.

2. KWIK IN HET EEMS-DOLLARD ESTUARIMUM

2.1. INLEIDING

Vanaf 1958, mogelijkerwijs eerder, zijn er aanzienlijke hoeveelheden kwik in het Eems-Dollard estuarium geloosd. Het merendeel van het geloosde kwik is afkomstig van de industrieën AKZO en Aagrunol bij Delfzijl, zie Tabel 2.1. Het is niet bekend welke kwikverbindingen geloosd zijn (ANONYMUS, 1982). Via de Eems en de Westerwoldsche Aa komt relatief een kleine hoeveelheid kwik het estuarium binnen. Voor de Westerwoldsche Aa is dit 70-100 kg/j (ANONYMUS, 1982). Instroom van kwik geadsorbeerd aan particulier organisch detritus (POD) vanuit de Eems is gemiddeld $\pm 0,66 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in 1978 (bron: RIZA), instroom vanuit de Noordzee en Waddenzee aan particulier materiaal wordt geschat op $0,65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in 1975 en $0,50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in 1980 (ANONYMUS, 1982).

Het door AKZO en Aagrulon geloosde kwik is deels meegevoerd met het water naar de Noorzee en Waddenzee, deels geaccumuleerd in de bodem bij het lozingspunt en deels verspreid terecht gekomen in de sedimenten van het Eems-Dollard estuarium. Bij een lozing van ongeveer 5 ton/jaar is ongeveer 35% van het geloosde kwik in de sedimenten van het estuarium geaccumuleerd. Het resterende deel is in opgeloste vorm naar de Noordzee afgevoerd (ANONYMUS, 1982).

In Figuren 2.2, 2.3, 2.4 en 2.5 en Tabel 2.6 (allen uit ANONYMUS, 1982) is een overzicht van recente meetgegevens van de totale kwikconcentratie op verschillende plaatsen in het Eems-Dollard estuarium gegeven. Opvallend is de hoge kwikconcentratie in de bovenste laag van de bodem nabij de persleiding van Delfzijl (Tabel 2.6). Dit is een direct gevolg van de kwiklozingen door AKZO en Aagrulon. Deze gegevens laten ook een dalende trend zien na het verminderen van de kwiklozingen in het Eems-Dollard estuarium vanaf 1975. Deze dalende tendens is ook in diepere bodemlagen zichtbaar. Het profiel van de Nederlandse Dollard, Fig. 2.4, laat een bijna rechtlijnig afnemen van de kwikgehalten boven de -30 cm gelegen lagen naar de oppervlakte zien. Het profiel van de Duitse Dollard toont daarentegen zowel in 1981 als in 1975 een afnemen van de kwikgehalten naar de diepte. De toevoer van kwik verontreinigd slib naar de kom van de Dollard, zoals die in de afgelopen jaren heeft plaatsgevonden, blijft voornamelijk beperkt tot het Nederlandse gedeelte van het gebied (ANONYMUS, 1982).

2.2. DE GLOBALE KWIKHUISHOUDING

Voor het gedrag van kwik in het milieu zijn een aantal processen van belang:

- speciatie (verschijningsvorm)
- adsorptie/desorptie
- methylering
- transport
- opname en excretie door organismen (accumulatie)

De verschijningsvorm van kwik wordt bepaald door de zuurgraad (pH), saliniteit, redoxcondities (eH) en onder anaerobe omstandigheden de sulfide concentratie. In het Eems-Dollard estuarium varieert de pH van 6-9 en de saliniteit van 0-32(‰). Onder aerobe omstandigheden komt kwik zowel in het pelagische water als in het interstitiële water in de bodem voor als tweewaardig ion Hg^{2+} al dan niet gecompliceerd tot bijvoorbeeld HgCl_3^- of HgCl_4^{2-} . In de bodem zijn ook organische complexen van belang. In de anaerobe lagen van het sediment precipiteert

kwik met het daar voorkomende sulfide: HgS^{2-} en HgS^- zijn de meest voorkomende verbindingen (WOLLAST E.A., 1975).

Zowel onder aerobe als onder anaerobe condities kan anorganisch kwik door micro-organismen omgezet worden in de organische verbindingen mono- en dimethylkwik: methylering (BISOGNI & LAWRENCE, 1975; JERNELÖV & ASELL, 1975). Er zijn aanwijzingen dat juist deze organische kwik verbindingen beter accumuleren in organismen dan de anorganische vormen. In sommige gevallen bestaat bijna de gehele hoeveelheid geaccumuleerd kwik uit methylverbindingen (JENSEN & JERNELÖV, 1969; ESSINK, 1980; BISOGNI & LAWRENCE, 1975). In Hoofdstuk 7 worden de methyleringsprocessen nader besproken.

Adsorptie van zowel organisch als anorganisch kwik aan bodem materiaal en gesuspendeerde deeltjes zorgt ervoor dat kwikverbindingen lange tijd in het ecosysteem aanwezig blijven. Na reductie van de externe kwikbelasting kan het geadsorbeerde kwik in de bodem desorberen en vervolgens nageleverd worden aan het pelagische water (interne belasting). Ad- en desorptie processen zijn dus van groot belang voor de beschrijving van het gedrag van kwik in een ecosysteem. De adsorptie karakteristieken zijn afhankelijk van de aard van het adsorberende materiaal, saliniteit, zuurgraad, redoxcondities, ionsterkte en de aanwezigheid van competitieve ionen (REIMERS & KRENKEL, 1974). In Hoofdstuk 5 wordt uitgebreid op deze processen ingegaan.

Transportprocessen als sedimentatie, resuspensie, diffusie in het poriewater, bioturbatie, etc. maken het mogelijk dat de kwikverbindingen zich door het estuarium verspreiden. De transportprocessen zijn zowel in horizontale als verticale richting. In het Eems-Dollard estuarium zijn twee tegengestelde horizontale stromen te onderkennen: een advectief transport in de richting van de zee t.g.v. de rivierafvoeren van de Eems en de Westerwoldse Aa, en een dispersief transport vanuit de Noordzee en Waddenzee dat geassocieerd is met de invoer van slib onder invloed van de getijdebeweging (BARETTA e.a., ter perse).

Het verticale transport verzorgt de uitwisseling van de kwikverbindingen tussen het bovenliggende water en de bodem (via sedimentatie/resuspensie, diffusie fluxen door het bodemwater grensvlak en de biologische componenten). Ook wordt door het verticale transport de penetratie van kwikverbindingen in de diepere bodemlagen bepaald. Zie verder Hoofdstuk 6.

Accumulatie van kwikverbindingen in organismen

vindt overal in de voedselketen plaats. Bij lagere organismen met een groot oppervlakte volume ratio wordt relatief t.o.v. hogere organismen veel kwik aan het oppervlak geadsorbeerd (FISHER, 1984; 1985). Niet alleen het "doorgeven" van kwik naar hogere trophische niveau's is van belang maar ook lethale en sublethale effecten op individuen en daardoor op populaties. Sublethale effecten zoals verminderen van de fecunditeit kunnen op populatie niveau aanzienlijke gevolgen hebben. Voor de beschrijving van de opname en excretie processen van kwik verwijs ik naar Hoofdstuk 8.

3. HET EEMS-DOLLARD ECOSYSTEEM MODEL

Het Eems-Dollard ecosysteem model beschrijft de koolstofhuishouding in het Eems-Dollard estuarium. Naast een groot aantal biologische componenten zijn ook enkele belangrijke abiotische componenten (slib, niet levende organische verbindingen) in de modelstructuur opgenomen, zie Fig. 3.1. Het model bestaat uit vier onderdelen, de zgn. submodellen, die op grond van verschillende processen in bodem en water geordend zijn:

- transport model
- pelagisch model (SUBPEL)
- benthisch model (SUBBEN)
- epibenthisch model (SUBEPI)

Het Eems-Dollard estuarium is geen uniform gebied, om deze reden is het estuarium verdeeld in 5 compartimenten, zie Fig. 3.2. De biologische processen zijn voor elk compartiment identiek, de compartimenten verschillen in fysische eigenschappen: verschillende diepten, volumina en droogvallende plaatoppervlakten, zie Fig. 3.3 en 3.4.

Het transport model zorgt voor de verbinding tussen de verschillende compartimenten via horizontale transportprocessen en werkt direct op het pelagisch submodel. In het transport model worden twee transport mechanismen onderscheiden (BARETTA & RUARDIJ, 1986):

- diffusief transport: de concentratie verschillen t.a.v. zout, Cl^- , tussen de compartimenten wordt verkleind, de transportrichting is parallel aan de concentratie gradiënt van chloride, een transport van binnen naar buiten.
- sediment transport: particulier materiaal wordt tegen de concentratie gradiënt van chloride in getransporteerd, een transport van buiten naar binnen.

De verticale transport processen zijn in het pelagische en benthische deelmodel geformuleerd. Via de processen: diffusief transport door het bodem-water grensvlak, sedimentatie van particulier

materiaal, resuspensie van diatomeeën en het filteren van de "suspension feeders" zijn het pelagische en het benthische deelmodel direct met elkaar verbonden. Via voedselopname en excretie is het epibenthische deelmodel indirect verbonden met het benthische deelmodel. Bioturbatie, getijde- en storm-wervelingen en "begraven" door opslibben zijn verticale transport processen die alleen in het benthische submodel voor de oxische/anoxische grenslaag werkzaam zijn. Onder de anoxische laag (± 30 cm) dient de bodem als put ("sink") en kan materiaal begraven worden.

De organismen in het pelagische deelmodel zijn planktonisch en daarom onderhevig aan diffusief horizontaal transport. De organismen in het epibenthos, die op de grenslaag tussen water (pelagisch) en bodem (benthisch) leven zoals garnalen, platvissen en krabben, etc. kunnen zich onafhankelijk van het getij verplaatsen. Zij verplaatsen zich onder invloed van voedselaanbod, temperatuur, zuurstofverzadiging, seizoen, etc. tussen de verschillende compartimenten (BARETTA & RUARDIJ, 1986).

De organismen die in elk deelmodel beschreven worden, zijn geaggregeerd tot functionele groepen: de toestandsvariabelen. In het algemeen zijn de volgende hoofdgroepen te onderscheiden (BARETTA & RUARDIJ, 1986), zie Fig. 3.1.:

- primaire producenten
- consumenten (eerste orde)
- predatoren (consumenten tweede orde)
- mineraliseerders.

De soortensamenstelling binnen deze groepen wordt niet expliciet binnen het Eems-Dollard model beschreven.

Het model heeft een voedselweb structuur, zie Fig. 3.5, omdat de bovengenoemde groepen elk meerdere voedselbronnen hebben. In alle functionele groepen zijn de volgende biologische processen beschreven, zie Fig. 3.6:

- voedselopname: de hoeveelheid voedsel die van elke voedselbron opgenomen wordt, wordt bepaald door de voorkeur voor en de relatieve hoeveelheid van elke voedselbron.
- rust- en activiteits respiratie: de activiteits respiratie (energie verbruik in actie) is proportioneel met de opgenomen hoeveelheid voedsel, de rust respiratie is constant voor elke functionele groep afzonderlijk.
- assimilatie: het opgenomen voedsel wordt met een bepaalde efficiëntie opgenomen, verteerd en omgezet in biomassa.
- excretie: de onverteerbare rest wordt uitgescheiden.
- mortaliteit: de sterfte wordt als een vorm van

temperatuur afhankelijke excretie behandeld.

Behalve de hierboven genoemde processen spelen zich ook nog interacties met andere organismen af, eveneens met het milieu waarin het organisme zich bevindt: saliniteit, temperatuur, slib, e.d. (BARETTA & RUARDIJ, 1986).

Het Eems-Dollard model is een dynamisch model waarin per dag en per compartiment de toestandsvariabelen berekend worden volgens:

$$N_t = N_{t-\Delta t} + \Delta N \quad (3.1)$$

Waarin N de toestandsvariabele aangeeft en ΔN de toe- of afname is binnen tijdstap Δt , die in het model meestal één dag is. De preciese formulering van de term ΔN is uiteraard van groot belang voor de uiteindelijke simulatie resultaten. In principe is ΔN voor elke toestandsvariabele gebaseerd op een conceptuele voorstelling van de interacties binnen de verschillende componenten van het ecosysteem, zoals deze voor de biologische componenten in dit hoofdstuk geformuleerd zijn. In het algemeen is ΔN een functie van N zelf, een aantal andere variabelen en factoren zoals temp etc. Voor een uitgebreid overzicht wordt verwezen naar BARETTA e.a., ter perse.

4. HET EEMS-DOLLARD KWIKMODEL

4.1. MODELORDENING

De modelstructuur van het Eems-Dollard model, inclusief de daarin geformuleerde functionele groepen, is in principe bij de beschrijving van de kwikhuishouding: "het kwikmodel", aangehouden. Bijna elke koolstof toestandsvariabele heeft zijn equivalent in twee kwik toestandsvariabelen: een anorganische en een (mono)methylkwik variabele, zie Tabel 4.1. In het vervolg wordt in de tekst slechts één kwik toestandsvariabele genoemd terwijl beide toestandsvariabelen M... en MM... bedoeld zijn, tenzij expliciet anders vermeld. Alleen mono methylkwik is in het simulatie model opgenomen omdat dimethylkwik in verwaarloosbare hoeveelheden gevormd wordt en snel verdampt (BISOJNI & LAWRENCE, 1975).

Niet elke koolstof toestandsvariabele heeft zijn kwik equivalenten. Om praktische redenen zijn de primaire producenten, PFLAG en PDIA, samengevoegd tot MPFY, en de aerobe en de anerobe bacteriën, BBAC en ABAC tot MB3. Al het particulier organisch detritus is samengenomen tot MPOC, MB2 en MB2A voor resp. het pelagische deelmodel en de aerobe en de anaerobe laag in het bentisch deelmodel. Dit laatste is gedaan omdat er voor deze afzonderlijke koolstof-fracties geen verdel-

ings coëfficiënten voor adsorptie-desorptie evenwichten in de literatuur zijn, zie Hoofdstuk 5. Kwikverbindingen geadsorbeerd aan het opgeloste particuliere organisch detritus, PDROC, worden tot de opgeloste fase gerekend: MPS, MBS en MBSA.

Voor de beschrijving van de processen die specifiek betrekking hebben op kwik zijn de pelagische, bentische en epibentische deelmodellen uitgebreid. De betreffende processen zijn:

- adsorptie/desorptie
- verticaal transport
- methylering
- accumulatie in organismen

Deze processen worden in detail besproken in de komende hoofdstukken.

Het transport model heeft alleen betrekking op de pelagische kwik toestandsvariabelen. Het diffusieve horizontale transport werkt in op: MPS, MPFY, MPM, MPE, MPH, MPI en MPBJ. Via het horizontale sediment transport worden MPOC en MSLT getransporteerd.

De indeling van de bodem in de oxische en anoxische lagen is identiek met de indeling in het Eems-Dollard model. Eén uitzondering: voor diffusief verticaal transport van opgelost kwik in het poriewater is een "weerstandslaag" geïntroduceerd om een te groot concentratie verval te voorkomen. Deze weerstandslaag is ± 40 cm dik. De concentratie gradiënt wordt berekend uit het concentratie verschil tussen de anoxische laag en de natuurlijke achtergrond concentratie, MNAT, voor opgelost kwik. Beneden de 30 cm dient de bodem als put voor kwikverbindingen geadsorbeerd aan particulier materiaal en beneden de 70 cm voor opgelost kwik.

Onder anaerobe condities precipiteert kwik met het sulfide tot het zeer slecht oplosbare kwiksulfide (HgS). Een groot deel van het kwik kan op deze manier geïmmobiliseerd worden (HERRICK e.a., 1982), onder aerobe condities echter kan deze kwik weer beschikbaar komen. In de huidige modelversie is deze "put-term" nog niet opgenomen. Dit impliceert dat de kwikgehalten in het pelagische water en in de bodem te hoog zullen uitvallen. In welke mate dit invloed heeft op de modelresultaten is niet te voorspellen.

Een onbekende grootheid in het Eems-Dollard model is de hoeveelheid beschikbaar zand. Hoewel het slechts in geringe mate kwik kan adsorberen (REIMERS & KRENKEL, 1974), speelt het misschien door de grote hoeveelheden een belangrijke rol in het ecosysteem. In deze voorlopige modelversie is deze mogelijkheid niet opgenomen omdat het Eems-Dollard model zelf geen uitspraken doet over de

hoeveelheid zand.

In het kwikmodel zijn er twee manieren waarop een toestandsvariabele kwik kan opnemen: adsorptie/desorptie en accumulatie. Kwik adsorbeert aan het levenloze particuliere materiaal: MPOC, MSLT, MB1, MB2, MB1A en MB2A maar ook in relatief grote hoeveelheden aan phytoplankton en bacteriën. Deze organismen kunnen ook actief kwik opnemen. Besloten is om deze organismen bij de adsorptie-desorptie processen in te delen omdat via experimenteel werk duidelijk is geworden dat de totale kwikconcentratie in en aan deze organismen beschreven kan worden met een Freundlich adsorptie isotherm (FISHER, 1984; 1985). Het resterende deel van de biologische toestandsvariabelen neemt actief kwik op, deze worden in Hoofdstuk 8 besproken.

De relaties van kwik tussen de drie biologische deelmodellen: het pelagisch, het bentisch en het epibentisch deelmodel zijn gelijk aan de al bestaande relaties. Figuur 4.2 geeft een overzicht van de belangrijkste overgangen tussen de biologische componenten. In Fig. 4.2. zijn de excretie producten en de hiermee samenhangende fluxen voor de eenvoud niet opgenomen. In het simulatie model eindigt deze stroom voor elk organisme in het particuliere organische detritus: MPOC of MB2.

4.2. DE RANDVOORWAARDEN

De Eems-Dollard is een open systeem. Naast een uitvoer van kwikverbindingen naar de zee en de diepere bodemlagen is er ook een invoer vanuit de rivieren de Westerwoldsche Aa en de Eems, de lozingspunten van AKZO en Aagrunol bij Delfzijl en vanuit de Noordzee en de Waddenzee. Voor deze invoer worden er in het model grensvoorwaarden gedefiniëerd voor de compartimenten 1, 2, 3 en 5.

De lozingen van AKZO en Aagrunol zijn in een tijdserie van 1958 t/m 1982 in $\text{kg}\cdot\text{j}^{-1}$ gegeven, zie Tabel 2.1. Deze lozingen komen in het pelagische submodel via de functie TLOAD, waarna de functie AAMT de betreffende hoeveelheden per dag berekend: $\text{mg Hg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. Arbitrair wordt de hoeveelheid kwik geadsorbeerd aan organisch detritus geschat op 5%, evenals de hoeveelheid opgelost methylkwik. De lozingen via de Westerwoldsche Aa zijn gegeven in een constante hoeveelheid van $100 \text{ kg}\cdot\text{j}^{-1}$. Op dezelfde manier als boven worden de feitelijke concentratie voor de toestandsvariabelen MPS, MPOC en MMPS per dag berekend.

De lozing van kwik via de Eems is gegeven in een tijdserie van het RIZA (Rijksinstituut voor Zuivering

van het Afvalwater) waarin MPOC en MPS gegeven zijn. De concentraties van MMPOC en MMPS worden arbitrair op 1% van MPOC en MPS geschat. De randvoorwaarden voor MSLT, MPFY, MPM, MMSLT, MMPFY en MMPM worden berekend aan de hand van de adsorptie vergelijkingen. Voor MPE, MPH, MPI, MMPE, MMPH en MMPI worden concentraties in compartiment (3) aangehouden als functie van de chloride concentratie in de Eems.

De randvoorwaarden voor de zee zijn op een zelfde manier gegeven als voor de Eems. Voor de hogere organismen MPE, MPH, MPI, MPBJ, MMPE, MMPH, MMPI en MMPJ worden extra lage kwikconcentraties van 0.1 ppb drooggewicht geschat. De concentraties voor methylkwik wordt op 1% van de anorganische kwikconcentraties gesteld.

Vanuit de Westerwoldsche Aa komen geen hogere organismen het kwikmodel binnen.

Aan de onderzijde van het model, beneden de 70 cm, is er een natuurlijke achtergrond concentratie van $1\cdot 10^{-6} \text{ mg Hg}\cdot\text{m}^{-2}$ aangenomen. Nogmaals dit geldt alleen voor diffusie van opgelost kwik, MBSA en MMBSA. Voor kwik geadsorbeerd aan particulier materiaal is er een put beneden de 30 cm.

5. ADSORPTIE-DESORPTIE PROCESSEN

Uit de literatuur zijn een aantal vergelijkingen bekend die adsorptie-desorptie processen beschrijven. Een gangbare manier van formuleren is volgens adsorptie-isothermen. Dit zijn empirische vergelijkingen die opgeloste en geadsorbeerde concentraties relateren onder bepaalde condities: temperatuur (BERNER, 1976). Als de geadsorbeerde concentratie alleen afhankelijk is van de concentratie van deze stof in oplossing en de eigenschappen van het adsorberend oppervlak, dan zijn er een tweetal vergelijkingen:

—de Langmuir adsorptie isotherm:

$$M_{\text{ads}} = A M_{\text{dis}} / (B + M_{\text{dis}}) \quad (5.1)$$

—de Freundlich adsorptie isotherm:

$$M_{\text{ads}} = A M_{\text{dis}}^{1/n} \quad (5.2)$$

hierin zijn A, B en n constanten, M_{dis} de concentratie stof in oplossing, en M_{ads} de oppervlakte concentratie in massa geadsorbeerd per eenheid oppervlakte, de dimensies van de constanten en de variabelen zijn afhankelijk van de experimentele opzet (BERNER, 1976). Een speciale conditie voor de Langmuir isotherm is als $B \gg M_{\text{dis}}$. In gewone termen: als de hoeveelheid actief adsorberend op

pervlak veel groter is dan de concentratie van het adsorbens in oplossing. Onder deze voorwaarde gaat vergelijking (5.1) over in een lineaire isotherm (BERNER, 1976):

$$M_{ads} = K \cdot M_{dis} \text{ met } K = A/B \quad (5.3)$$

Bij toepassing in een simulatiemodel ontstaan er problemen als M_{ads} wordt voorgesteld als functie van M_{dis} . Door de programma structuur wordt M_{dis} niet beïnvloed door de concentratie M_{ads} , hetgeen in de adsorptie isotherm wel het geval is. De isotherm beschrijft de verdeling van de stof, in dit geval de beide kwikverbindingen, over de opgeloste en de geadsorbeerde fase uitgaande van de totaal aanwezige concentratie.

