

dienst getijdewateren

nota GWAO-89.023
SAWES nota 90.01

Gehalten, gedrag en modellering van
organische microverontreinigingen in
water en bodem van het Schelde estuarium.

auteur(s): drs. R. van Zoest

datum: 29 december 1989

samenvatting:

Rijkswaterstaat
Dienst Getijdewateren
Koningskade 4
2596 AA 's-Gravenhage

Rijksuniversiteit Utrecht
Instituut voor Aardwetenschappen
Vakgroep Chemische Geologie
Budapestlaan 4
3584 CD Utrecht

VOORWOORD (G.T.M. van Eck)

De Westerschelde kent twee belangrijke problemen. Ten eerste de morfologische ontwikkeling van het estuarium, vooral veroorzaakt door de continue en in de toekomst, door de voorgestelde verdieping, nog toenemende baggeractiviteiten. Deze zijn nodig om de haven van Antwerpen toegankelijk te houden. Ten tweede de belasting met allerlei industrieel en huishoudelijk afvalwater.

In 1987 besloot de Dienst Getijdewateren (DGW) van Rijkswaterstaat een projekt (SAWES) te starten gericht op het tweede probleem. Het doel van het projekt werd het maken van een (computer)model dat, gegeven de zijdelingse belastingen (emissies) op het Schelde estuarium van Rupelmonde tot Vlissingen, de gehalten van een geselecteerd aantal verontreinigingen in water, zwevend materiaal en de bodem berekent, alsmede van hieruit de concentraties in enkele geselecteerde organismen.

Het SAWES projekt kent vier deelprojekten: TRANSPORT, CHEMIE, BIO-ACCUMULATIE en MODEL. De doelstelling van het deelprojekt CHEMIE is tweeledig. Ten eerste het bepalen van de belastingen (emissies) en de gehalten van de geselecteerde verontreinigingen in de abiotische compartimenten (water, zwevend materiaal en bodem). Ten tweede het formuleren van de processen en het vaststellen van de daarbij behorende procesconstanten die de paden en lotgevallen van de geselecteerde stoffen in het Schelde estuarium bepalen. Als verontreinigende stoffen werden BZV en nutriënten, zware metalen en enkele organische microverontreinigingen (OMIVE's) geselecteerd.

Het werk aan de OMIVE's binnen het deelprojekt CHEMIE is uitgevoerd in samenwerking met en in opdracht van de DGW door de vakgroep Chemische Geologie van het Instituut voor Aardwetenschappen van de Rijksuniversiteit Utrecht. Vanaf medio 1986 is het onderzoek uitgevoerd door drs. R. van Zoest, eerst in Middelburg als erkend gewetensbezwaarde en vervolgens in dienst van de Rijksuniversiteit Utrecht bij de DGW vestigingen te Groningen en 's-Gravenhage. In deze tijd zijn door hem in samenwerking met anderen de volgende 14 artikelen, nota's en notities geschreven:

1. Van Zoest, R., 1986. The Chemistry of the Scheldt estuary with emphasis on the behaviour of organic micropollutants. Nota GWAO-86.111 DGW, Middelburg, pp.61.
2. Van Zoest, R. and G.T.M. van Eck, 1986. The behaviour of PCBs in the Scheldt estuary. Netherlands Institute of Sea Research Publication Series 13: 17-19.
3. Van Zoest, R. and G.T.M. van Eck, 1987. Behaviour of polychlorinated biphenyls in the Scheldt estuary. Memo DGW, Middelburg, 29p.
4. Van Zoest, R., 1987. PAK (en linaaan) meting in de Schelde in voorjaar 1986. Memo DGW, Groningen, 8p.
5. Van Zoest, R., 1987. Het geochemisch gedrag van PAKs in het aquatisch milieu. Memo, DGW, Groningen, 28p.
6. Van Zoest, R., 1988. OMIVE modellering in het Schelde estuarium. Notitie GWAO-88.2212 DGW, Groningen.
7. Van Zoest, R., 1988. OMIVE-invoerfiles voor DELWAQ/IMPAQT, deel 1. Notitie GWAO-88.2233 DGW, Groningen.