Met een kunstgreep is bovenstaand probleem te voorkomen: iedere tijdstap wordt de totaal aanwezige hoeveelheid methyl- en anorganisch kwik bepaald, vervolgens wordt hieruit de verdeling over de verschillende fasen berekend. Uitgaande van vergelijking (5.3) resulteert dit in een stelsel van $N+1$ vergelijkingen met $N+1$ onbekenden, dus oplosbaar:

$$M_{dis} + \sum_{i=1}^N M_{ads, i} = M_{tot} \quad (1)$$

$$M_{ads, 1} = K_1 \cdot M_{dis} \quad (2) \quad (5.4)$$

$$M_{ads, N} = K_N \cdot M_{dis} \quad (N+1)$$

vergelijking (2) t/m (N+1) invullen in (1) geeft:

$$M_{dis} + \sum_{i=1}^N K_i M_{dis} = M_{tot}$$

$$M_{dis} [1 + \sum_{i=1}^N K_i] = M_{tot}$$

$$M_{dis} = \frac{M_{tot}}{1 + \sum_{i=1}^N K_i} \quad (5.5)$$

Op deze manier wordt de concentratie M_{dis} berekend volgens (5.5), waarna deze ingevuld kan worden in vergelijkingen (2) t/m (N+1) van (5.4) waarmee de concentratie M_{ads} op tijdstip $t+1$ berekend wordt.

Ten opzichte van de biologische processen die in het model een rol spelen, stellen de bovengenoemde verdelingsevenwichten zich snel in. In lab experimenten is gebleken dat na één tot enkele dagen het adsorptie-desorptie evenwicht zich in heeft gesteld (NYFFELER e.a., 1984; BUCHHOLTZ e.a.,

1985). Kleine veranderingen in dit evenwicht worden bijna onmiddellijk verrekend. Om deze reden is het gerechtvaardigd om lineaire isothermen *cf.* vergelijking (5.3) te gebruiken.

Bepalend voor de geadsorbeerde concentratie kwik aan MPOC, MSLT, MPM, MPFY, MB1, MB2, MB3, MB4, MB1A, MB2A en hun methyl partners is de evenwichtsconstante of verdelingscoëfficiënt K , zie bijlage 1. Deze constante wordt bepaald door: aard van het adsorbent *i.e.* organisch materiaal, kleimineraal etc., saliniteit, aanwezigheid van competitieve ionen, temperatuur, etc. De indeling: organisch levend materiaal, organisch levenloos en anorganisch particulier materiaal die in het kwik simulatie model is gemaakt, is grof. Twee redenen rechtvaardigen dit: het Eems-Dollard model maakt geen onderscheid in verschillende soorten particulier anorganisch materiaal en in de literatuur zijn weinig waarden voor de verdelings constante K te vinden voor al deze verschillende fracties.

Gezien de grote spreiding in de literatuur, BUCHHOLTZ e.a., 1985 constateerde voor verschillende plaatsen verschillen tot een factor 100 in de verdelings constanten, en de zeer strikte condities waaronder deze constanten gelden is het redelijk om aan te nemen dat deze constanten plaats- of sediment afhankelijk zijn. Deze twee gegevens rechtvaardigen het calibreren van de in de literatuur gevonden verdelings constanten op het Eems-Dollard ecosysteem.

Voor bacteriën, phytoplankton en diatomeeën zijn in de literatuur geen verdelingsevenwichten maar Freundlich adsorptie isothermen gegeven (FISHER, 1984; 1985). Uit deze isothermen zijn de verdelings constanten te berekenen: na omrekenen naar de juiste dimensies, $\text{mg Hg} \cdot \text{m}^{-3}$ of $\text{mg Hg} \cdot \text{m}^{-2}$, kan de eerste afgeleide in punt $0.07 \text{ mg Hg} \cdot \text{m}^{-3}$ bepaald worden. Dit geeft een lijn met richtingscoëfficiënt r door dit punt, bij benadering is de richtingshoek gelijk aan de verdelings constante K .

Uit de literatuur is bekend dat methyl kwik minder snel adsorbeert als anorganisch kwik (REIMERS & KRENKEL, 1974). Arbitrair zijn de verdelingsconstanten voor methyl-kwik adsorptie een factor 10 lager gekozen dan de constanten voor anorganisch kwik (HERRICK e.a., 1982).

Verschillen in de verdelingsconstanten tussen water en bodem zijn bekend. In het algemeen zijn de constanten in de bodem lager dan in het pelagische water (CONNOR & CONNOLLY, 1980). Een verklaring voor dit verschijnsel kan zijn dat in de bodem, door de hoge deeltjes concentratie, afscherming van actieve plaatsen plaats vindt. Dit effect is niet in het model opgenomen, kwantitatieve data hiervoor zijn

niet beschikbaar.

De dimensies van constante K zijn afhankelijk van het submodel waarin de vergelijking geformuleerd is. Voor vergelijking (5.3) zijn de dimensies in het pelagiaal: M_{ads} : $mg\ Hg \cdot m^{-3}$, M_{dis} : $mg\ Hg \cdot m^{-3}$, K: $mg\ Hg_{ads} \cdot mgC^{-1}$, $(mg\ Hg_{dis} \cdot m^{-3})^{-1}$ of $mg\ Hg_{ads} \cdot mg\ silt^{-1}$ $(mg\ Hg_{dis} \cdot m^{-3})^{-1}$. Voor het ben-
thische submodel resp.: $mg\ Hg \cdot m^{-2}$ en $mg\ Hg_{ads} \cdot mgC^{-1}$ $(mg\ Hg_{dis} \cdot m^{-2})^{-1}$

6. VERTICALE TRANSPORTPROCESSEN

In de bodem en in de waterfase spelen verticale transportprocessen een grote rol. Alleen door verticale transportprocessen kan kwik in de bodem accumuleren en kan de bodem kwik aan het bovenliggende water naleveren.

In het kwiksimulatie model worden de volgende verticale transportprocessen onderscheiden, zie Fig. 6.1:

- diffusie
- sedimentatie
- turbatie

Naast deze processen wordt nog een pseudo-transport onderscheiden over de aerobe/anaerobe grenslaag als gevolg van het verplaatsen van deze scheiding t.o.v. de bodem-watergrenslaag onder invloed van zuurstof verbruik/productie. Het Eems-Dollard model hanteert ook deze transportprocessen.

Aangenomen is dat de kwik concentratie per laag geen gradiënt vertoont. Menging van de lagen wordt veroorzaakt door: bioturbatie, getijde- en stormwervelingen. Hoewel de intensiteit van deze processen door het jaar heen verschillen: hoge bioturbatie in de zomer, hoge stormwervelingen in de winter, en de verdeling van de intensiteit over het estuarium niet uniform is, is aangenomen dat deze menging overal en gelijkmatig optreedt.

Voor diffusie, dat in het model alleen voor opgelost organisch en anorganisch kwik geldt, kan gebruik worden gemaakt van de wet van Fick (BOTHNER e.a., 1980):

$$q = D(\Delta C / \Delta Z) \quad (6.1)$$

met q de flux, $mg\ Hg \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$; D de diffusiecoëfficiënt, $m^{-2} \cdot d^{-1}$; C de concentratie, $mg\ Hg \cdot m^{-3}$; en Z de diepte, m. Diffusie is in deze versie van het kwiksimulatie model het enige verticale transportproces dat voor de nalevering van kwikverbindingen vanuit de bodem naar het bovenliggende water kan zorgen.

Alleen voor de diffusie worden vijf bodemlagen

onderscheiden, zie Fig. 6.1: de stilstaande grenslaag tussen bodem en water ($h=1\ mm$); de aerobe laag; de anaerobe laag; een weerstandslaag; en de laag met de natuurlijke achtergrond concentratie, MNAT, van kwik. Aangenomen wordt dat de concentratie MNAT niet zal toenemen.

In het model wordt de diffusie weergegeven door twee verschillende vergelijkingen. Diffusie over de grenslaag bodem-water wordt gegeven door:

$$fIQdms = -MOLDIF \cdot (MPS(i) - MBS(i) / XBAL) / DBL \quad (6.2)$$

met $fIQdms$ de berekende flux, $mg\ Hg \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$; MOLDIF de diffusieconstante $m^{-2} \cdot d^{-1}$; MPS de kwikconcentratie in het pelagiaal, $mg\ Hg \cdot m^{-3}$; MBS kwikconcentratie in interstitieel water, $mg\ Hg \cdot m^{-2}$; XBAL dikte aerobe laag, m; DBL dikte grenslaag, m.

Diffusie over de aerobe-anaerobe en de anaerobe-weerstands grenslagen is gekoppeld aan diffusie van het opgeloste sulfide uit het Eems-Dollard model. Totdat er vergelijkingen voor de precipitatie tot kwiksulfide worden ingebouwd, is aangenomen dat het opgeloste kwik met dezelfde diffusie constante als vrij sulfide diffundeert, dus voor de aerobe situatie: $D = FLSO \cdot MDIF$ en voor de anaerobe situatie: $D = FLSO \cdot MDIF \cdot 3$ met FLSO de fractie opgeloste sulfide, dimensieloos; MDIF de diffusie coëfficiënt, $m^{-2} \cdot d^{-1}$; de term 3 staat voor de verhoogde diffusie snelheid in de anaerobe situatie. De constanten FLSO, MDIF en 3 zijn afkomstig uit vergelijkingen uit het Eems-Dollard model waarmee de diffusie van vrij sulfide wordt berekend.

Om een te groot concentratie geval te vermijden tussen de anaerobe- en natuurlijke achtergrond concentratie laag, is een weerstandslaag geïntroduceerd die niet in het Eems-Dollard model voorkomt. Deze laag is 40 cm dik en heeft de opgeloste kwik concentratie:

$$MBSUF = (MBSA(i) - MNAT) / ZTAL \quad (6.3)$$

met MBSUF, MBSA en MNAT de opgeloste kwik concentratie, $mg\ Hg \cdot m^{-2}$; en ZTAL de dikte van de weerstandslaag, m. In deze weerstandslaag wordt geen onderscheid gemaakt tussen de anorganische en de methykwik concentratie.

Sedimentatie in het kwik simulatie model werkt alleen in op het particuliere materiaal: MSLT, MPOC, MPM, MPFY en de methyl variabelen. Sedimentatie is te scheiden in twee samenhangende processen: ten eerste zorgt de sedimentatie van aan het slib of particulier organisch materiaal gebonden kwik voor de aanvoer naar de bodem. Ten tweede zorgt sedimentatie voor een ophoging van het sediment en

daarmee voor een pseudo-advectief transport in de bodem t.o.v. het sediment-water grensvlak, zie Fig. 6.1.

De fluxen t.g.v. het "inregenen" van particulier materiaal zijn in het pelagische deel van het Eems-Dollard model gegeven. Hierbij wordt geen onderscheid gemaakt in zware en lichte deeltjes binnen een bepaalde toestandsvariabele. Voor het kwik gedeelte worden deze fluxen aangepast door deze te delen door de koolstof concentratie en vervolgens te vermenigvuldigen met de kwik concentratie:

$$f_{mA1} = \frac{f_{IA1}}{C1} * M1 \quad (6.4)$$

met f_{mA1} , mg Hg·m⁻³·d⁻¹; f_{IA1} , mgC⁻³·d⁻¹; C1, mgC⁻³ en M1, mg Hg·m⁻³. Vermenigvuldigen van (6.4) met een omrekeningsfactor is noodzakelijk om deze fluxen bij de benthische toestandsvariabelen te kunnen sommeren: van mg Hg·m⁻³ is het pelagiaal naar mg Hg·m⁻² in het benthisch:

$$fac = pWAF1(i)/depfa(i) \quad (6.5)$$

met fac , m⁻¹; $pWAF1(i)$ de gemiddelde fractie van het totale water volume boven de wadplaten gedurende de tijd dat deze platen met water bedekt zijn, dimensieloos; en $depfa(i)$ is de gemiddelde diepte van de waterkolom boven de plaat, m. Beide termen komen uit het Eems-Dollard model.

Per jaar wordt de bodem 7 mm opgehoogd als gevolg van het sedimenteren van materiaal. Om deze reden verschuiven de grenslagen in de bodem t.o.v. de bodem-water grenslaag:

$$f_{mx} = \frac{Mx}{h} * MSDX \quad (6.6)$$

met f_{mx} de flux naar beneden getransporteerd, mg Hg·m⁻²·d⁻¹ Mx de kwik concentratie, mg Hg·m⁻²; h de dikte van de betreffende laag, m en MSDX de massa transport coëfficiënt, m·d⁻¹. Deze coëfficiënt wordt in het Eems-Dollard model berekend voor de dagelijkse verticale transport t.g.v. sedimentatie.

Evenals voor sedimentatie geldt voor turbatie dat alleen particulier materiaal op deze manier wordt getransporteerd. Het begrip turbatie vat twee processen samen: bioturbatie en storm-mixing die eveneens berekend worden in het Eems-Dollard model. Een concentratie verschil tussen de aerobe en anaerobe laag wordt m.b.v. deze vergelijking verkleind:

$$f_{lXtm1} = TURBO * (MB1(i)/XBAL - MBIA(i)/YTAL) \quad (6.7)$$

met f_{lXtm1} de flux mg Hg·m⁻²·d⁻¹; TURBO = MBTUR + MSMLX de massatransport coëfficiënten

resp. t.g.v. bioturbatie en storm-mixing, m·d⁻¹; MB1 en MBIA de kwik concentratie, mg Hg·m⁻²; en XBAL en YTAL de dikte van de aerobe resp. anaerobe laag, m.

Door biologische activiteit is de dikte van de aerobe laag niet constant. Als gevolg van de zuurstof productie en consumptie verschuift de aerobe-anaerobe grenslaag per dag. In het Eems-Dollard model wordt de netto verschuiving van de grenslaag per dag berekend, als de dikte van de aerobe laag toeneemt, DL positief, dan is er een overgang van materiaal van de anaerobe naar de aerobe laag en vice-versa.

In formule:

$$flx = DL * Mx/h \quad (6.8)$$

met flx de flux, mg Hg·m⁻²·d⁻¹; Mx de kwik concentratie, mg Hg·m⁻²; de dikte van de aerobe of de anaerobe laag, m; en DL de netto verschuiving per dag, m·d⁻¹. De variabele DL wordt berekend afhankelijk van de zuurstof en de sulfide concentratie en de dikte van de aerobe laag.

Resuspensie van kwik geadsorbeerd aan particulier materiaal vanuit de bodem naar het bovenliggende water is nog niet in het kwik simulatie model opgenomen. Eveneens ontbreekt een verhoging van de diffusieconstante MOLDIF t.g.v. bioturbatie en storm-mixing. In het Eems-Dollard model is hiervoor de term AMIX ingevoerd, welke de som is van alle processen die moleculaire diffusie versterken (dimensieloos). een volgende versie van dit model kan de volgende term bevatten: $D = AMIX * MOLDIF$, met D uit vergelijking (6.1) en MOLDIF in m²·d⁻¹.

Eventuele verschillen in diffusiesnelheid van methyl en anorganisch kwik zijn genegeerd.

7. METHYLERING

Biologische methylering is een belangrijk proces in aquatische ecosystemen. Het merendeel van de kwiklozingen betreft anorganische kwikverbindingen. Desondanks treft men in organismen vooral methyl-kwik aan (BISOGNI & LAWRENCE, 1975; ESSINK, 1980). Door methylering van kwik wordt de toxiciteit en mobiliteit van deze stof in aquatische ecosystemen vergroot. Microbiële methylering is de voornaamste oorzaak voor omzetting van anorganische naar organische kwikverbindingen (JERNELÖV & ASELL, 1975).

De organische kwikverbindingen die gevormd worden zijn monomethyl- en dimethylkwik. Dimethylkwik wordt in verwaarloosbare hoeveelheden gevormd en is vluchtiger dan

monomethylkwik (BISOONI & LAWRENCE, 1975). Om deze reden wordt in het model alleen met monomethylkwik gerekend.

Naast methylerings processen komen in de bodem ook dimethyleringsprocessen voor (WOLLAST e.a., 1975; BISOONI & LAWRENCE, 1975), waarbij de methyleringsprocessen de overhand hebben. De "overall" netto productie van methylkwik kan beschreven worden door de volgende vergelijking (BISOONI & LAWRENCE, 1975):

$$\text{NSMR} = \gamma \beta^n (\text{Hg}_{\text{total}})^n \quad (7.1)$$

Hierin is NSMR de netto methyleringssnelheid,

$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; γ een constante bepaald door microbiële groei van het systeem, d^{-1} ; β de ratio van niet chemisch gebonden Hg ionen t.o.v. totaal Hg, dimensieloos; $\text{Hg}_{\text{totaal}}$ de totale concentratie van alle kwikvormen, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$; en n de pseudo reactie orde, dimensieloos. Naast methylkwik is er in het model geen andere kwikverbinding opgenomen, de constante β kan daarom gelijk aan één gesteld worden.

De geadsorbeerde Hg^{2+} ionen worden beschouwd als vrije Hg^{2+} ionen. De coëfficiënt γ is een maat voor de biologische activiteit van de micro-organismen. In het Eems-Dollard model wordt deze activiteit bepaald: nprM, NGR en NGR3A voor resp. het pelagisch en benthisch aerob en anaerob systeem: dimensie d^{-1} . De microbiële activiteit van het systeem wordt bepaald door deze netto productie coëfficiënten te vermenigvuldigen met het aantal aanwezige bacteriën resp.: PBAC, BBAC en ABAC.

In de bodem zijn de meeste micro-organismen geassocieerd met de detritus en in mindere mate met de silt deeltjes. Het interstitiële water bevat relatief weinig bacteriën en Hg^{2+} ionen. In het pelagische water is het merendeel van de bacteriën vrijzwevend en een klein deel geassocieerd met het particuliere materiaal. Desondanks wordt gesteld dat de methylering alleen aan het particuliere materiaal plaatsvindt. De kwik concentraties die gebruikt worden zijn: MPOC, MSLT, MB1, MB1A, MB2 en MB2A, de opgeloste kwik concentraties MPS, MBS en MBSA worden buiten beschouwing gelaten.

De uiteindelijke vergelijkingen zijn voor het pelagisch:

$$\text{MMPCR} = \text{nprM} \cdot \text{PBAC}(i) \cdot \text{MMaeR} \cdot \text{MPOC}(i)^{\text{MBORO}} \quad (7.2)$$

en voor het benthisch aerob:

$$\text{MMB2R} = \text{NGR} \cdot \text{BBAC}(i) \cdot \text{MMaeR} \cdot (\text{MB2}(i) / \text{XBAL})^{\text{MBORO}} \quad (7.3)$$

met MMPCR en MMB2R de netto methyleringssnelheid in resp. $\text{mg} \text{CH}_3\text{Hg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ en $\text{mg} \text{CH}_3 \text{Hg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$; MMaeR en omrekeningsfactor voor de aerobe fasen $[(\text{mg} \text{Hg} \cdot \text{m}^{-3})^{1-\text{MBORO}} (\text{mgC} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}] = [\text{mg} \text{Hg}^a \cdot (\text{m}^a \cdot \text{mgC})^{-1}]$ meta=1-MBORO; MBORO de reactie orde, dimensieloos en XBAL de dikte van de aerobe laag, m.

Door BISOONI & LAWRENCE (1975) zijn de reactie orden experimenteel bepaald. Zij werkten met optimaal gemengde systemen en kwik concentraties die een veelvoud zijn van de kwik concentratie in de Eems-Dollard. De bepaalde reactie orden zullen hier door in meerdere of mindere mate afwijken van de natuurlijke waarden.

8. BIOLOGISCHE ACCUMULATIE PROCESSEN

De opname van toxische stoffen, met name zware metalen, door aquatische organismen geschiedt in het algemeen via drie opname routes:

- (1) het maag-darm kanaal
 - (2) de huid
 - (3) de kieuwen of ander ademhalings oppervlak.
- De afgifte van toxische stoffen geschiedt op 6 verschillende manieren:
- (4) het maag-darm kanaal
 - (5) de huid
 - (6) de kieuwen of ander ademhalings oppervlak
 - (7) de nieren (urine)
 - (8) de voortplantings organen: afgifte voortplantings cellen
 - (9) verlies dode cellen.

Via het maag-darm kanaal, of bij lagere organismen iets wat ermee overeenkomt, worden deeltjes opgenomen met hieraan geadsorbeerde of gebonden toxische stoffen. Deze toxische stoffen zijn nog niet in het organisme omdat het maag-darm stelsel een gedeelte "buitenwereld" is. Pas als de maag-darm wand gepasseerd is, zijn de stoffen opgenomen. Afhankelijk van de aard van de toxische stoffen worden deze met een bepaalde opname efficiëntie ingenomen, retentie. Het resterende deel in de darm wordt via deze weg weer uitgestoten: egestie (uitspuwen) of defaecatie. Actieve excretie door de maag-darm wand is in principe mogelijk: aanwijzingen hiervoor moeten nog gezocht worden.