8. Van Zoest, R., 1988. Toepassing van SOM-2 op het Schelde estuarium. Notitie GWAO-88.2237 DGW, Groningen.
9. Van Zoest, R., 1988. OMIVE-invoerfiles voor DELWAQ-IMPAQT, deel 2: stofeigenschappen en procesparameters. Notitie GWAO-88.2245 DGW, Groningen.
10. Van Zoest, R. and R.W.P.M. Laane, 1990. Behaviour of dissolved organic carbon and nitrogen in the Scheldt estuary. Netherlands Journal of Sea Research (in press).
11. Van Zoest, R. and G.T.M. van Eck, 1990a. Behaviour of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Scheldt estuary. Netherlands Journal of Sea Research (in press).
12. Van Zoest, R. and G.T.M. van Eck, 1990b. Occurrence and behaviour of several groups of organic micropollutants in the Scheldt estuary. The Science of the Total Environment (in press).
13. Van Zoest, R. and G.T.M. van Eck, 1990c. Historical input and behaviour of hexachlorobenzene, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in two dated sediment cores from the Scheldt estuary. Submitted to Marine Chemistry.
14. Van Zoest, R., 1989. De modellering van geselecteerde organische microverontreinigingen in het Schelde estuarium. Haalbaarheidsstudie. Memo DGW, 's-Gravenhage, 49p.

Van bovenstaande lijst zijn in het hier voor u liggende eindverslag de nummers 5, 10, 11, 12, 13 en 14 in chronologische volgorde opgenomen. De andere nummers vormen samen de Appendix van de nota. Ze zijn in de nota niet opgenomen omdat ze of niet meer actueel zijn (3,4), of al een voldoende verspreiding hebben gehad (1,2) of in andere nummers al geheel of gedeeltelijk zijn opgenomen (6,7,8,9). De nummers 10 t/m 13 zullen ter zijner tijd ook als afzonderlijke artikelen verschijnen.

Nummer 5, nu hoofdstuk II, betreft een literatuur onderzoek naar het gedrag van PAKs in het aquatisch milieu. Nummer 10, nu hoofdstuk I, beschrijft het gedrag van DOC en DON in het Schelde estuarium. Het hoofdstuk staat enigszins los van de andere hoofdstukken. Het gedrag van DOC en DON is echter onderzocht omdat de adsorptie van OMIVE aan DOC een belangrijk proces is. Nummer 11, nu hoofdstuk III, beschrijft het gedrag van particulaire PCBs en PAKs in het Schelde estuarium. Nummer 12, nu hoofdstuk IV, beschrijft voorkomen en gedrag van een aantal andere OMIVE's dan PAKs en PCBs in het Schelde estuarium. Het onderzoek werd uitgevoerd om na te gaan of er nog andere OMIVE's dan PAKs en PCBs in hoge concentratie in de Schelde aanwezig waren. Nummer 13, nu hoofdstuk V, beschrijft het gedrag en de historische belasting van de Westerschelde met HCB, PAKs en PCBs vanuit gedateerde cores uit twee schorgebieden in het oosten van de Westerschelde, waar een groot deel van het verontreinigde sediment uit België sedimenteert. Nummer 14, nu hoofdstuk VI, tenslotte beschrijft de modellering van PAKs en PCBs in het Schelde estuarium met het model DELWAQ\IMPAQT. De oorspronkelijke meetgegevens zijn telkens als bijlage aan elk hoofdstuk toegevoegd.

Vragen betreffende het rapport kunt u stellen aan de projectleider van SAWES en SAWES-CHEMIE dr. G.T.M. van Eck, te bereiken bij de DGW vestiging te Middelburg tel. 01180-11851.

29 december 1989

Velen hebben bijgedragen aan de tot stand koming van dit rapport. Met name kunnen hier genoemd worden dr. G.T.M. van Eck, de begeleider in Middelburg van het onderzoek, dr. R.W.P.M. Laane, de begeleider in Groningen en 's-Gravenhage en prof. dr. C.H. van der Weijden, de projectleider vanwege de Rijksuniversiteit Utrecht. De namen van de overigen die hebben bijgedragen staan vermeld in het dankwoord van de afzonderlijke hoofdstukken.

INHOUDSOPGAVE

VOORWOORD (G.T.M. van Eck)	1
INHOUDSOPGAVE	4
SAMENVATTING (G.T.M. van Eck)	7
1. BEHAVIOUR OF DISSOLVED ORGANIC CARBON AND NITROGEN IN THE SCHELDT ESTUARY (R. van Zoest and R.W.P.M. Laane)	9
ABSTRACT	10
1.1. Introduction	11
1.2. Material and methods	12
1.3. Results	12
1.4. Discussion	13
References	15
Tables	17
Figures	18
Bijlage: Analyseresultaten DOC en DON	21
2. HET GEOCHEMISCH GEDRAG VAN PAKS IN HET AQUATISCH MILIEU (R. van Zoest)	23
2.1. Wateroplosbaarheid en octanol-water verdelingscoëfficiënt	25
2.2. Binding aan opgelost organisch materiaal (DOM)	31
2.3. Binding aan partikulair organisch materiaal (POM)	33
2.4. Verdamping	41
2.5. Fotochemische omzetting	45
2.6. Microbiële omzetting	47
2.7. PAKs en sedimentatie	51
2.8. Het gedrag van PAKs in estuaria	55
2.9. Algemene discussie en conclusies	58
Lijst met gebruikte afkortingen	60
Literatuur	62
Bijlage: Overzicht fysisch-chemische eigenschappen PAKs	66