Via het ademhalings oppervlak, de kieuwen, en de huid kunnen alle opgeloste stoffen of stoffen geadsorbeerd aan zeer kleine deeltjes opgenomen worden. Deze hoeveelheid is direct proportioneel met de hoeveelheid langs stromend water en de opname efficiëntie. In de literatuur worden hiervoor twee mogelijke processen aangegeven: adsorptie aan het mucus bij tweekleppigen (een slijmlaag op het uitwendig epitheel oppervlak, een complex van

carbohydraat-sulfaat) of diffusie door het epitheel oppervlak (CUNNINGHAM & TRIPP, 1975b). Het uitscheidingsmechanisme via de kieuwen is niet bekend.

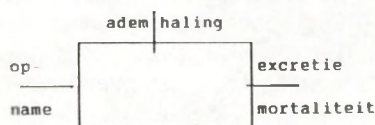
Excretie via de nieren en gonaden is een actief proces. In hoeverre de opgenomen en bij de verbranding vrijkomende metalen in de nieren worden geabsorbeerd en vervolgens uitgescheiden is onbekend. Waarschijnlijk zal dit een functie van de metabolische snelheid zijn.

Voor kwik en methylkwik is de biologische kennis t.a.v. opname en afgifte incompleet. Ten aanzien van proces (1) en (3) wordt enig ondersteunend materiaal voor bepaalde organismen aangedragen resp. (1) FOWLER e.a., 1978; PENTREATH, 1976c; en (3): FOWLER e.a., 1978; PENTREATH, 1976a, c; CUNNINGHAM & TRIPP, 1975a. De overige processen worden gesuggereerd. Natuurlijk is dit geen uitputtend literatuuroverzicht, een intensieve literatuur studie kan waarschijnlijk bij tal van processen ondersteunend experimenteel materiaal opleveren.

In het Eems-Dollard model worden organismen in principe opgevat als een "black-box". Het is niet belangrijk hoe de processen in het "organisme" verlopen, van belang zijn de opname en uitscheidings processen. Het voedsel wordt opgenomen, wordt met een zekere efficiëntie omgezet (verteerd) en de opname minus het omgezette wordt uitgescheiden als faeces. Afhankelijk van de activiteit van het organisme wordt er een gedeelte gerespireerd, i.c. koolstof verbruikt. De stress mortaliteit is afhankelijk van temperatuur en zuurstof (in tegenstelling tot mortaliteit ten opzichte van predatie).

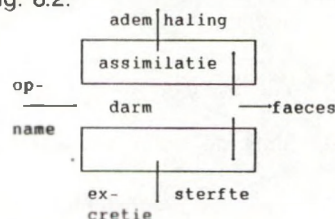
Voor hogere organismen is het black-box concept veranderd. Deze organismen hebben een verterskanaal gekregen waardoor niet al het voedsel wordt opgenomen maar slechts het gedeelte dat wordt omgezet (verteerd). De etensresten en het faeces worden direct bij de detritus toestand-svariabele gesommeerd (zie Fig. 3.6) (BARETTA e.a., ter perse).

Het hypothetische organisme in het kwik simulatie model is op dezelfde manier voorgesteld. Een extra metaal opname via de ademhaling moet geformuleerd worden. In principe ziet het "model-organisme" er als volgt uit, zie Fig. 8.1:



Het hypothetisch model-organisme met de volgende metaal fluxen: Mup, opname via voedsel; Mrsup, opname via ademhaling; Mex, afgifte via urine of faeces; Mrs, afgifte via respiratie; Mmort, afgifte via mortaliteit. Dimensies $\text{mg Hg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ voor het pelagisch en $\text{mg Hg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ voor het benthisch en epibenthisch.

Hogere organismen hebben een iets afwijkende bouw, zie Fig. 8.2:



Hypothetisch model hogere organismen met: Mfaec, het onverteerbare voedselgedeelte; Mspawn, excretie via het verspreiden van geslachtscellen. Dimensies in $\text{mg Hg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ of $\text{mg Hg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

Vertaald in biologische termen ziet dit model-organisme er als volgt uit: de opname van kwikverbindingen gebeurt via het voedsel. Afhankelijk van de assimilatie efficiëntie van het voedsel wordt een verhoudingsgewijs gelijke hoeveelheid kwikverbindingen opgenomen. Al de kwikverbindingen in het water die langs het ademhalingsoppervlak, de kieuwen, stromen worden direct opgenomen. Bij verbranding komen alle kwikverbindingen binnen het organisme vrij: een gedeelte van de totale hoeveelheid wordt actief via de darm uitgescheiden (dit is vergelijkbaar met een actieve excretie via de nier), een ander gedeelte wordt actief via het ademhalingsoppervlak tegen een concentratie gradiënt in uitgescheiden en het resterende deel blijft in het organisme achter.

Het blijkt dat aan dit model-organisme een groot aantal haken en ogen zitten, met name de beide excretie processen hebben geen duidelijk omschreven fysiologisch mechanisme. Opgemerkt dient te worden dat dit een eerste poging is om het zwaremetaal-model-organisme te ontwerpen. In eerste instantie is bij dit ontwerp zoveel als mogelijk uitgegaan van het model-organisme zoals dit in het Eems-Dollard model gebruikt wordt. Pas later als deze hypothese niet blijkt te voldoen, wordt het model-organisme aangepast.

De processen opname, afgifte en mortaliteit, resp. Mup, Mex, Mrs en Mmort worden in het Eems-Dollard model voor koolstof geformuleerd. Niet alleen het ontwerp van het model-organisme is uit het Eems-Dollard model overgenomen maar ook de kwaliteit en de kwantiteit van de opname en afgifte processen:

anorganisch en methylkwik worden op dezelfde manier en verhouding opgenomen als het koolstof in het Eems-Dollard model, behoudens één uitzondering: de opname van kwik via de ademhaling.

Deze processen hebben in het Eems-Dollard model de dimensie $\text{mgC}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ voor het pelagisch en $\text{mgC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ voor het benthisch en epibenthisch deelmodel. Voor het kwikgedeelte worden deze fluxen aangepast door deze te delen door de biomassa van de betreffende functionele groep en te vermenigvuldigen met de anorganische of methylkwik concentratie van deze groep.

Afhankelijk van abiotische en biotische omstandigheden heeft de consument voorkeur voor bepaalde voedselbronnen. In het Eems-Dollard model wordt deze beslissing genomen. De opname van voedsel met kwikverbindingen is afhankelijk van de gemaakte keuze in het Eems-Dollard model. Het opname proces via de voedselstroom ziet er dan als volgt uit, alleen de processen voor het pelagisch model zijn gegeven, voor het benthisch en epibenthisch deelmodel gelden andere dimensies, resp. $\text{mgHg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en $\text{mgHg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$:

$$M_{up,1} = \sum_{i=1}^N \frac{U_{Pi}}{P_i} * M_i \quad (8.1)$$

met M_{up} , de opname van kwik in $\text{mgHg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$; U_{Pi} , de opname van koolstof van een bepaalde toestandsvariabele: $\text{mgC}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$; P_i , de hoeveelheid biomassa van deze toestandsvariabele: $\text{mgC}\cdot\text{m}^{-3}$; en M_i , de hoeveelheid organisch of anorganisch kwik van dezelfde toestandsvariabele: $\text{mgHg}\cdot\text{m}^{-3}$.

De excretie gaat op dezelfde manier, alleen de biomassa en de kwikconcentratie die gebruikt worden zijn van het organisme zelf:

$$M_{ex,1} = \frac{EX_1}{P_1} * M_1 \quad (8.2)$$

met M_{ex} en EX de excretieprocessen resp.: $\text{mgHg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ en $\text{mgC}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$; P_i de hoeveelheid biomassa van deze toestandsvariabele, $\text{mgC}\cdot\text{m}^{-3}$ en M_i de hoeveelheid kwik van deze toestandsvariabele: $\text{mgHg}\cdot\text{m}^{-3}$.

De excretie via de ademhaling is bijna identiek met (8.2), met RS de afgifte van CO_2 in $\text{mgC}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$:

$$M_{rs,1} = \frac{RS_1}{P_1} * M_1 \quad (8.3)$$

De opname via het ademhalingsoppervlak is direct afhankelijk van de hoeveelheid geproduceerd CO_2 door het betreffende organisme. De verhouding van de opgeloste kwik concentratie vermenigvuldigd met

een omrekeningsfactor en de respiratiesnelheid is een maat voor het langstromende en dus direct opgenomen kwik:

$$M_{rsup,1} = \frac{M_{dis}}{OX} * RS_1 * corcor \quad (8.4)$$

met M_{rsup} de opname via ademhaling: $\text{mgHg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$; M_{dis} de opgeloste kwik concentratie: $\text{mgHg}\cdot\text{m}^{-3}$; OX de concentratie O_2 in water: $\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$; en $corcor$ een omrekeningsfactor uit het Eems-Dollard model om de hoeveelheid verbruikte zuurstof per hoeveelheid koolstof te berekenen: $(\text{O}_2\cdot\text{l}^{-1}\cdot(\text{mgC}\cdot\text{m}^{-3})^{-1})$.

De uiteindelijke kwik concentratie in het organisme wordt verkregen door iedere tijdstap deze processen te sommeren bij de kwik concentratie van het organisme een tijdstap eerder:

$$M_{1,t+1} = M_{1,t} + M_{rsup} + M_{up} - M_{rs} - M_{ex} \quad (8.5)$$

In het kwikmodel is géén rekening gehouden met verschillen tussen organisch kwik en anorganisch kwik wat betreft de opname en uitscheidingsprocessen. BISOGNI & LAWRENCE (1975) rapporteren dat het overgrote deel van het geaccumuleerde kwik in de vorm is van methylkwik. PENTREATH (1976a, b, c, d) toont verschillen in opname en excretie van methylkwik en anorganisch kwik aan in schol (*Pleuronectus Platessa* L.) en de stekelrog (*Raja clanata* L.). BERNHARD EN PURDUE (1984) rapporteren een opname efficiëntie van 90% voor methylkwik en 2% voor anorganisch kwik uit het darmstelsel

van zoogdieren, in het bijzonder de mens. Volgens PENTREATH wordt methylkwik sneller opgenomen uit zeewater dan anorganisch kwik en wordt langzamer uitgescheiden (PENTREATH, 1976a). Anorganisch kwik wordt zowel via de darm als via de kieuwen in dezelfde orde grootte opgenomen (PENTREATH, 1976c). Methylkwik wordt in grotere mate via de darm opgenomen dan via de kieuwen en de opname via de darm alleen kan voor een groot gedeelte de aanwezigheid van methylkwik in het organisme verklaren (PENTREATH, 1976b). FOWLER e.a. (1978) rapporteren eenzelfde tendens voor mosselen (*Mytilus galloprovinciales*) en garnaal (*Lysmata seticandata*). Aangenomen mag worden dat er biologische verschillen bestaan tussen organische en anorganische kwikverbindingen ten aanzien van opname en excretie processen. In de gevoeligheidsanalyse, Hoofdstuk 9, wordt hier nader op ingegaan.

Eventuele lethale en sublethale effecten van kwikverbindingen op organismen zijn hier bewust buiten beschouwing gelaten, daar kwantitatieve data op dit vlak moeilijk te vinden zijn.

9. RESULTATEN MODEL

Het kwik simulatie model is te verdelen in een fysisch-chemisch en een biologisch deel. Hoewel deze delen onderling afhankelijk zijn, worden de model uitkomsten volgens bovenstaande tweedeling besproken.

De enige constanten die aan het kwikmodel zijn toegevoegd, zijn fysisch-chemische constanten, zie Bijlage 1. Ten aanzien van een aantal constanten is een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd. In deze gevoeligheidsanalyse wordt vastgesteld wat de invloed van deze constanten is op het gedrag van het kwik simulatie model als geheel. Fysisch-chemische constanten die uit het Eems-Dollard model afkomstig zijn, zie Hoofdstuk 3, zijn niet in deze gevoeligheidsanalyse opgenomen.

De evenwichtsconstanten voor de adsorptie- en desorptieprocessen zijn vermeld in Bijlage 1. De vanuit de literatuur aangereikte waarden zijn gebruikt in de simulatie LITWA (*i.e.* literatuurwaarden). De resultaten van deze simulatie t.a.v. MPS, MTOT en MBTOV zijn te zien in resp. Fig. 9.1, 9.2 en 9.3. De punten die in de figuren 9.1 en 9.2 te zien zijn, zijn meetgegevens van het RIZA voor opgeloste en totale kwik in de pelagische fase. Het cijfer vermeld boven de figuren is een maat voor de overeenkomst van de berekende waarden met de gemeten waarden: validatie. De reeks loopt van 0 tot 10, des te hoger het cijfer des te beter is de overeenkomst met het veld (STROO, 1986). Voor MBTOV zijn geen validatiegegevens beschikbaar. Enkele meetgegevens afkomstig van het Waterloopkundig Laboratorium (WL) geven een gemiddelde waarde van $0.88 \mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$ slib drooggewicht (ANONYMUS, 1982). De berekende waarde voor MBTOV blijkt ongeveer een factor 10 hoger te liggen. Als de berekende opgeloste en de berekende totale kwik concentratie, resp. MPS en MTOT, vergeleken worden met de meetgegevens, dan blijkt de totale concentratie te hoog en de opgeloste kwik concentratie te laag te zijn. Dit betekent dat het evenwicht tussen opgelost en geadsorbeerd kwik te veel verschoven is ten gunste van de geadsorbeerde kwik concentratie. Hetgeen inhoudt dat de evenwichtsconstanten uit de literatuur te hoog zijn.

Veranderen van de waarde van constanten voor het verkrijgen van betere modelresultaten is een afkeurenswaardige zaak. De waarden uit de literatuur voor de evenwichtsconstanten zijn echter niet éénduidig en gelden in beperkte situaties. Het slib en zwevend materiaal uit de Eems-Dollard is van andere samenstelling dan in de onderzochte

estuaria. Om deze reden zijn de adsorptieconstanten wél aangepast, in afwachting van een bepaling van deze verdelingsevenwichten in het Eems-Dollard estuarium, de nieuwe waarden zijn genoemd in Bijlage 1.

De resultaten van de simulatie met deze veranderde verdelingscoëfficiënten (ST) zijn te zien in Fig. 9.3, 9.4 en 9.5. De berekende resultaten voor opgelost kwik komen nu redelijk overeen met de gemeten waarden, terwijl de resultaten voor totaal kwik aan de hoge kant blijven liggen. In de bovenste laag van de bodem is het kwikgehalte iets afgenomen (Fig. 9.3), het blijft echter een factor 6-8 te hoog. Dit betekent dat er een aantal processen zijn die óf niet in het model zijn opgenomen óf te laag zijn ingeschat.

Processen die nog niet zijn opgenomen en die hier mogelijk invloed hebben zijn:

- resuspensie van particulier materiaal uit de bodem naar het pelagische water
- vorming van kwiksulfide onder anaerobe condities
- een "deeltjes-effect" in de bodem waarbij actieve adsorptieplaatsen worden afgeschermd, waardoor de verdelingscoëfficiënten lager uitvallen (CONNOR & CONNOLLY, 1980).

Processen die mogelijk te laag zijn ingeschat:

- horizontaal transport richting zee van opgelost en particulier geadsorbeerd kwik
- verticaal transport
- uitwisseling bodem - water

In eerste instantie dienen de nog niet opgenomen processen in het model geformuleerd te worden. Hierna is een verdere verfijning mogelijk.

Veranderen van het evenwicht tussen opgelost kwik en kwik geadsorbeerd aan particulier materiaal heeft invloed op het gedrag van de biologische toestandsvariabelen. Uit Fig. 9.6 blijkt dat het veranderen van de verdelingscoëfficiënten enig effect heeft. De veranderingen zijn echter minder groot dan verwacht. In Fig. 9.7 en 9.8 is te zien dat voor LITWA de concentraties van kwik aan particulier organisch detritus (MPPBC) en aan silt (MPPBA) hoger is dan voor ST, terwijl voor kwik aan bacteriën en phytoplankton, resp. MPPMB en MPPBF, de waarden juist voor ST hoger zijn dan voor LITWA. Hierdoor wordt een sterk effect op de biologische toestandsvariabelen voorkomen.

Veldgegevens voor het verticaal transport van kwikverbindingen in het Eems-Dollard estuarium zijn er niet. Uit de literatuur zijn gegevens bekend: BOTHNER (1980) geeft voor transport via diffusie van Hg vanuit de bodem naar het bovenliggende water een flux van $\pm 1.0 - 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mg Hg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, bij een kwik concentratie in het sediment van 27 tot 81

ppm drooggewicht en een opgeloste kwik concentratie in het bovenliggende water van $0.03 \text{ mg Hg} \cdot \text{m}^{-3}$. Ter vergelijking zie Fig. 9.9 met hierin een flux van ongeveer $4 \cdot 10^{-5} \text{ mg Hg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ vanuit het bovenliggende water naar het interstitiële water in de bodem bij een opgeloste kwik concentratie in het bovenliggende water van $\pm 0.07 \text{ mg Hg} \cdot \text{m}^{-3}$ en een bodem concentratie van ongeveer 6 ppm drooggewicht. Voor nalevering naar het pelagische water is het omslagpunt (nog) niet bereikt. Een gevoeligheidsanalyse t.a.v. de diffusieconstante, zie Bijlage 1, moet nog uitgevoerd worden. Conclusies trekken is tot dan een voorbarige kwestie, temeer daar de uitwisseling tussen bodem en water de resultante is van de processen resuspensie, diffusie en sedimentatie. Over transport processen in diepere bodemlagen wordt vanwege het ontbreken van literatuurgegevens geen uitspraak gedaan.

De snelheid waarmee methyl-kwik wordt gevormd is te zien in Fig. 9.10. Ook hier zijn geen veldgegevens bekend ter vergelijking. BISOGNI & LAWRENCE (1975) vinden in hun laboratorium experimenten een methyleringssnelheid van $\pm 5.2 \cdot 10^{-4} \text{ mg Hg} \cdot \text{gbiom}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ bij 30°C en een anorganische Hg concentratie van $5.8 \text{ mg Hg} \cdot \text{m}^{-3}$. Het berekende resultaat is $\pm 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ mg Hg} \cdot \text{gbiom}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ bij een anorganische Hg concentratie van $\pm 0.07 \text{ mg Hg} \cdot \text{m}^{-3}$ bij $10\text{-}15^\circ\text{C}$. Vergeleken met de laboratorium experimenten is de methyleringssnelheid in het model te hoog. Door het aanzienlijk verschil in beschikbaar anorganisch kwik (een factor 100) kan o.a. de reactieorde, vergelijking 7.1, verkeerd zijn ingeschat c.q. bepaald. Een definitieve conclusie kan ook hier niet gegeven worden.

De werkhypothese die bij het biologisch accumulatie gedeelte is aangehouden, is dat de opname en afgifte processen van anorganisch en organisch kwik analoog zijn met deze processen voor koolstof. Vier simulaties zijn uitgevoerd om het belang van de verschillende opname- en uitscheidingsprocessen te evalueren. De vier opties zijn:

- a) anorganisch en methylkwik worden met een gelijke efficiëntie in de darm opgenomen en uitgescheiden direct proportioneel aan de koolstof opname en uitscheiding. Géén opname via de ademhaling (MRSUP), simulatiennaam: ST
- b) verschillende opname efficiënties voor methyl en anorganisch kwik in de darm resp. 90% en 1% (BERNARD & PURDUE, 1984), gelijke uitscheidings efficiëntie, simulatiennaam: PFACT
- c) zoals a), uitgebreid met opname via de ademhaling, simulatiennaam MRSUP

d) zoals b), uitgebreid met opname via de ademhaling, simulatiennaam MRSUP-PFACT

De resultaten van deze vier simulaties staan gedeeltelijk in Fig. 9.11, 9.12, 9.13 en 9.14. Alleen de resultaten van de hogere organismen, het epimacro-benthos zijn gegeven omdat alleen van deze toestandsvariabelen enige veldwaarnemingen ter beschikking staan, zie Tabel 9.15.

Als de model- en de veldresultaten vergeleken worden, dan blijkt alleen de eerste simulatie ST, waarin alleen opname via de voedselstroom mogelijk is, met de veldwaarnemingen overeen te komen. De simulaties ST en PFACT geven beiden een vertekend beeld omdat slechts één opname proces in werking is. De simulaties MRSUP en MRSUP-PFACT, waar beide opname processen actief zijn, geven consequent te hoge total kwikniveaus.

Vergelijken van de simulatie resultaten onderling geeft frappante verschillen:

- in PFACT (Fig. 9.12) is er binnen het organisme minder anorganisch kwik dan 1% (de opname efficiëntie) van ST, oorzaak: in de voedselketen werkt deze 1% vanaf het microplankton (MPE) door tot de schol en de garnaal (MBZ) waardoor er telkens minder kwikopname is. Voor methylkwik blijft de concentratie in het organisme, vanwege de 90% opname efficiëntie min of meer op hetzelfde niveau.

- Uit MRSUP-PFACT en MRSUP (resp. Fig. 9.13 en 9.14) blijkt dat de anorganische kwik concentratie binnen het organisme aanzienlijk ($\pm 50\%$) daalt, dit is meer dan uit Fig. 9.11 en 9.12 verwacht zou worden, verklaring: door verkleinen van de opname via voedsel (1% t.o.v. MRSUP, Fig. 9.13) blijft bij benadering de opname via het ademhalings oppervlak over (MRSUP-PFACT, Fig. 9.14).

De verschillen in opname en excretie t.a.v. anorganisch en methylkwik komen in het kwik simulatie model niet tot uiting. Vanwege weinig literatuurgegevens en onderlinge meningsverschillen: ESSINK (1980) stelt dat in puitaal (*Zoarcus viviparus*) 75% van de totale hoeveelheid kwik methylkwik is; RIISGARD (1985) stelt dat dit percentage slechts 25% is voor de mossel (*Mytilus edulis*), is er in principe geen verschil gemaakt in de opname en afgifte voor anorganisch en methylkwik. Introductie van verschillende opname efficiënties, PFACT, heeft effect.

Het blijkt uit Fig. 9.14 dat het in principe mogelijk is om uitgaande van lage methylkwik concentratie in water, $\pm 0.007 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ in het Hg-model, aanzienlijke methylkwik concentraties in de organismen te krijgen, $\pm 8 \text{ ppm}$ voor garnaal en schol MMBZ.

Als ervan uit wordt gegaan dat een aanzienlijk deel van de kwikbelasting van een organisme gevolg is

van opname via de ademhalingsorganen, zie Hoofdstuk 8, dan kan geconcludeerd worden dat binnen het kwik simulatie model:

—de kwikopname via het ademhalingsstelsel relatief t.o.v. de excretie processen te hoog is (Fig. 9.13 en 9.14)

—de kwikopname via het maag-darm stelsel relatief t.o.v. de excretie processen te hoog is (Fig. 9.11)

De consequenties voor het "hypothetische-accumulatie-organisme", zie Hoofdstuk 8, zijn verstrekkend. In eerste instantie dienen de opname processen veranderd te worden:

—bij opname via de ademhalingsorganen moet een extra weerstand in de vorm van verschillende opname efficiënties voor methyl- en anorganisch kwik voor de verschillende organismen en eventueel een diffusie laag onderscheiden worden.

—verschillende opname efficiënties introduceren voor opname van methyl- en anorganisch kwik uit de darm bij verschillende organismen.

Hierna dienen de excretie processen verfijnd of opnieuw geformuleerd te worden:

—actieve excretie via de nier

—actieve/passieve excretie via de darm

—actieve/passieve excretie via het ademhalings oppervlak.

Voor bij deze laatste drie processen moet sterk op bestaande fysiologische literatuur gesteund worden, deze drie processen worden in onvoldoende mate door het Eems-Dollard model aangereikt om op gerechtvaardigde wijze hier zware metalen aan te koppelen. De metabolisme snelheden uit het Eems-Dollard model zijn echter de "motor" van de nieuw te ontwerpen excretie processen. Een andere benadering is de excretie te formuleren op basis van de verschillende halfwaardetijden voor kwik in de verschillende organismen. Deze halfwaardetijden zijn in de literatuur te vinden.

10. NABESPREKING

In de inleiding zijn twee doelstellingen voor deze studie geformuleerd:

—is het mogelijk het Eems-Dollard model uit te breiden met een kwik transport en accumulatie gedeelte?

—is het mogelijk om de in het Eems-Dollard model bestaande opname en afgifte processen voor koolstof te gebruiken voor de opname en afgifte van kwik?

Ten aanzien van de eerste doelstelling is deze studie het concrete resultaat: een werkend kwik transport en accumulatie model. Aan het tweede probleem kleven meer haken en ogen. Het is gebleken

uit de resultaten dat een rechttoe-rechtaan overnemen van de processnelheden van opname en afgifte van koolstof leiden tot een te hoge kwik concentratie in de organismen (simulatie ST, Hoofdstuk 9). Het uitbreiden met een extra proces voor opname via de ademhalingsorganen leidt tot onwaarschijnlijk hoge kwik concentraties in de organismen. Op het eerste gezicht dient de tweede vraag negatief beantwoord te worden.

Een verdere nuancering is echter noodzakelijk. Uit deze studie blijkt dat het fysiologisch gedeelte als drager kan functioneren voor een biologisch accumulatie model. In die zin dat het biologisch gedeelte de biomassa's en de fluxen nodig voor een accumulatie model adequaat aanlevert. De metaal opname via de ademhalingsorganen is in het model gekoppeld aan de O_2 -opname van de organismen. Deze vooronderstelling is niet juist gebleken. De metaalopname via de ademhaling is blijkbaar gekoppeld aan metaal specifieke opname processen, zie hoofdstuk 9.

Een model voor het transport en de accumulatie van metalen dient over een geschikt fysisch-chemisch fundament te beschikken. Hiervoor moet een aantal processen of beter of nieuw geformuleerd worden:

—adsorptie-desorptie;

—precipitatie/dissolutie;

—aeroob-anaeroob gedrag van de metalen in de bodem.

Deze processen zijn bepalend voor de uiteindelijke bio beschikbaarheid van de metalen. Belangrijk is deze processen zo gedetailleerd te formuleren als beschikbare velddata toelaten (calibratie-validatie mogelijkheid).

Het verdient aanbeveling het modelleren van de biologische accumulatie processen af te stemmen op de velddata die voor de verschillende functionele groepen beschikbaar zijn. Gezien het veelal ontbreken van deze data en de onzekerheden in de literatuur is verregaande vereenvoudiging (aggregatie en lumping) van fysiologische processen aan te raden. Voorgesteld wordt om per functionele groep een concentratiefactor te gebruiken. De concentratiefactor beschrijft het gehalte in het organisme als functie van de externe metaal concentratie. Als de metaal opname en afgifte processen beter onderbouwd zijn, kan eventueel overgegaan worden naar een fysiologische benadering van de accumulatie processen.

11. LITERATUUR

- ANONYMUS, 1982. Voorkomen van kwik in slib uit het Eems-Dollard estuarium in 1980. Verslag onderzoek Waterloopkundig Laboratorium M1838.
- BARETTA, J.W. & P. RUARDIJ, 1986. The Ems-Dollard ecosystem model. In: SARIS & ALDENBERG (eds.). Ecosystem modellen. PUDOC, Wageningen.
- BARETTA, J.W. & P. RUARDIJ, 1988. An ecosystem model of the Ems estuary. Springer Verlag, Ecological Studies: 71: 1-353.
- BERNARD, S.R. & P. PURDUE, 1984. Metabolic models for methyl and inorganic mercury.—Health Physics 46 (3): 695-699.
- BERNER, R.A., 1976. Inclusion of adsorption in the modelling of early diagenesis.—Earth and Planetary Sc. Letters 29: 333-340.
- BISOGNI, J.J. JR & A.W. LAWRENCE, 1975. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments.—J. WPCF 47 (1): 135-152.
- BOTHNER, M.H., R.A. JAHNKE, M.L. PETERSON & R. CARPENTER, 1980. Rate of mercury loss from contaminated estuarine sediments. Geochim. Cosmochim.—Acta 44: 273-285.
- BUCHHOLTZ, N.R., P.H. SANTSCHI & W.S. BROECKER, 1985. Comparison of Radiotracer Kd values from batch equilibration experiments; in: Distribution coefficients to Radiological Assessment Models. Oct 7-11-1985, Belgium, Elsevier.
- O'CONNOR, D. & J. CONNOLLY, 1980. The effects of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient.—Water Research 14: 1517-1523.
- CUNNINGHAM, P.A. & M.R. TRIPP, 1975a. Factors affecting the accumulation and removal of mercury from tissues of the American oyster *Crassostrea virginica*.—Mar. Biol. 31: 311-319.
- CUNNINGHAM, P.A. & M.R. TRIPP, 1975b. Accumulation, tissue distribution and elimination of $^{203}\text{HgCl}_2$ and $\text{CH}_3^{203}\text{HgCl}$ in the tissues of the American oyster *Crassostrea virginica*.—Mar. Biol. 31: 321-334.
- ESSINK, K., 1980. Mercury pollution in the Ems estuary.—Helgol. Meeresunters. 33: 111-121.
- FISHER, N.S., M. BOHÉ & J.L. TEYSSIÉ, 1984. Accumulation and toxicity of Cd, Zn, Ag and Hg in four marine phytoplankters.—Mar. Ecol. Progr. Ser. 18: 201-213.
- FISHER, N.S., 1985. Accumulation of metals by marine picoplankton.—Mar. Biol. 87: 137-142.
- FOWLER, S.W., M. HEYRAUD & J. LA ROSA, 1978. Factors affecting methyl and inorganic dynamics in mussels and shrimp.—Mar. Biol. 46: 267-276.
- HAGMEIER, E. Cel (or organism) volume to carbon relationships conversion list for flex plankton studies. Interne publ.
- HERRICK, C.J., E.D. GOODMAN, C.A. GUTHRIE, R.H. BLYTHE, G.A. HENDRIX, R.L. SMITH & J.E. GALLOWAY, 1982. A model of mercury contamination in a woodland stream.—Ecol. Model 15: 1-28.
- JENSEN, S. & A. JERNELÖV, 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms.—Nature 223: 753-754.
- JERNELÖV, A. & B. ASELL, 1975. The feasibility of restoring mercury - contaminated waters. In: P.A. KRENKEL (ed.). Heavy metals in the aquatic environment. Pergamon Press Oxford.
- KOCK, W.C. Int. publ. TNO, afd. Biologie, Den Helder.
- KOCK, W.C. & J. KUIPER, 1981. Possibilities for marine pollution research at the ecosystem level. —Chemosphere 10: 575-603.
- NYFFELER, U.P., YUAN-HUI LI & P.H. SANTSCHI, 1984. A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution. Geochim. Cosmochim.—Acta 48: 1513-1522.
- PENTREATH, R.J., 1976a. The accumulation of inorganic mercury from sea water by the plaice, *Pleuronectes platessa* L.—J. exp. mar. Biol. Ecol. 24: 103-119.
- , 1976b. The accumulation of organic mercury from sea water by the plaice, *Pleuronectes platessa* L.—J. exp. mar. Biol. Ecol. 24: 121-132.
- , 1976c. The accumulation of mercury from food by the plaice, *Pleuronectes platessa* L.—J. exp. mar. Biol. Ecol. 25: 51-65.
- , 1976d. The accumulation of mercury by the thornback ray, *Raja clavata* L.—J. exp. mar. Biol. Ecol. 25: 131-140.
- REIMERS, R.S. & P.A. KRENKEL, 1974. Kinetics of mercury adsorption and desorption in sediments.—J. WPCF 46: 352-365.
- RIISGARD, H.U., T. KIØRBOE, F. MØHLENBERG, I. DRABAEK & P. PHEIFFER MADSEN, 1985. Accumulation, elimination and chemical speciation of mercury in the bivalves *Mytilus edulis* and *Macoma balthica*.—Mar. Biol. 86: 55-62.
- STROO, D., 1986. A method for validation. Int. Verslag NIOZ, EON-1986-1: 35 pp.
- WALLACE, G.T. JR., D.L. SEIBERT, S.M. HOLZKNECHT & W.H. THOMAS, 1982. The biogeochemical fate and toxicity of mercury in controlled experimental ecosystems.—Est. Coast. Shelf Sci. 15: 151-182.
- WOLF, P. DE, 1975. Mercury content of mussels from West European coasts.—Mar. Poll. Bull. 6: 61-64.
- WOLLAST, R., G. BILLEN & FT. MACKENZIE, 1975. Behavior of mercury in natural systems and its global cycle. In: A.D. MCINTYRE & C.F. MILLS (eds.). Ecological Toxicology research. Plenum Publ. Corp. New York: 145-166.

Tabel 2.1.
Kwiklozing in het Eems-Dollard estuarium in kg/jaar
(RIZA, 1983, ongepubliceerde gegevens)

1958	ca. 4000-6000
1976	ca. 1000
1977	ca. 330
1978	ca. 150
1979	ca. 65-80
1980-1982	ca. 50-70

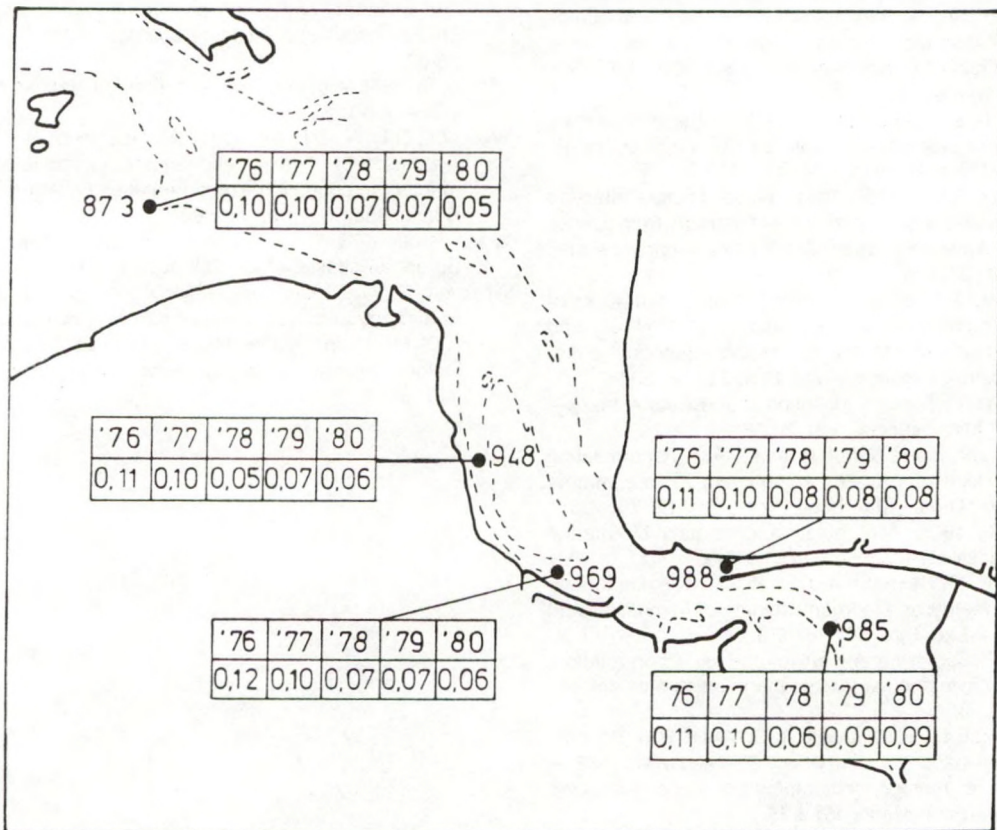


Fig. 2.2. Gemiddelde gehalten aan opgelost kwik ($\mu\text{g/l}$)
(Uit ANONYMUS, 1982)

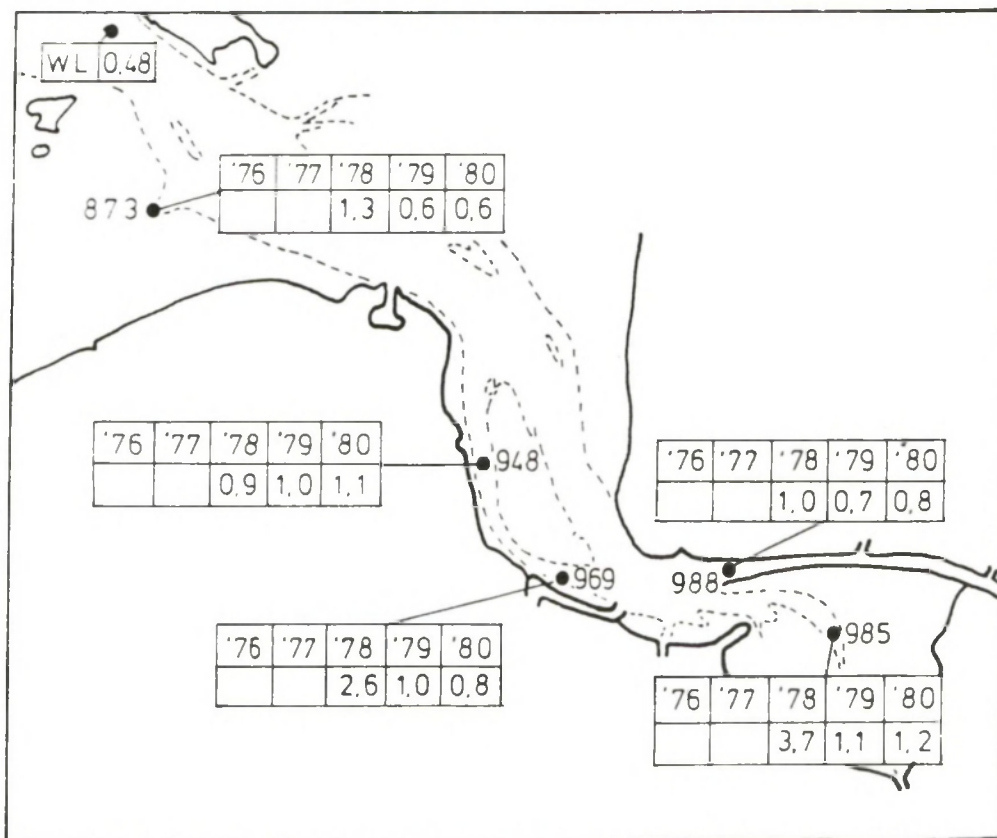


Fig. 2.3. Gemiddelde kwikgehalten van zwevend slib($\mu\text{g/g}$)
(Uit ANONYMUS, 1982)

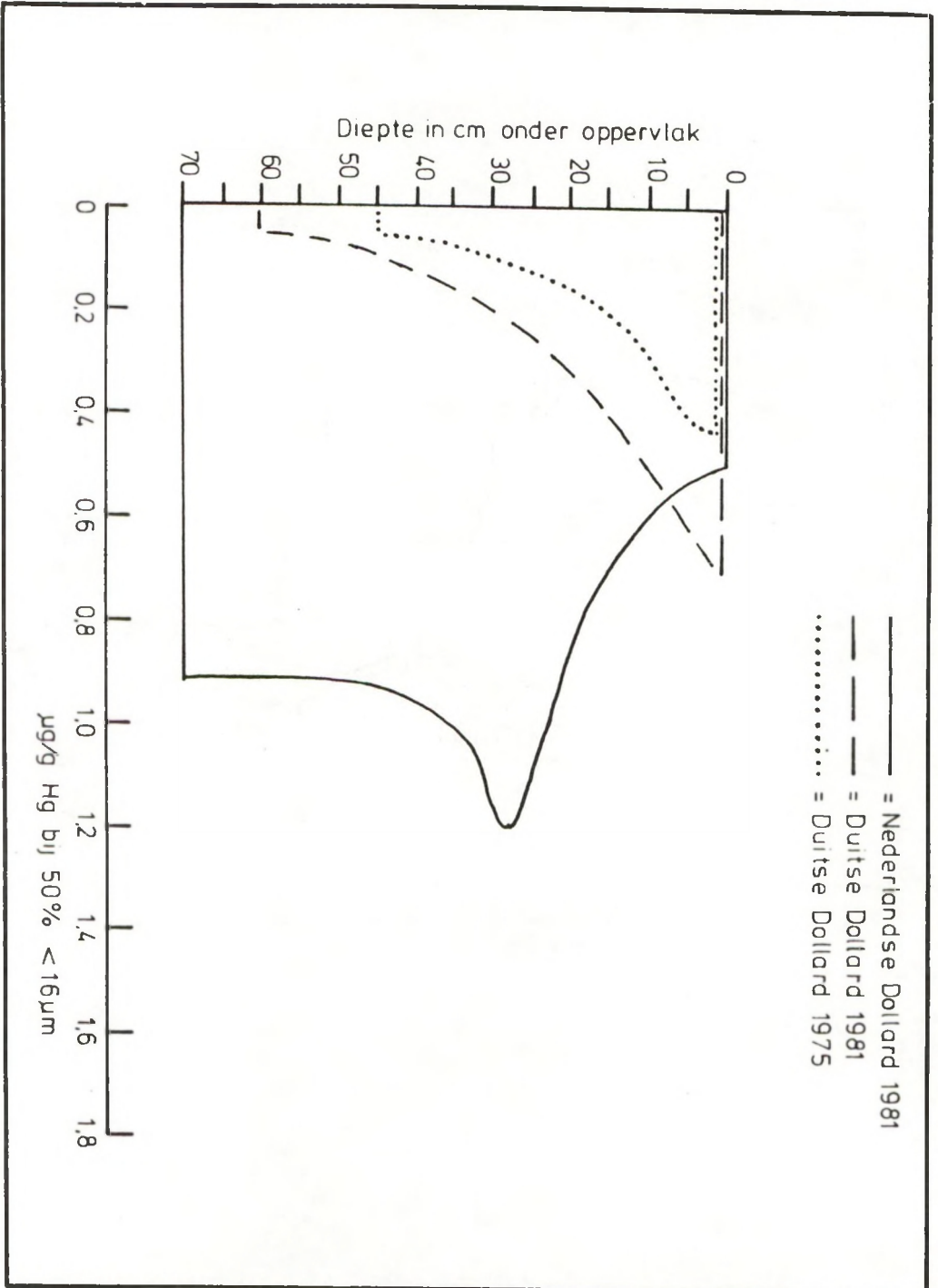


Fig. 2.4. Schematische verdeling van kwik in 3 profielen uit Nederlandse Dollard (1981) en Duitse Dollard (1975: 81) (uit ANONYMUS, 1982)