Vervolg Inhoudsopgave

3. BEHAVIOUR OF PARTICULATE POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE SCHELDT ESTUARY. (R. van Zoest and G.T.M. van Eck)	69
ABSTRACT	70
3.1. Introduction	71
3.2. The Scheldt estuary	71
3.3. Sampling and analyses	72
3.4. Results	73
3.5. Discussions	74
3.6. Budget calculations	76
3.6.1 Input	76
3.6.2 Output	76
References	78
Tables	81
Figures	82
Bijlage: Analyse resultaten PCBs en PAKs	88
4. OCCURRENCE AND BEHAVIOUR OF SEVERAL GROUPS OF ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN THE SCHELDT ESTUARY. (R. van Zoest and G.T.M. van Eck)	99
ABSTRACT	100
4.1. Introduction	101
4.2. Materials and methods	101
4.2.1. Sampling	101
4.2.2. Analysis	102
4.3. Results and discussion	103
4.3.1. Occurrence and behaviour	103
4.3.2. Ecotoxicology	106
References	107
Tables	109
Figures	113
Bijlage: Analyse resultaten overige organische microverontreinigingen	116

Vervolg Inhoudsopgave

5. HISTORICAL INPUT AND BEHAVIOUR OF HEXACHLOROBENZENE, POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN TWO DATED SEDIMENT CORES FROM THE SCHELDT ESTUARY. (R. van Zoest and G.T.M. van Eck)	119
ABSTRACT	120
5.1. Introduction	121
5.2. Materials and methods	122
5.3. Results and discussion	123
5.3.1. Input	123
5.3.2. Behaviour	124
5.3.2.1. PCBs	125
5.3.2.2. PAHs	126
5.4. Conclusions	127
References	128
Tables	131
Figures	133
Bijlage: Analyse resultaten PCBs en PAKs Konijnenschor en Emanuelschor	136
6. DE MODELLERING VAN GESELECTEERDE ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN IN HET SCHELDE ESTUARIUM. HAALBAARHEIDSSSTUDIE. (R. van Zoest)	139
SAMENVATTING	140
6.1. Inleiding	141
6.2. Invoergegevens	142
6.2.1. Schematisatie, water- en slibbeweging	142
6.2.2. Sediment	143
6.2.3. Zevend stof	144
6.2.4. Forcing functions en algemene constanten	144
6.2.5. OMIVE: emissie-gegevens	144
6.2.6. OMIVE: initiële concentraties in de bodem	145
6.2.7. OMIVE: stoffeigenschappen en procesparameters	146
6.3. Gevoeligheidsanalyse en calibratie	147
6.3.1. Gevoeligheidsanalyse	147
6.3.2. Calibratie	150
6.4. Modelresultaten	153
6.5. Algemene discussie, conclusies en aanbevelingen	153
Referenties	156
Figuren	158
Bijlage 1: De invoerfile	182
Bijlage 2: Calibratie-data	191
Bijlage 3: Procesformuleringen	206
Bijlage 4: Alternatieve vrachtberekening	210

SAMENVATTING

In opdracht van en in samenwerking met DGW is vanaf 1986 door de vakgroep Chemische Geologie van de RUU onderzoek uitgevoerd naar gehalten, gedrag en modellering van organische microverontreinigingen in water en bodem van het Schelde estuarium. Het onderzoek heeft plaatsgevonden in het kader van het project SAWES. Er zijn vier deelstudies uitgevoerd.

Uit de studie naar de gehalten en gedrag van, aan zwevend stof gebonden, PCBs en PAKs kan geconcludeerd worden dat van alle rivieren die in de Noordzee uitmonden, de rivier de Schelde de hoogste gehalten heeft. Naar schatting worden anno 1988 per jaar 160 kg PCBs en 12000 kg PAKs naar het Schelde estuarium getransporteerd. Ongeveer 10% hiervan stroomt vanaf Vlissingen richting Noordzee. De rest blijft achter in de bodem van de Westerschelde. Deze transporten zijn berekend met behulp van slibtransport-schattingen. Naar Vlissingen nemen de minder gechloroerde PCBs relatief toe. De gemeten particulaire PCBs en PAKs gehalten in het estuarium kunnen goed verklaard worden uit de menging van rivierslib met hoge en zeeslib met lage gehalten. Van de bij Rupelmonde binnenstromende PAKs worden enkele (fenanthreen, anthraceen en fluorantheen) al gedeeltelijk in België door bacteriën afgebroken.