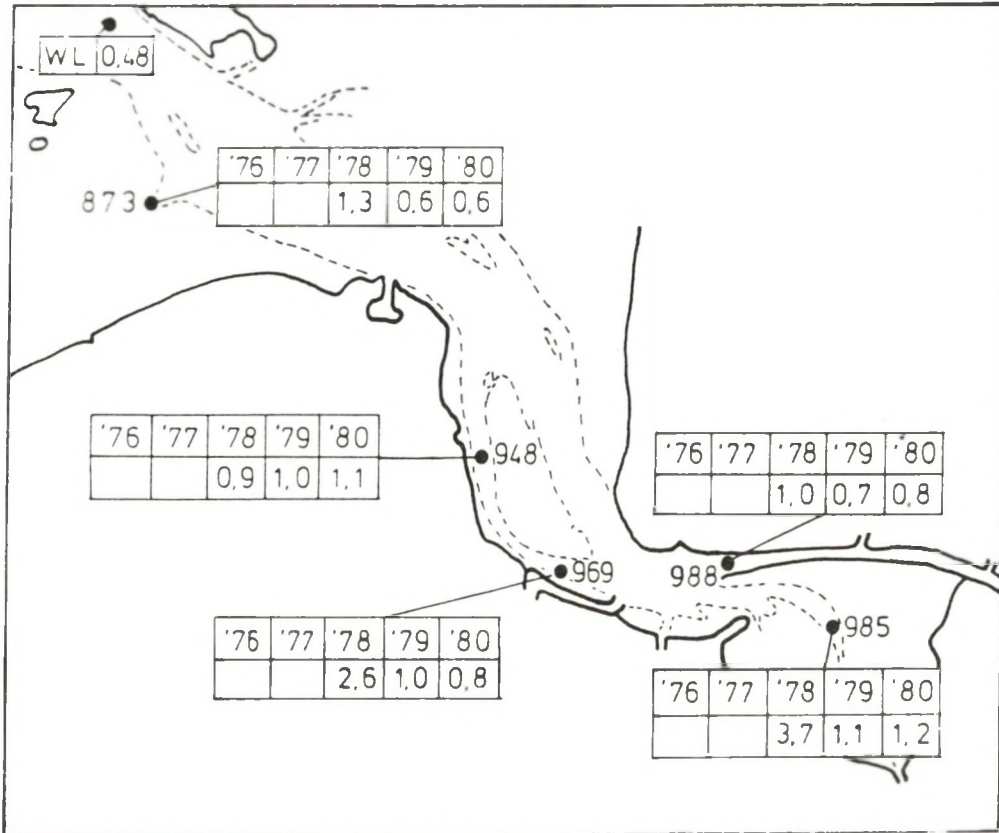


Fig. 2.3. Gemiddelde kwikgehalten van zwevend slib($\mu\text{g/g}$)
(Uit ANONYMUS, 1982)

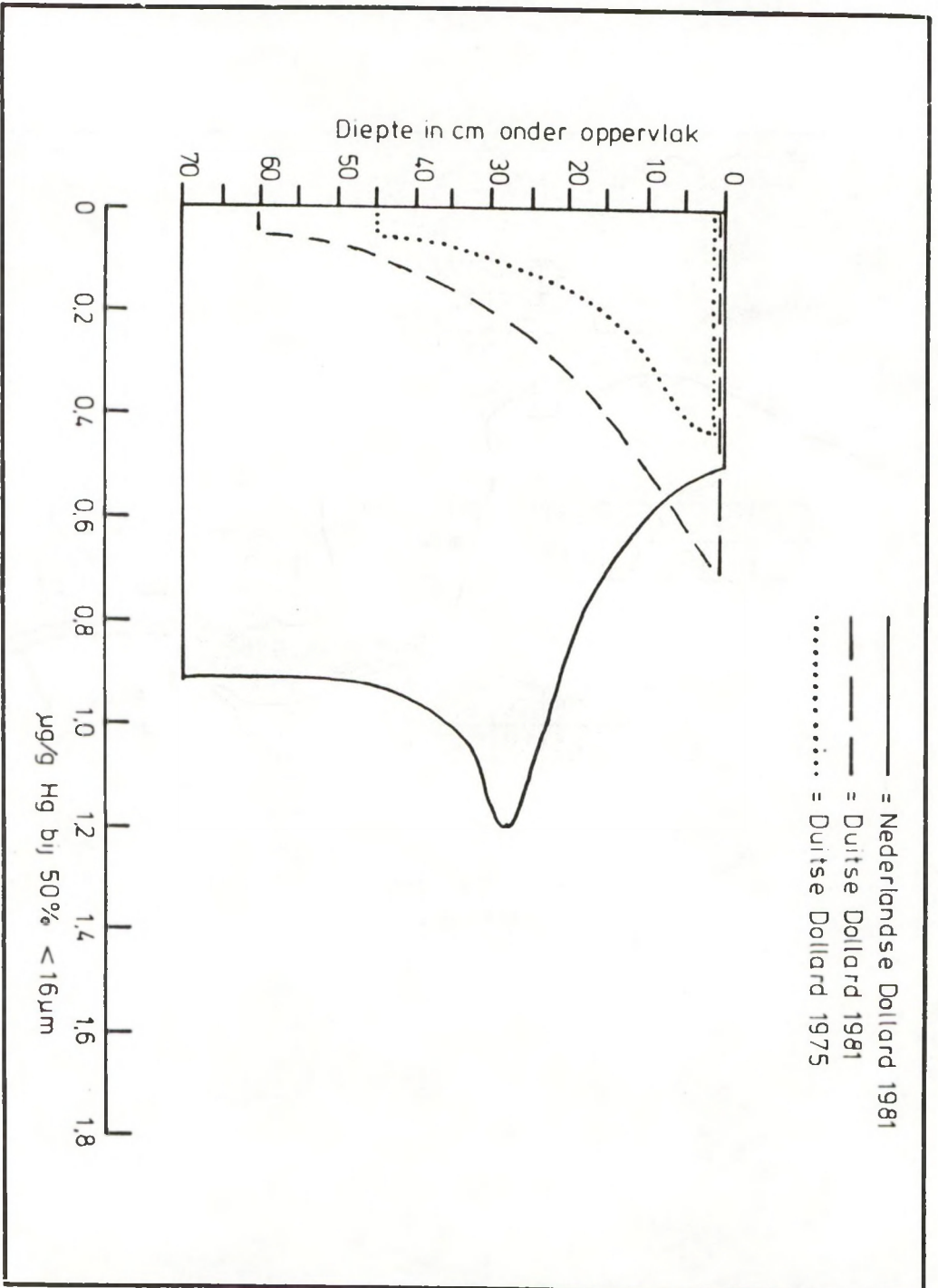


Fig. 2.4. Schematische verdeling van kwik in 3 profielen uit Nederlandse Dollard (1981) en Duitse Dollard (1975: 81) (Uit ANONYMUS, 1982)

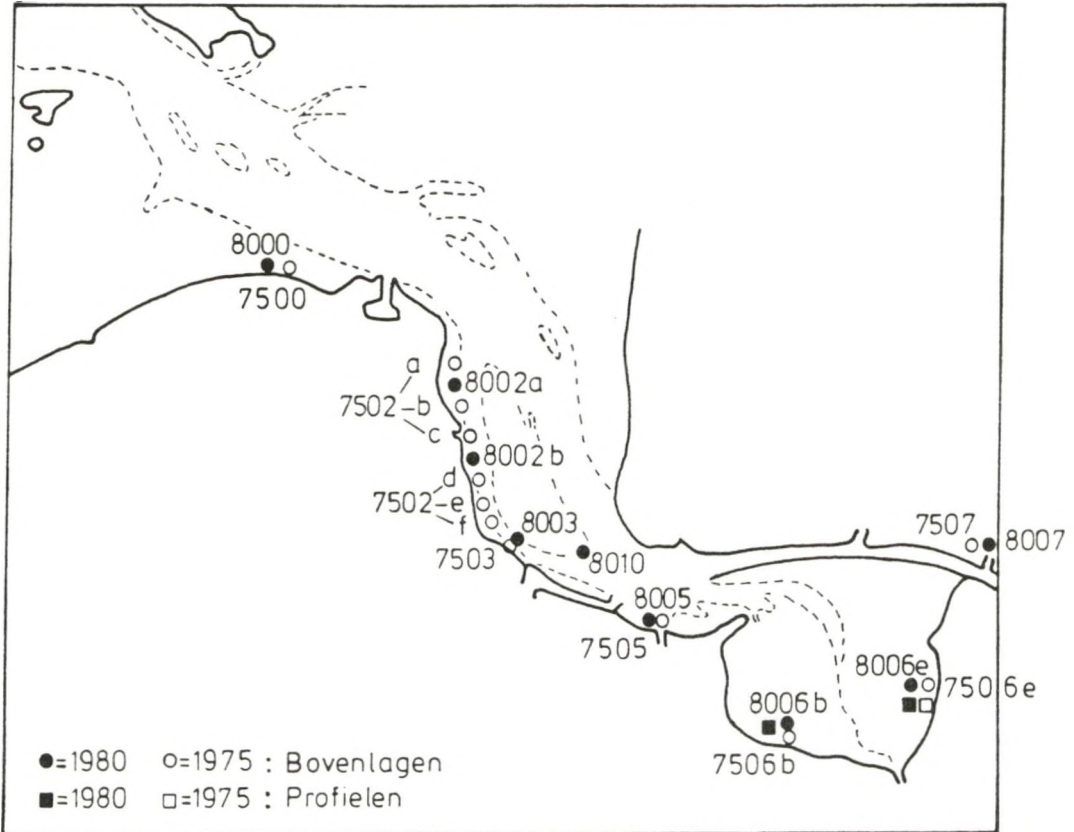


Fig. 2.5. Eems-Dollard estuarium
 Overzicht van de bemonsterde lokaties
 (Uit ANONYMUS, 1982)

Tabel 2.6. (Anonymus, 1982)
Kwikgehalten bij 50% <16 μ m in afgezet slib van verschillende lokaties
in het Eems-Dollard estuarium in 1980 en 1975.

1975		
lokatie nr.	lokatie	Hg 50% <16 μ m
7500	Noord Groninger Waddenkust	0,62
7502a	Bocht van Watum-noord	0,71
7502b	Bocht van Watum-midden	1,68
7502c	Bocht van Watum-midden	1,41
7502d	Bocht van Watum-zuid	1,62
7502e	Bocht van Watum-zuid	2,19
7502f	Bocht van Watum-zuid	2,70
7503	Persleidingen bij Delfzijl	16,4 (78,8)
7505	Termunterzijl	1,18
7506b	Nederlandse Dollard	0,93
7506e	Duitse Dollard	0,87
7507	Eems bij Petkum	0,78

1980		
lokatie Nr.	lokatie	Hg 50% <16 μ m
8000	Noord Groninger Waddenkust	0,51
8002a	Bocht van Watum-noord	0,63
8002b	Bocht van Watum-midden	0,65
8003	Persleidingen bij Delfzijl	15,8
8010	Zuidkant Paap	0,65
8005	Termunterzijl	0,66
8006b	Nederlandse Dollard	0,57
8006e	Duitse Dollard	0,60
8007	Eems bij Petkum	0,52

Fig 3.1. submodel	beschrijving	model								
		naam	letter	menu						
BENTHOS	partikulair refraktair organisch koolstof	BROC	1							
	partikulair organisch detritus in aerobe laag	BDET	2							
	partikulair organisch detritus in anaerobe laag	ADET	2a							
	labiel organisch koolstof in aerobe laag	BLOC	3							
	labiel organisch koolstof in anaerobe laag	ALOC	3a							
	diatomeeën (allen in aerobe laag)	BDIA	4	(licht)						
	meiobenthos (alleen in aerobe laag)	BMEI	5	BDIA	BMEI	BBAC	ABAC			
	macrobenthos (detritus en sediment eters)	BBBM	6	BDIA	BMEI	BBAC	ABAC			
	macrobenthos (suspensie eters)	BSF	1	BDIA	PDIA	PFLG	PBLR	PMIC		
	bacteriën in aerobe laag	BBAC	8	BLOC	BDET	BROC				
	bacteriën in anaerobe laag	ABAC	8a	ALOC	ADET	AROC				
	*dikte aerobe laag (cm)	BAL	-							
	*pyriet concentratie in anaerobe laag (in mgC m^{-2})	BPYR	-							
	*sulfide concentratie (in mg m^{-2})	BSUL	-							
EPIBENTHOS	vogels (mg m^{-2})	BIRDS	X	BBBM	BSF	EMES	EMAC			
	epimesobenthos	EMES	Y	BDIA	BMEI	BDET	BBAC	EMES	PCOP	
	epimacrobenthos	EMAC	Z	BMEI	BBBM	BSF	EMAC	EMES		
PELAGIAAL	partikulair refraktair organisch koolstof (mg m^{-3})	PROC	A	-						
	opgelost refraktair organisch koolstof	DROC	B	-						
	partikulair organisch detritus	PDET	C	-						
	labiel organisch koolstof	PLOC	D	-						
	microzooplankton	PMIC	E	PBAC	PLOC	PDET	PDIA	BDIA	PFLG	PMIC
	flagellaten (fytoplankton wat geen diatomee is)	PFLG	F	(licht)	(PO4)					
	pelagische diatomeeën	PDIA	G	(licht)	(PO4)	(SILIC)				
	copepoden	PCOP	H	PFLG	PDIA	BDIA	PCOP			
	carnivoren (ctenophora)	PCAR	I	PCOP	PBLR	PMIC				
	benthische larven	PBLR	J	-						
	pelagische bacteriën	PBAC	K	PROC	PDET	PLOC				
	*silicaat ($\mu\text{mol m}^{-3}$)	SILIC	-							
	*fosfaat ($\mu\text{mol m}^{-3}$)	PO4	-							
	*pelagisch silt (mg m^{-3})	SILT	-							
	*silt op de bodem van de geulen (mg m^{-3})	CSILT	-							
	*saliniteit (S)	SALT	-							
	*zuurstof (g m^{-3})	OX	O							

Kommentaar:

—Alle toestandsvariabelen gemarkeerd met een ster zijn niet-koolstof toestandsvariabelen.

—Alle pelagische toestandsvariabelen worden getransporteerd:

4 toestandsvariabelen volgens het silttransport mechanisme: SILT, CSILT, PROC, PDET.

De andere toestandsvariabelen volgens het diffusief transport mechanisme.

—De toestandsvariabelen EMES en EMAC worden over de verschillende compartimenten verdeeld volgens de voedselconcentratie en de beschikbare zuurstof.

—BIRDS is geen toestandsvariabele: het aantal vogels is in een tijdserie beschreven.

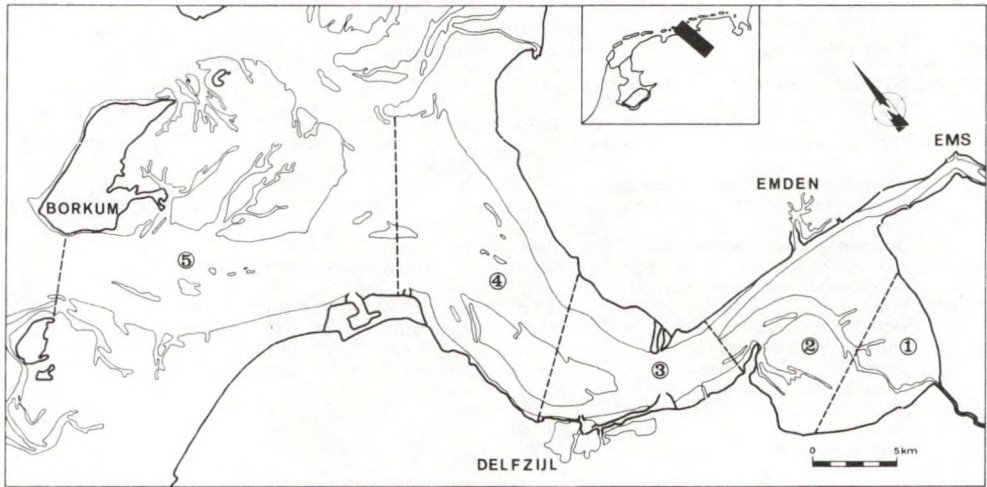


Fig. 3.2. Het Eems estuarium, met daarin de modelcompartimenten.

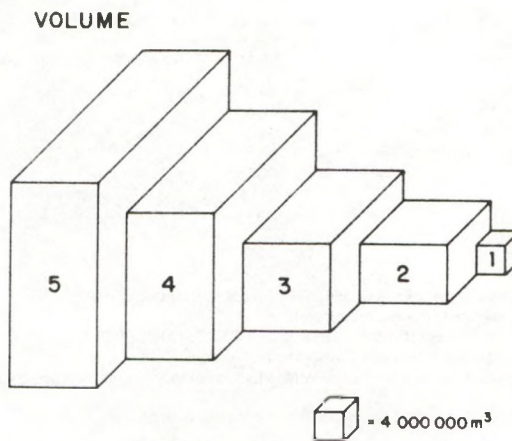


Fig. 3.3. De gemiddelde watervolumes van de modelcompartimenten.

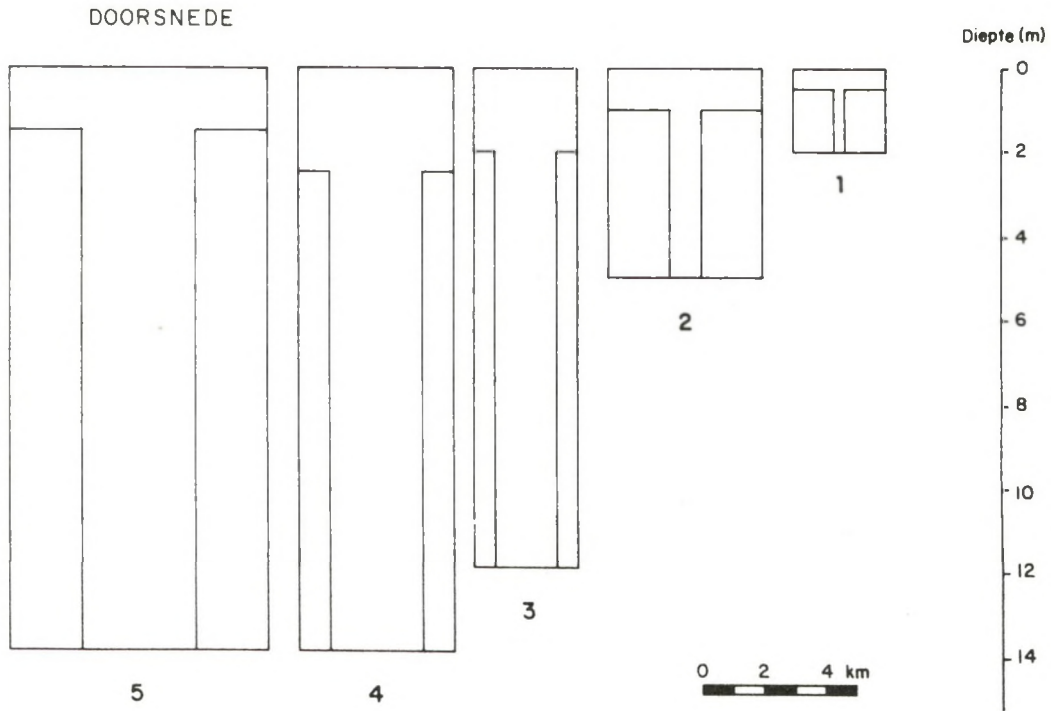


Fig. 3.4. De doorsneden van de modelcompartimenten met daarin aangegeven de gemiddelde waterhoogte boven de wadplaten, de gemiddelde diepte van de geulen en de relatieve bijdrage aan het totale oppervlak van de geulen en de wadplaten.

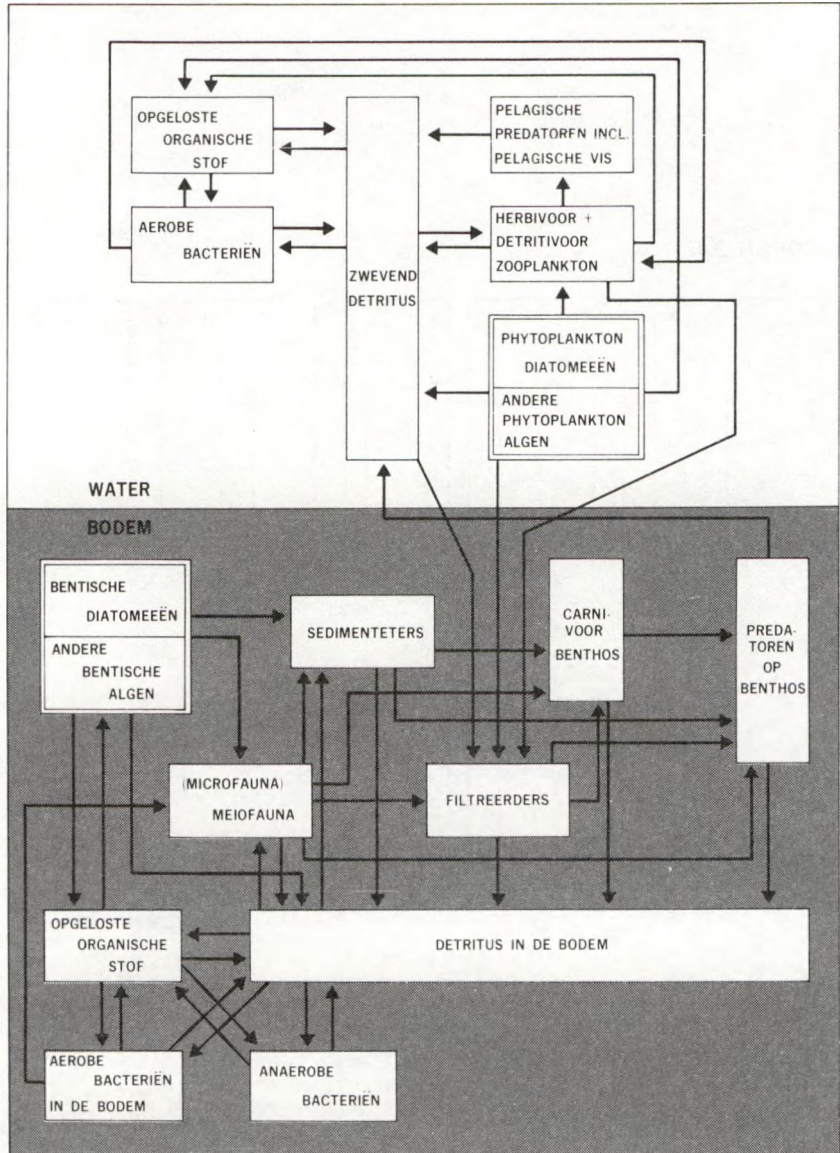


Fig. 3.5. Diagram van het ecosysteem. Rechthoeken stellen de toestandsvariabelen voor: de biomassa van de organismen groepen of het koolstofgehalte van detritus. Pijlen geven de overdracht van koolstof weer.

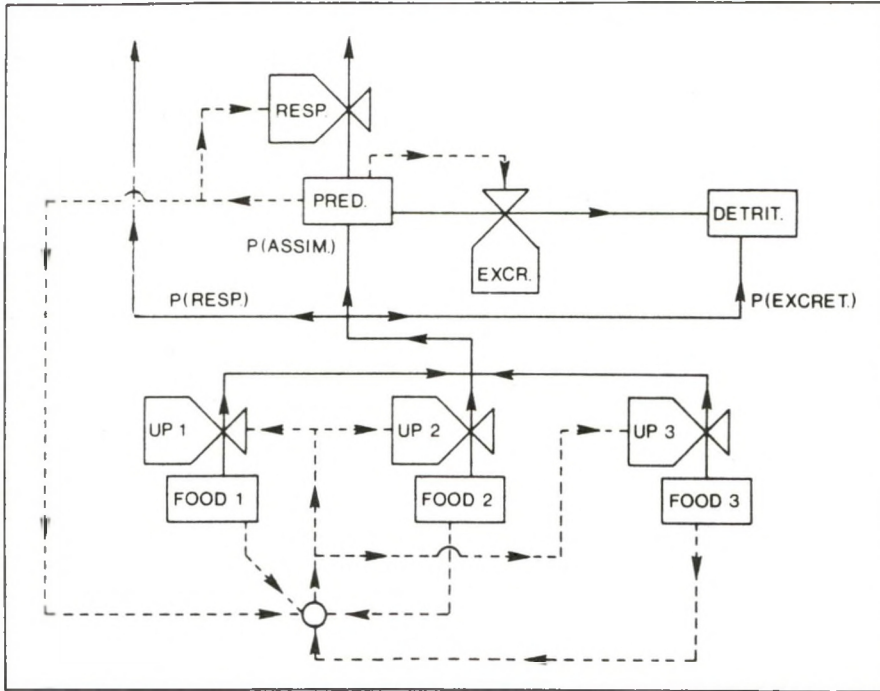


Fig. 3.6. Schema van de processen van voedselopname, respiratie en excretie zoals die zich in en om levende organismen afspelen zoals deze in het model geformuleerd zijn.

Verklaring notatie :

- rechthoeken : biomassa
- kranen : processen
- getrokken lijnen : koolstofstromen
- gestippelde lijnen : informatielijnen die processen reguleren
- cirkel : beslissingsprocessen

Tabel 4.1.
KWIKTOESTANDSVARIABLEN

Van elke functionele groep zijn er twee toestandsvariabelen : anorganisch kwik en methyalkwik resp M.. en MM.. Regels voor naamgeving eerst de notering M of MM; dan de notering van het submodel: P voor pelagisch submodel en B voor bentisch en epibentisch submodel; vervolgens de code voor de toestandsvariabelen en evt. een A in de anaerobe situatie.

pelagisch submodel: P		mg Hg m ⁻³	
naam		code	omschrijving
MPS	MMPS	S	opgelosi kwik
MPA	MMPA	A	kwik geadsorbeerd aan silt
MPOC	MMPOC	C	kwik geadsorbeerd aan part. org. detritus
MPFY	MMPFY	F	kwik geadsorbeerd aan fytoplankton
MPM	MMPM	M	kwik geadsorbeerd aan bacteriën
MPE	MMPE	E	kwik geaccumuleerd in microzoöplankton
MPH	MMPH	H	kwik geaccumuleerd in mesozoöplankton (copepoden)
MPI	MMPI	I	kwik geaccumuleerd in carnivoren (ctenophora)
MPBJ	MMPBJ	J	kwik geaccumuleerd in bentische larven
epibentisch submodel: B		mg Hg m ⁻²	
MBY	MMBY	Y	kwik geaccumuleerd in epimesobenthos
MBZ	MMBZ	Z	kwik geaccumuleerd in epimacrobenthos
bentisch submodel mg Hg m ⁻²			
MBS	MMBS	S	kwik opgelost in het interstitiële water, aeroob
MBSA	MMBSA	SA	kwik opgelost in het interstitiële water, anaeroob
MB1	MMB1	1	kwik geadsorbeerd aan silt in aerobe laag
MB1A	MMB1A	1A	kwik geadsorbeerd aan silt in anaerobe laag
MB2	MMB2	2	kwik geadsorbeerd aan part. org. detritus, aeroob
MB2A	MMB2A	2A	kwik geadsorbeerd aan part. org. detritus, anaeroob
MB3	MMB3	3	kwik geadsorbeerd aan bacteriën
MB4	MMB4	4	kwik geadsorbeerd aan diatomeeën
MB5	MMB5	5	kwik geaccumuleerd in meiobenthos
MB6	MMB6	6	kwik geaccumuleerd in macrobenthos: deposit feeders
MB7	MMB7	7	kwik geaccumuleerd in macrobenthos: filter feeders

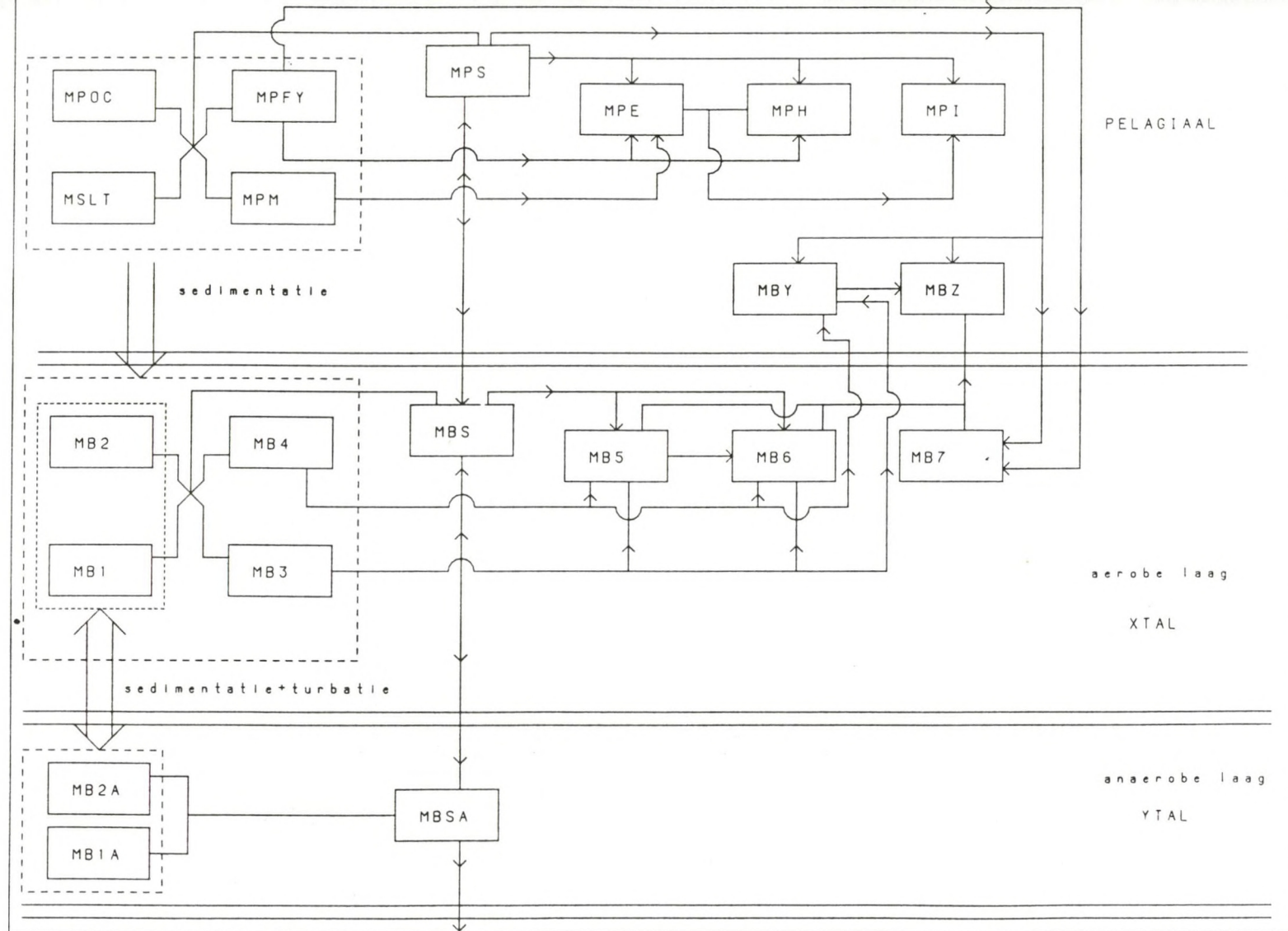


Fig. 4.2. De voornaamste kwikstromen voor anorganies kwik, identiek aan methylkwik, de stromen t.g.v. excretie zijn niet opgenomen eindigen in opgelost kwik of kwik geabsorbeerd aan part. org. detritus.

- : stroom vanuit naar; opgenomen door
- : stroom t.g.v. absorptie
- ⇒: stroom t.g.v. vert. transp. proc. voor tst. var. zie tabel 4.1.

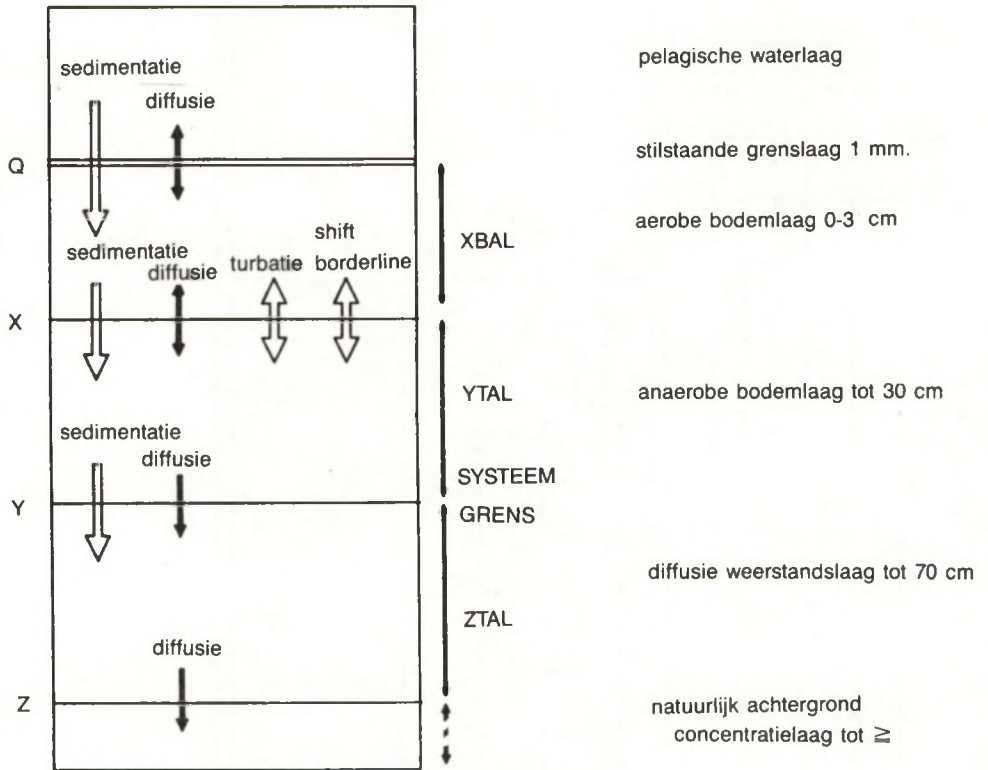


Fig. 6.1. Transportprocessen en de verschillende lagen in de bodem.

naamgeving van de transportfluxen: f_i ; de betreffende grenslaag resp.: Q, X, Y en Z; de processen: diffusie d, sedimentatie s, turbatie t, shift borderline b. Vervolgens resp. anorg. en methykwik, m en mm en de code van de betreffende toestandsvariabele, zie tabel 4.1.

voorbeeld: $f_i X d m S$: de flux van opgelost anorganisch kwik over de aerobe/anaerobe grenslaag t.g.v. diffusie.

$f_i Y t m m 2$: de flux van geads. methykwik over de systeemgrens t.g.v. sedimentatie.

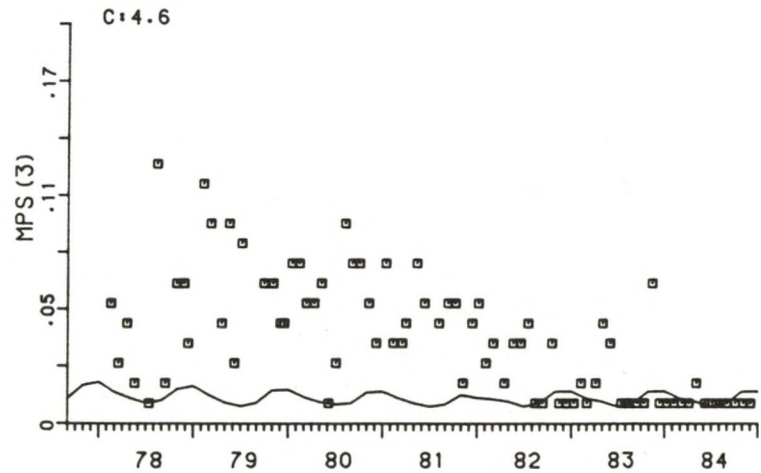
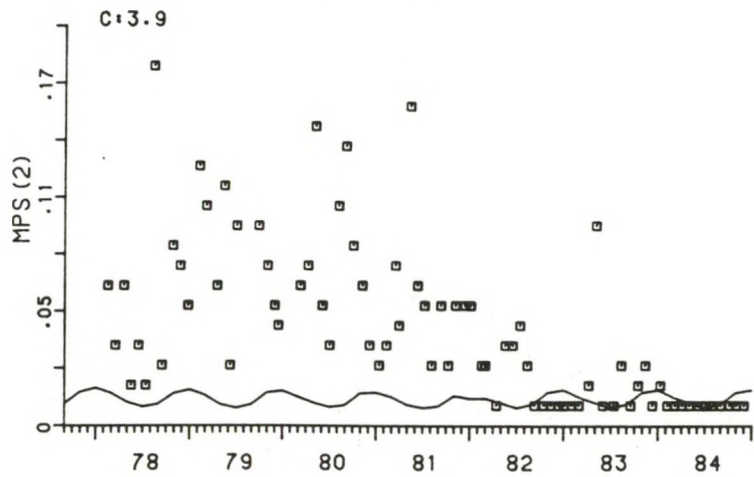
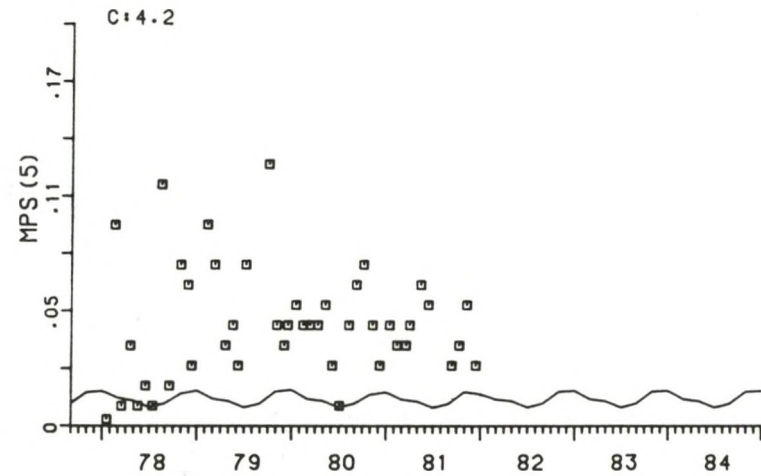
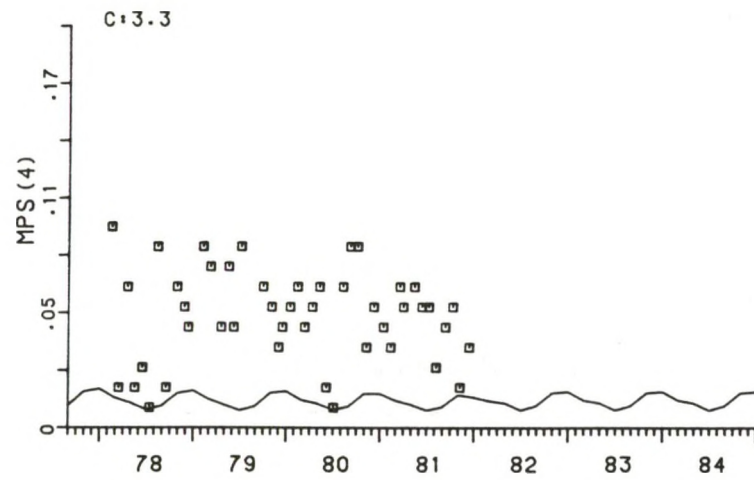


Fig. 9.1. Berekende (lijn) en gemeten waarden (punt) voor opgelost kwik in het pelagische water met waarden voor de evenwichtskonstanten uit de literatuur (LITWA), zie bijlage 1.

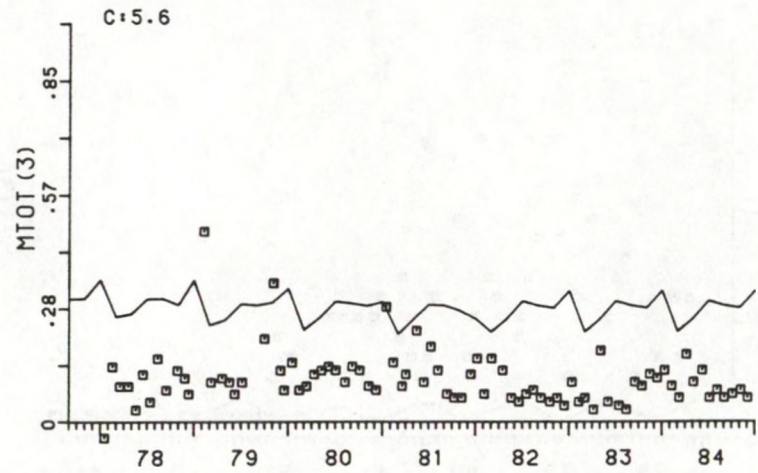
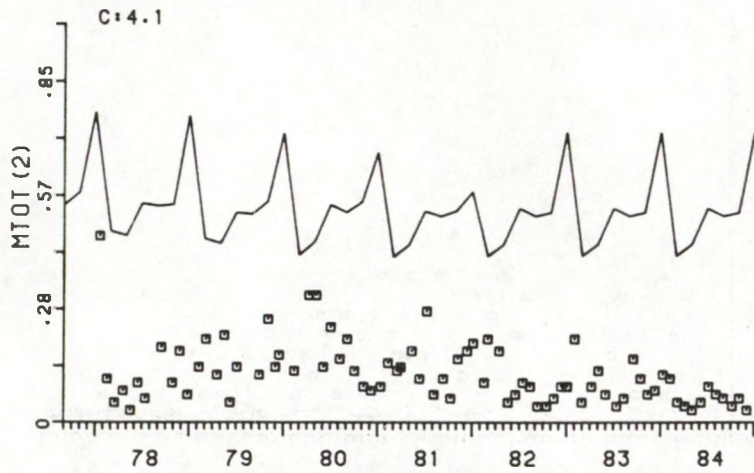
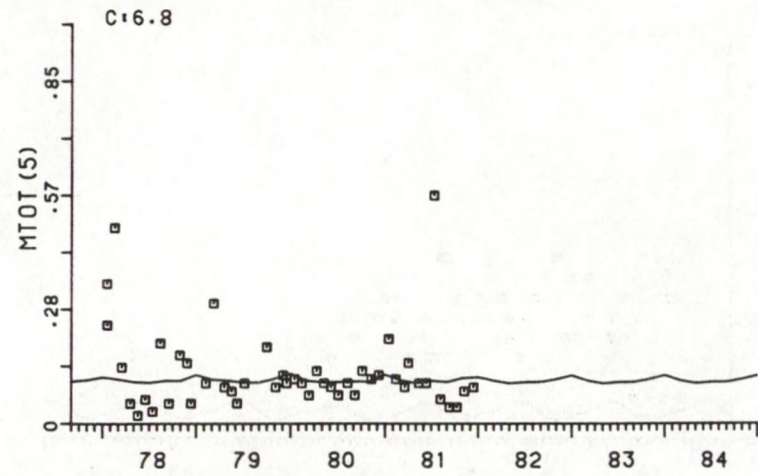
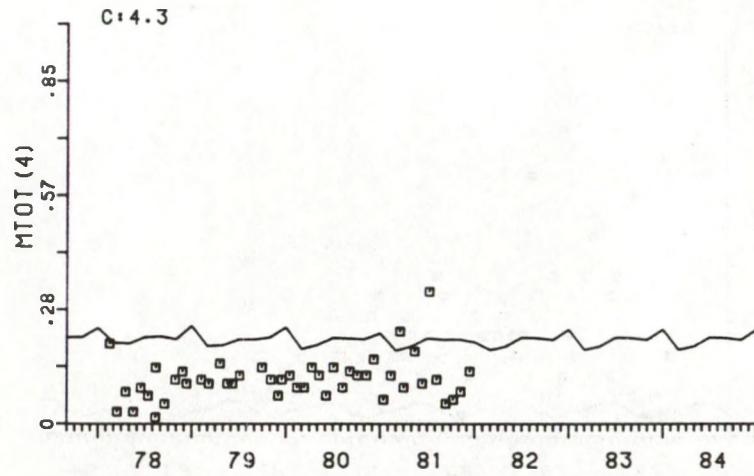


Fig. 9.2. Berekende en gemeten waarden resp. lijn en punten, voor totaal kwik in het pelagische water (opgelost en partikulair materiaal) met waarden voor de evenwichtskonstanten t.a.v. adsorptie-desorptie uit de literatuur (LITWA), zie bijlage 1.

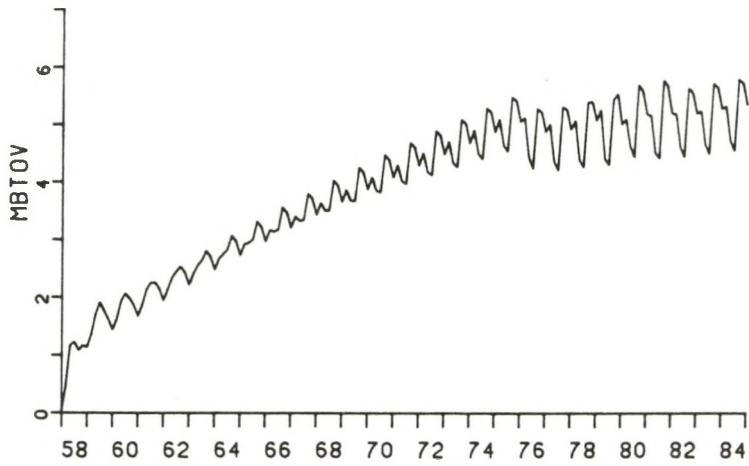
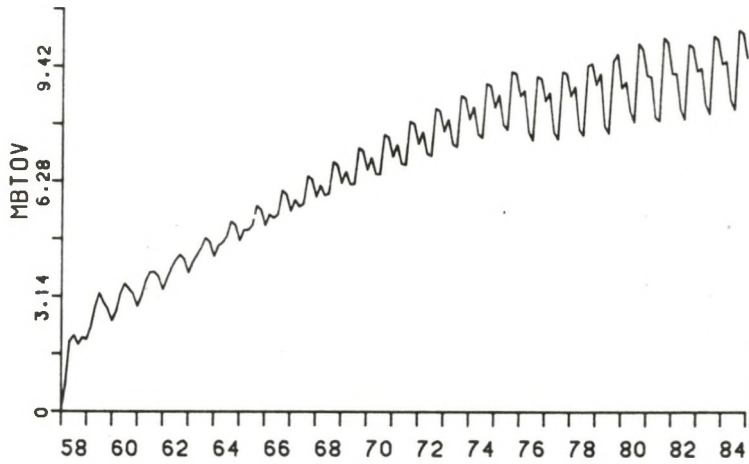


Fig. 9.3. Berekende hoeveelheid totaal kwik in de aerobe bodemlaag in $\mu\text{g Hg (g slib)}^{-1}$ (MBTOV) met evenwichtskonstanten voor adsorptie-desorptie afkomstig uit de literatuur (LITWA) en aangepast aan de lokale kondities (ST). Gemeten waarden: $0.88 \mu\text{g Hg (g slib)}$.

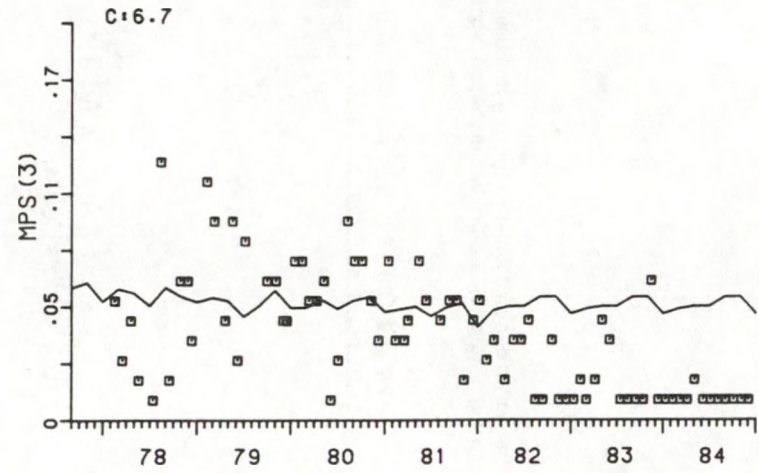
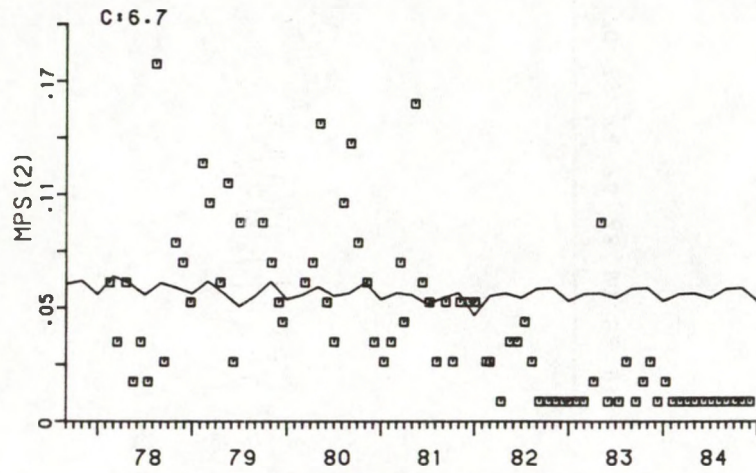
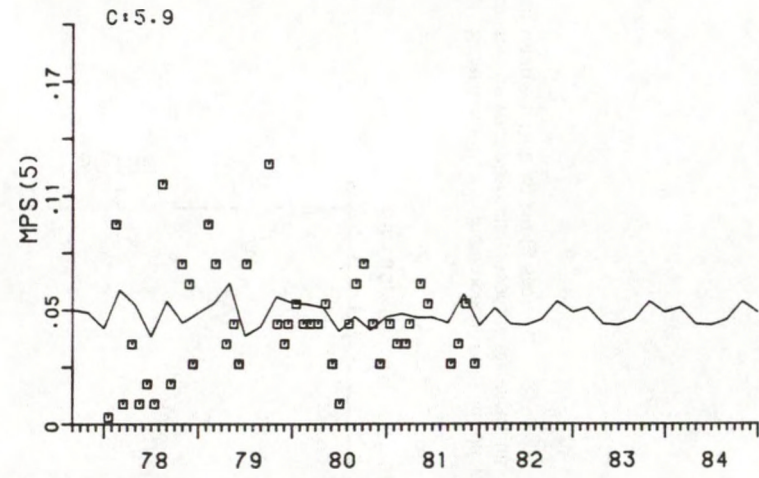
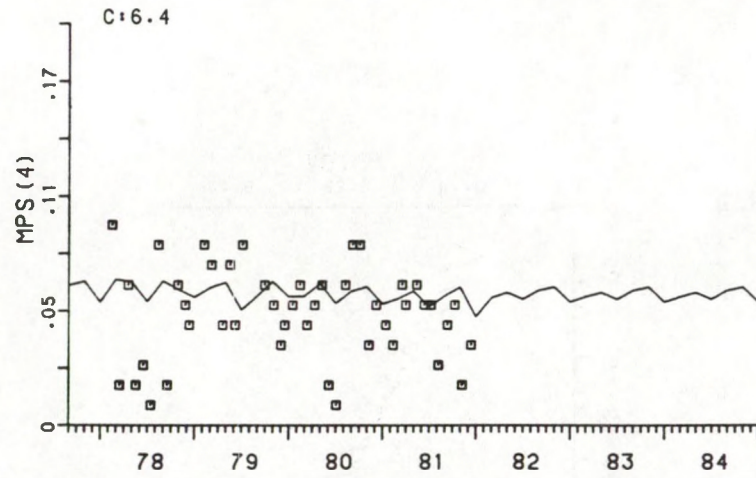


Fig. 9.4. Berekende en gemeten waarden, resp. lijn en punten, voor opgelost kwik in het pelagische water met aangepaste waarden voor de evenwichtscoëfficiënten (ST), zie bijlage 1.

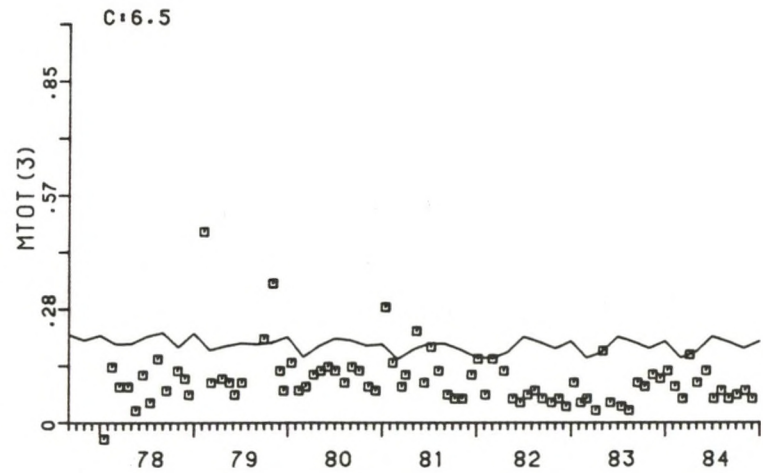
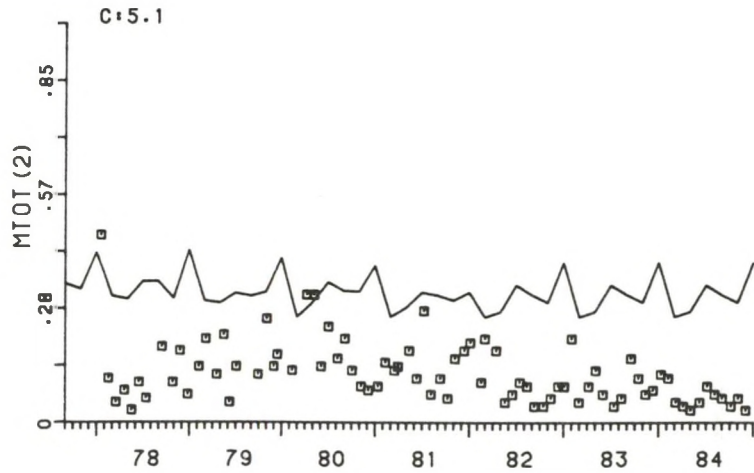
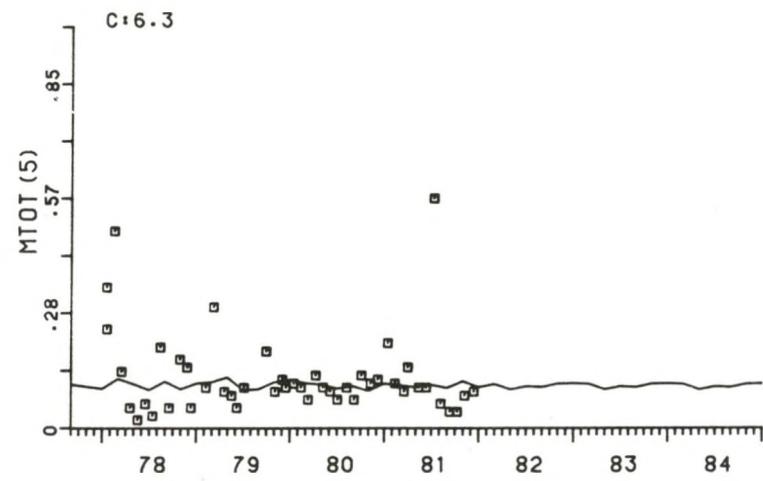
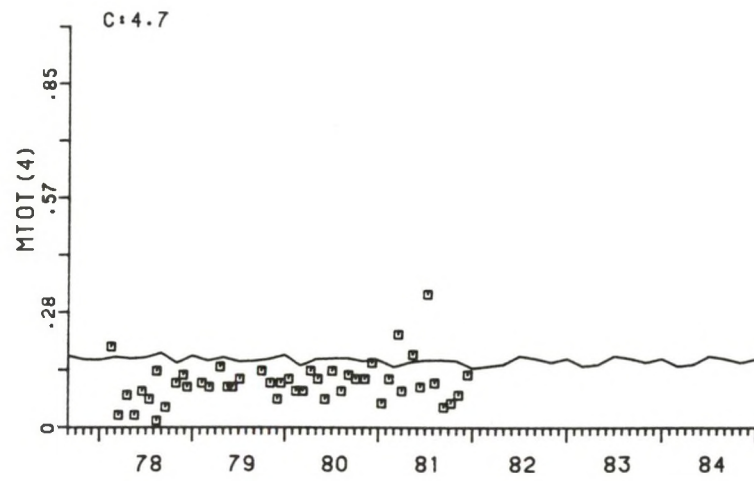


Fig. 9.5. Berekende en gemeten waarden, resp. lijn en punten, voor totaal kwik in pelagisch water met aangepaste waarden voor de verdelingscoëfficiënt (ST), zie bijlage 1.

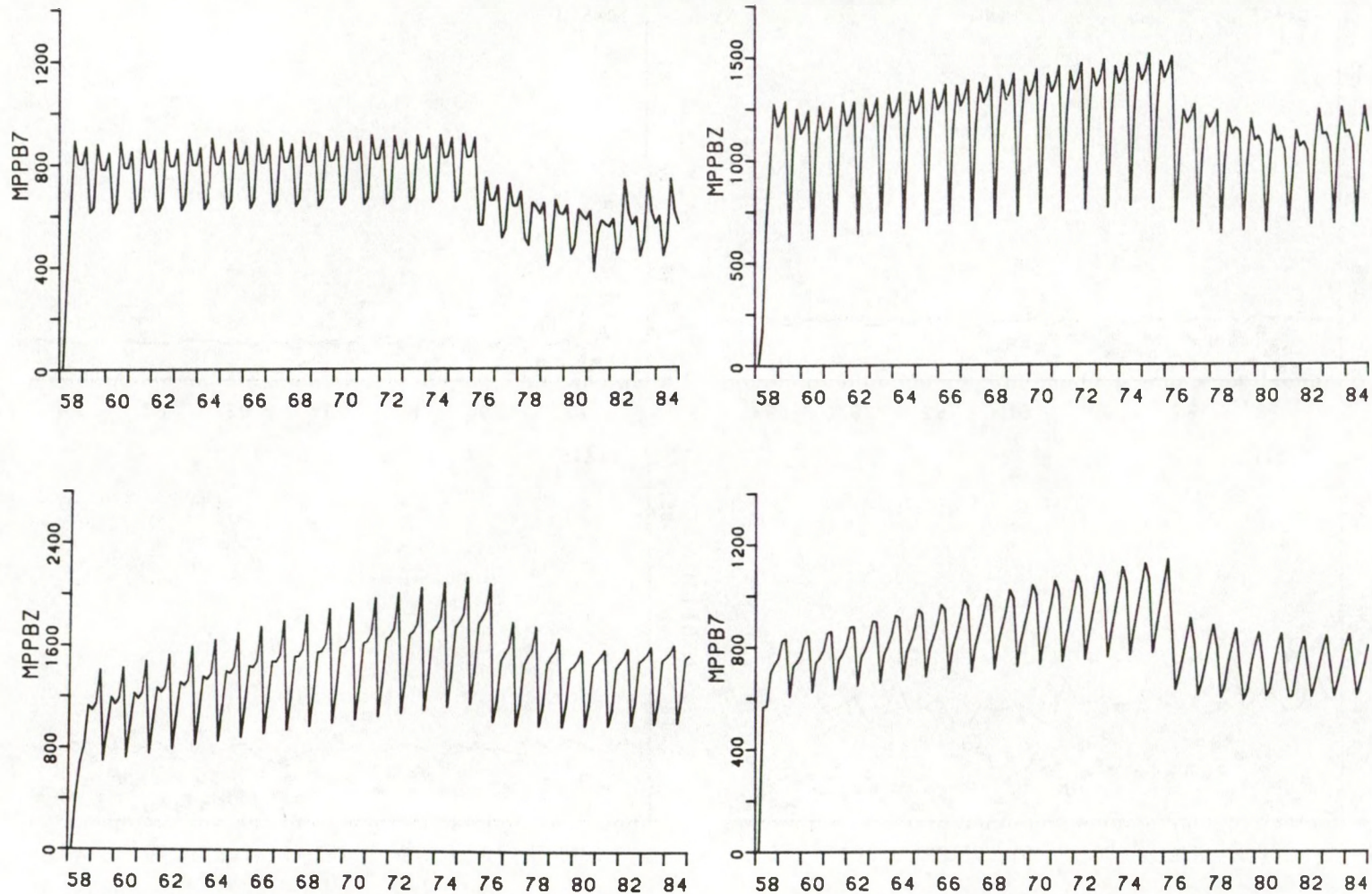


Fig. 9.6. Vergelijking van twee toestands variabelen, MB7 en MBZ, t.a.v. verschillende waarden voor de verdelingscoëfficiënt voor het adsorptie proces. De kwikconcentratie in de organismen filterfeeders en macroepibenthos, resp. MB7 en MBZ, in ng Hg (g biomassa)⁻¹asvrij drooggewicht.

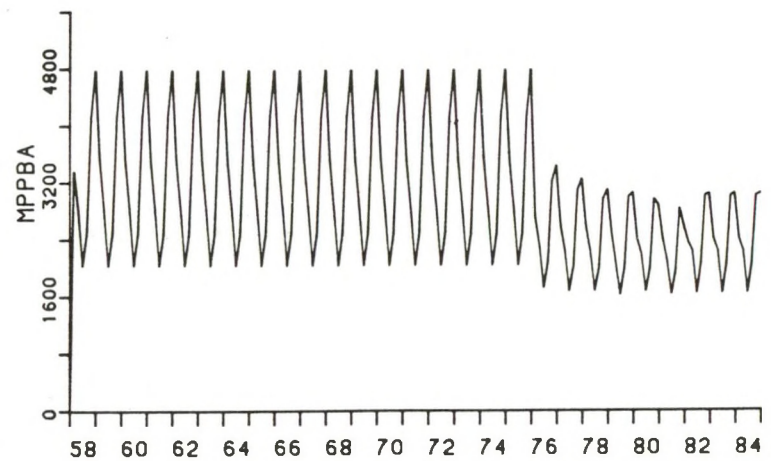
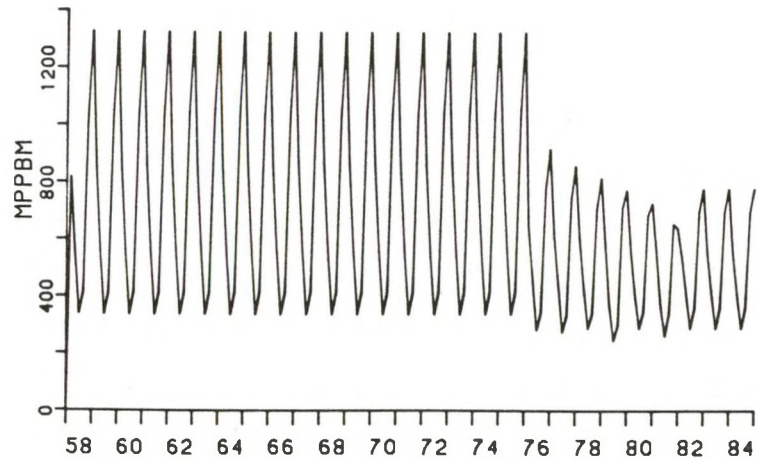
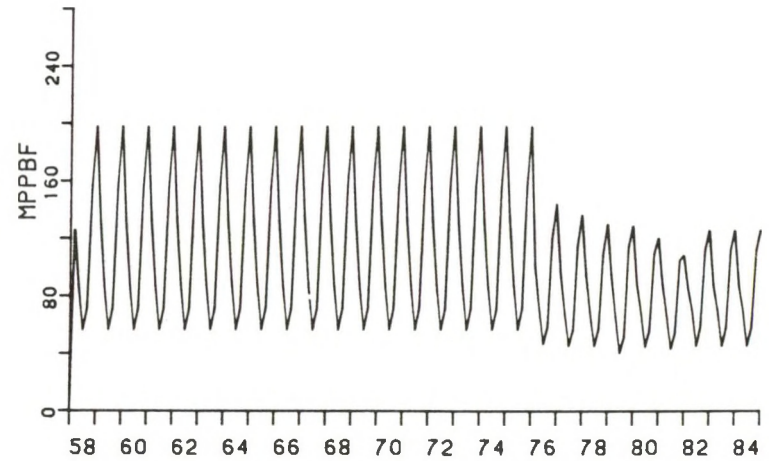
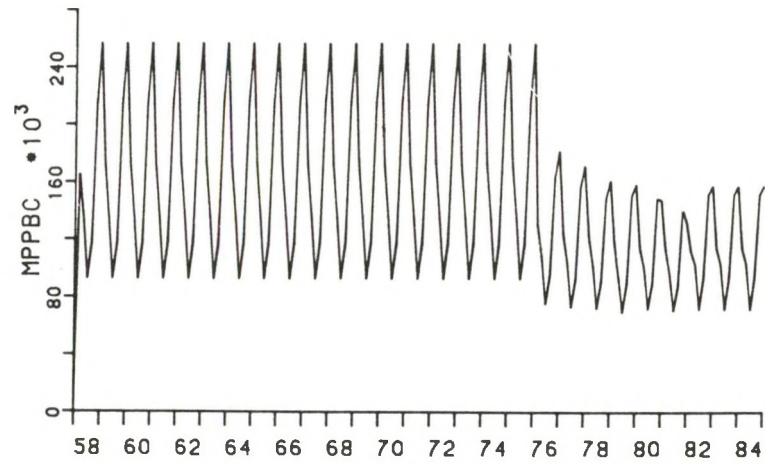


Fig. 9.7. Kwikconcentraties in $\text{ng Hg (g stof)}^{-1}$ voor silt (A), partikulair organisch detritus (C), fytoplankton (F), bacterieën (M) voor simulatie LITWA: de verdelingscoëfficiënt uit de literatuur, zie bijlage 1.

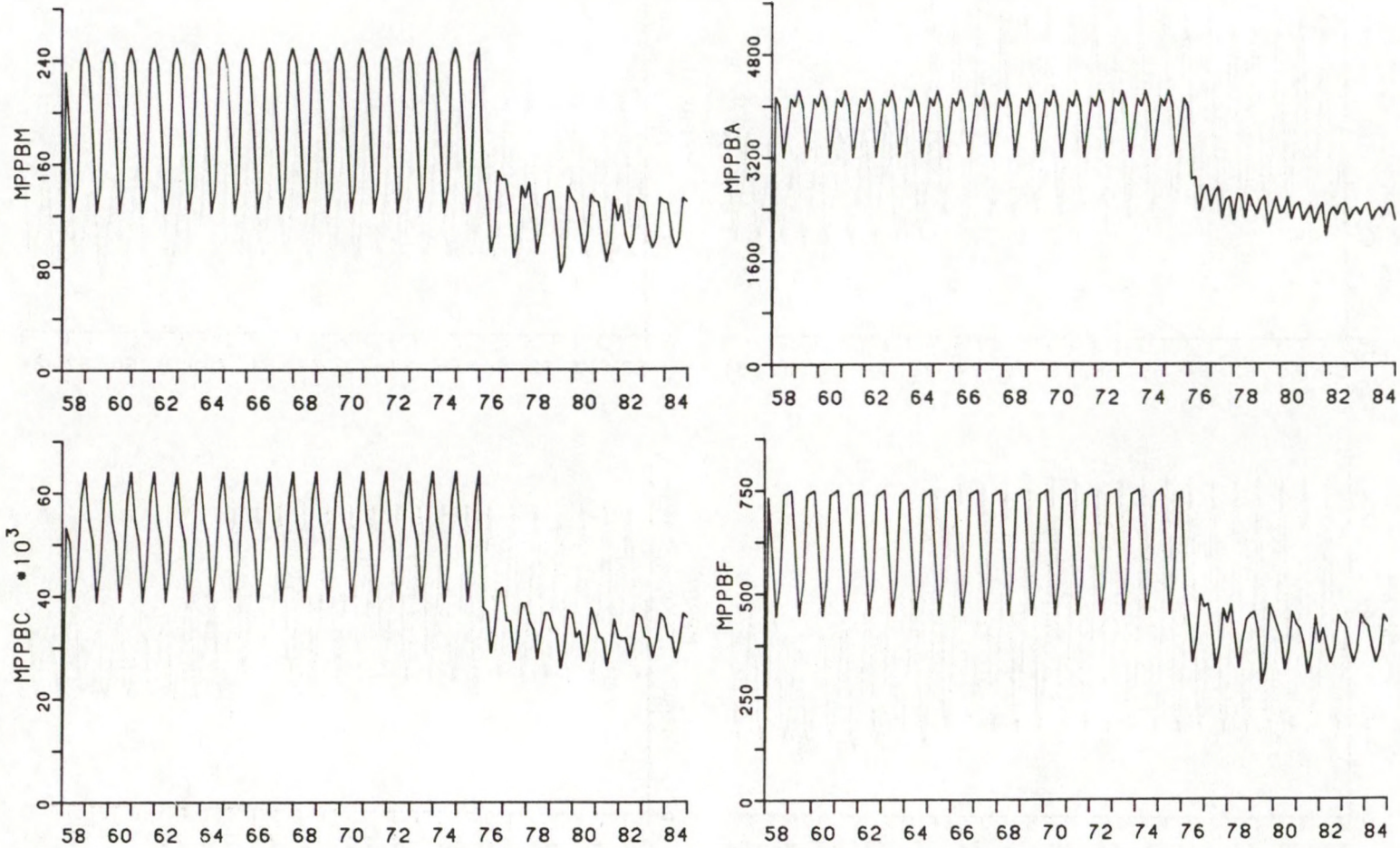


Fig. 9.8. Kwikconcentraties in $\mu\text{g Hg (g stof)}^{-1}$ voor silt (A), partikulair organisch detritus (C), fytoplankton (F), bacterieën (M) voor simulatie ST: de verdelingscoëfficiënt aangepast aan lokale condities, zie bijlage 1.

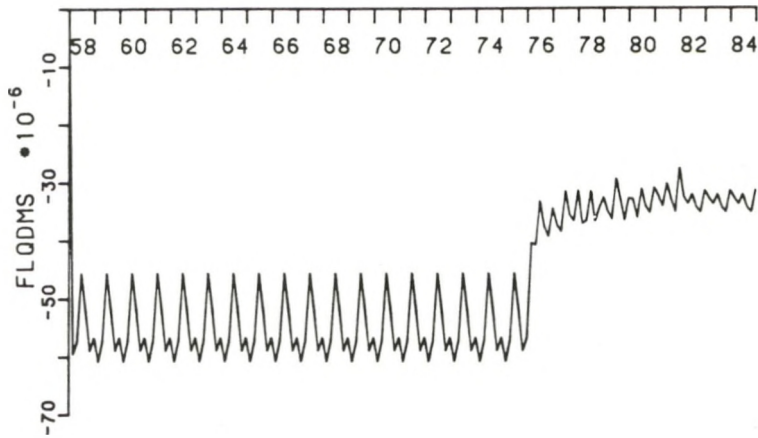


Fig. 9.9. Flux van opgelost kwik vanuit bovenliggende water naar het interstitiële water in de bodem (diffusie). Als flux positief dan nalevering vanuit de bodem naar het bovenliggende water. ($\text{mg Hg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

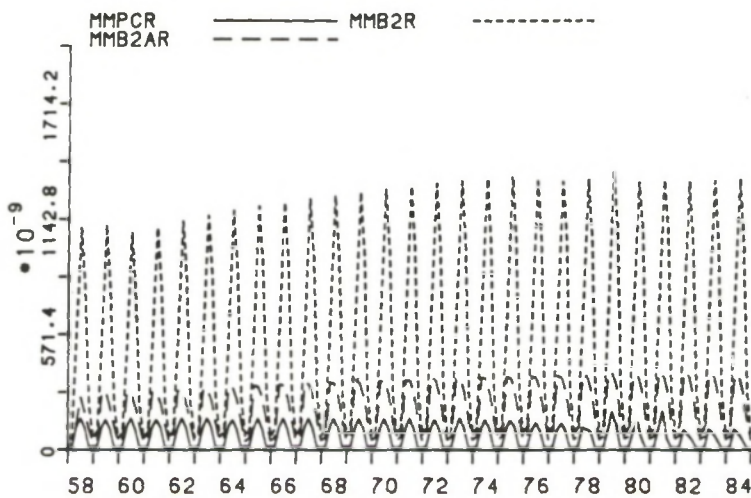


Fig. 9.10. Methyleringsnelheid in $\text{mg CH}_3\text{Hg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (MMPCR) of $\text{mg CH}_3\text{Hg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (MMB2AR in MMB2R)
 MMPCR: in pelagiaal
 MMB2R: in aerob
 MMB2AR: in anaerob

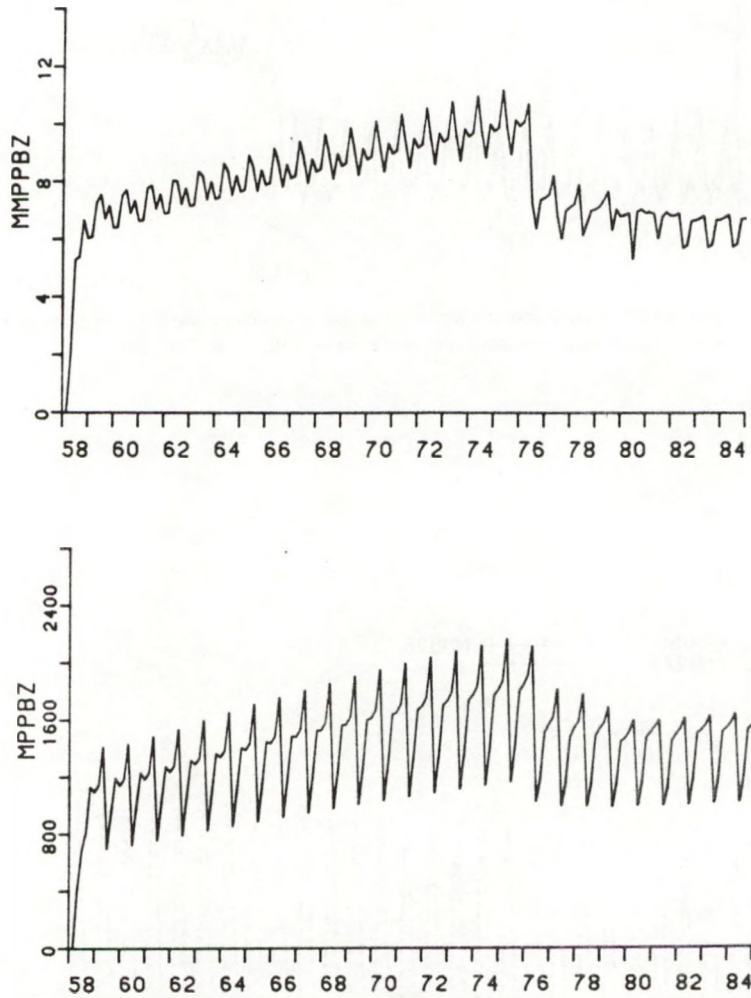


Fig. 9.11. Anorganisch en methyl kwik concentratie in ppb (ng Hg g biom^{-1}) asvrij droog gewicht voor simulatie ST: opname van kwikverbindingen alleen via het voedsel, in toestandsvariabelen MBZ en MMBZ (garraal en schol)

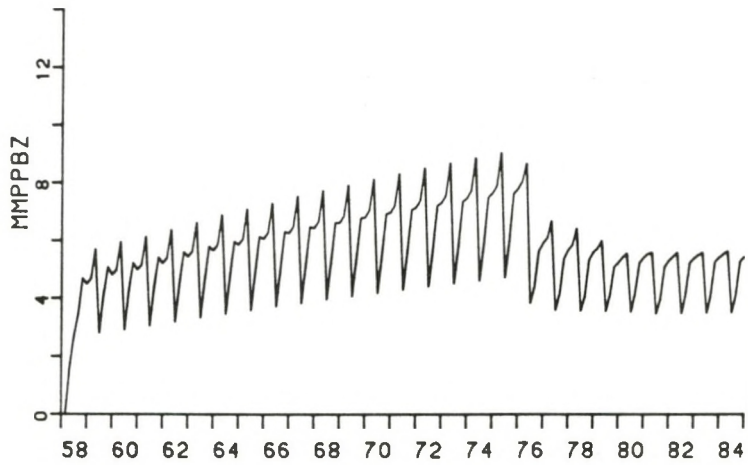
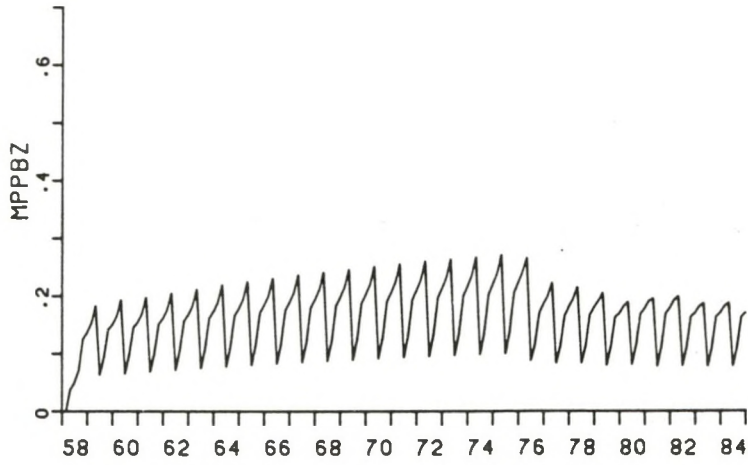


Fig. 9.12. Als Fig. 9.11 nu voor simulatie PFACT: allen opname van Hg verbindingen via het voedsel met opname efficiënties van 1% en 90% voor resp. anorganisch en organisch kwik.

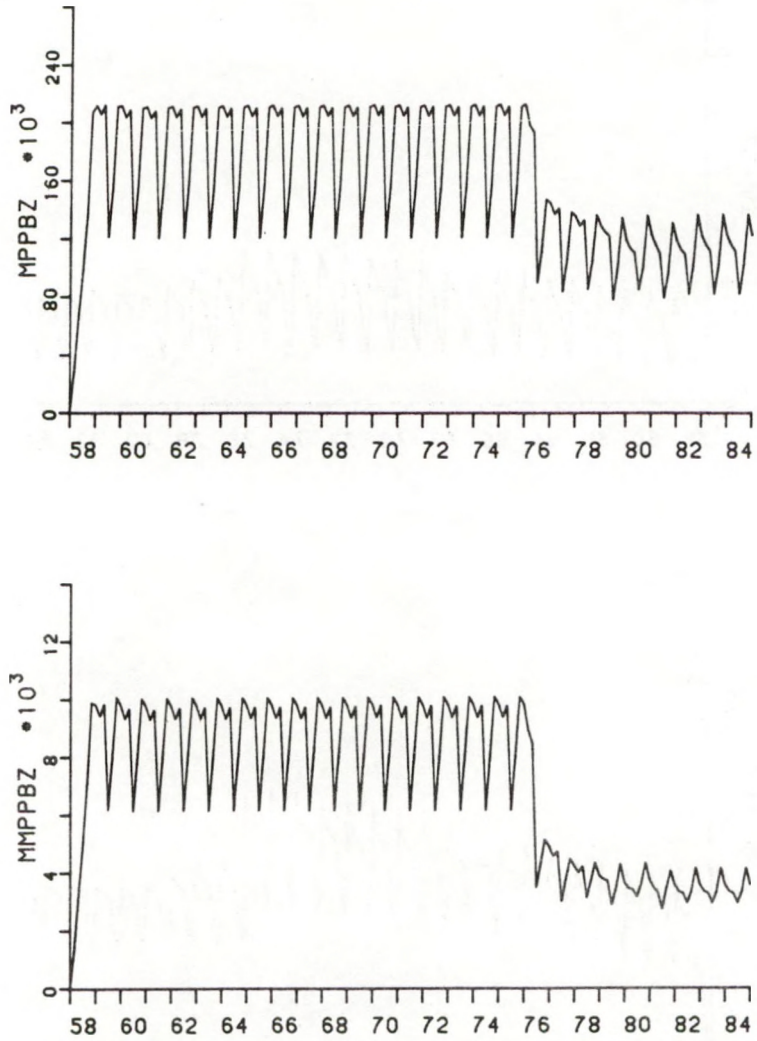


Fig. 9.13. Als 9.11 nu voor simulatie MRSUP: opname van Hg-verbindingen via het voedsel en via het ademhalingsoppervlak.

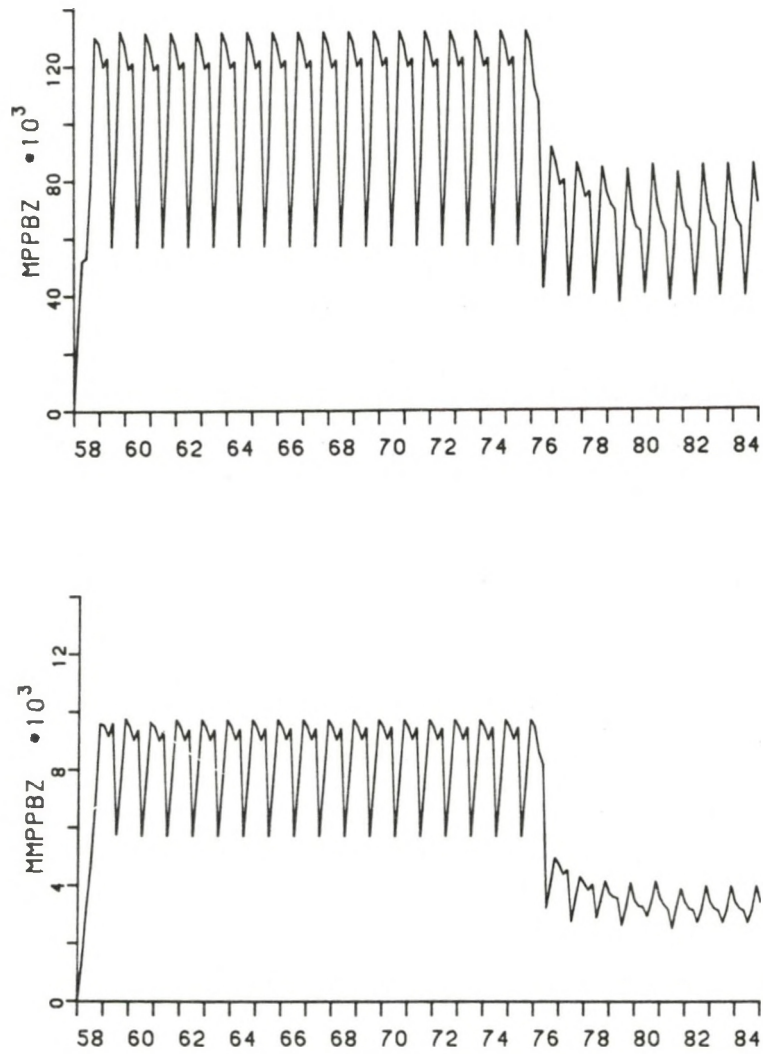


Fig. 9.14. Als 9.11, nu voor simulatie MRSUP-PFACT: opname van Hg-verbindingen via het voedsel in het ademhalingsopp. met een opname efficiëntie van resp. 1% en 90% voor opname via voedsel van anorg en methyl kwik.

Tabel 9.15
Totaal gehalten aan kwik in asvrij drooggewicht ppb (ng·g C⁻²)

<i>Mytilus edulis</i> (mossel)											
KOCK E.A. 1981:	comp. 5 1000 ppb		comp.4 200 ppb		comp. 3 3500 ppb						mei '74-febr'75
WOLF 1975:	71-3 1070	71-5 520	71-7 690	71-9 620	71-11 660	71-12 570	72-1 680	72-2 633	72-3 1350		ppb
<i>Crangon crangon</i> (garnaal)											
KOCK int. publ.:	74-2 209	74-5 660	74-8 308	74-11 858	75-2 220	75-5 363	75-8 242	75-10 154	ppb		
<i>Zoarcus viviparus</i> (puitaal)											
ESSINK 1980:	1974 - 1975: 1920 ppb		1978:110-1650 ppb		methyl-Hg: 2805 ppb (75% tot. hvh. Hg)						
KOCK int. publ.:	methyl-Hg: 28 ug (1974)										

BIJLAGE 1

PARAMETERS

symbool	definitie	model- waarde	literatuur waarde	eenheden	afgeleid van
K1	omrekeningsfactor van mol Hg l ⁻¹ naar mg Hg m ⁻³	203.E6		mg Hg molHg ⁻¹	
K2	omrekeningsfactor van mg Hg mgC ⁻¹ naar µg Hg kg ASD ⁻¹ (ppb) drooggewicht	2.2 E9		—	
K3	idem voor silt	2.2 E9		—	
K5	omrekeningsfactor voor slib van mg m ⁻² 7 mm ⁻¹ naar mg m ⁻²	.007		m	
KA1	verdelingscoëfficiënt voor anorg. kwik adsorptie aan silt	1.7 E-5	7.7 E-7	mg Hg _{ads} mg silt ⁻¹ (mg Hg _{dis} m ⁻³) ⁻¹	NYFFELER E.A. 1984
KA11	idem voor methyl kwik	1.7 E-6	7.7 E-6	"	geschat
KC1	verd. coëff. voor anorg. kwik adsorptie aan part. org. detritus	1.9 E-4	3.9 E-3	mg Hg mg C ⁻¹ (mg Hg m ⁻³) ⁻¹	WALLACE E.A. 1982
KC11	idem voor methyl kwik	1.9 E-5	3.9 E-5	"	geschat
KF1	verd. coëff. voor anorg. kwik adsorptie aan fytoplankton	1.6 E-8	1.6 E-8	"	FISHER 1984, 1985
KF11	idem voor methyl kwik	1.6 E-9	1.6 E-9	"	geschat
KM1	verd. coëff. voor anorg. kwik adsorptie aan bacteriën	.1 E-9	.1 E-9	"	FISHER 1984, 1985
KM11	idem voor methyl kwik	.1 E-10	.1 E-10	"	geschat
CARFY	hoeveelheid biomassa per cel van 50µm fytoplankton	.005		mg C cel ⁻¹	HAGMEIER int. publ.
CARBAC	hoeveelheid biomassa per cel van 5 µm bacteriën	.0001		mg C cel ⁻¹	"
MBORO	pseudo reactie orde voor methylering onder aerobe condities	.28		—	BISOGNI & LAWRENCE, 1975
MBANRO	idem onder anaerobe condities	.18		—	"
MMaeR	omrekeningsfactor voor methylering onder aerobe condities	1.8 E-8		[mg Hg ^a (m ^a ·mg C) ⁻¹] met a=1-MBORO	
MManR	idem onder anaerobe condities	3.6 E-9		[mg Hg ^b (m ^b ·mg C) ⁻¹] met b=1-MBANRO	
MOLDIF	diffusieconstante voor anorg. en methyl kwik	5.1 E-7	4.3 E-5	m ² ·d ⁻¹	BOTHNER E.A. 1980
DBL	dikte stilstaande grenslaag tussen bodem en water	.001		m	

Instituut voor Zeevontschenniselijk onderzoek
Institute for Shellfisheries Research
Prinses Elisabethlaan 69
8401 Brederie - Belgium - Tel. 059 / 80 37 15

INHOUDSOPGAVE

Samenvatting	1
Voorwoord	1
1. Inleiding	1
2. Kwik in het Eems-Dollard estuarium	1
2.1. Inleiding	1
2.2. De globale kwikhuishouding	2
3. Het Eems-Dollard ecosysteemmodel	3
4. Het Eems-Dollard kwikmodel	4
4.1. Modelordening	4
4.2. De randvoorwaarden	5
5. Adsorptie - desorptie processen	5
6. Verticale transportprocessen	7
7. Methylering	8
8. Biologische accumulatie processen	9
9. Resultaten model	12
10. Nabespreking	14
11. Literatuur	15
Figuren	16
Bijlage 1: Parameters	43