Uit de studie naar de gehalten en milieuchemisch gedrag van andere groepen organische microverontreinigingen als chloorbenzenen, chloornitrobenzenen, vluchtige chloorkoolwaterstoffen en pesticiden kan geconcludeerd worden dat in het oostelijk deel van het Westerschelde-estuarium naast deze stoffen nog een groot aantal andere organische microverontreinigingen aanwezig is. De rivier de Schelde is de belangrijkste bron van de onderzochte stoffen, niet de enige echter. In Nederland en België vinden ook nog lozingen plaats op het estuarium, dat zich uitstrekt tot aan de Rupelmonding, stroomopwaarts van Antwerpen. Veel van de stoffen bereiken de Noordzee niet of nauwelijks door processen als verdamping en afbraak in de Westerschelde. In de zomer verlopen deze processen sneller dan in de winter. Van een aantal stoffen als de groep cholinesteraseremmers, hexachloorbenzeen, lindaan en 1,1,1-trichloorethaan zijn de concentraties in de rivier de Schelde doorlopend zo hoog dat effecten op zoetwaterorganismen waarschijnlijk zijn.

Uit de studie naar het gedrag van HCB, PCBs en PAKs in gedateerde sedimentkernen uit twee schorgebieden kan geconcludeerd worden dat de huidige sedimentatie van PCBs en PAKs daar driemaal lager is dan de maximale sedimentatie in de zestiger jaren. Door de grote grondwaterstromingen in schorgebieden blijven de PCBs niet voor 100% aan het slib gebonden, maar wordt een (klein) deel langzamerhand naar het grondwater getransporteerd. De meer oplosbare PCBs worden daarbij meer getransporteerd dan de minder oplosbare. De PAKs worden niet getransporteerd met uitzondering van fenanthreen. In de Schelde is de belangrijkste bron van PAKs de verbranding van steenkool.

Uit de studie naar de haalbaarheid van de modellering van PCBs, PAKs en lindaan in het Schelde estuarium kan worden geconcludeerd dat PCB-52, PCB-153, fluorantheen, benzo(a)pyreen en lindaan in principe te modelleren zijn. Stofeigenschappen en benodigde procesparameters zijn in voldoende mate

bekend. Er zijn voor de periode 1980-1986 echter onvoldoende meetgegevens om tot een goede toetsing van de modellen te komen. Naar verwachting zal dit beter gaan voor 1987-1988.

Tenslotte is ook nog het gedrag van opgelost organisch koolstof en stikstof (DOC en DON) in het Schelde estuarium bestudeerd. Deze studie staat grotendeels los van de vier andere deelstudies. Uit de studie kan geconcludeerd worden dat het gedrag van DOC conservatief is. Het bijzondere gedrag van DON bij lage zoutgehalten zou verklaard kunnen worden met de adsorptie van DON aan opgelost organisch materiaal.

HOOFDSTUK 1

BEHAVIOUR OF DISSOLVED ORGANIC CARBON AND NITROGEN IN THE SCHELDT ESTUARY

R. van Zoest and R.W.P.M. Laane

INHOUDSOPGAVE

ABSTRACT	10
1.1. Introduction	11
1.2. Material and methods	12
1.3. Results	12
1.4. Discussion	13
References	15
Tables	17
Figures	18
Bijlage: Analyseresultaten DOC en DON	21

ABSTRACT

The 14 cruises performed between 1986 and 1989 revealed that the behaviour of dissolved organic carbon (DOC) in the Scheldt estuary is conservative. This indicates that no DOC is decomposed in the estuary, not even in the anoxic zone at low salinity. The riverine concentration of DOC is fairly constant, about $6.6 \pm 0.5 \text{ mg C.dm}^{-3}$ and independent of the season and water discharge. In the outer part of the estuary there was found to be an increase in DOC, from 0.8 in winter to 2.4 mg C.dm^{-3} in summer.

Total dissolved nitrogen behaved conservatively during four cruises in 1987 and 1989. However, the individual dissolved nitrogen species, such as ammonium, nitrate, nitrite and dissolved organic nitrogen (DON) did not behave conservatively. No denitrification was found, but nitrification played an important part in converting ammonium into nitrate and nitrite. The concentration of DON increased at salinities between 2 and 5. However, this increase in DON was not reflected in an increase in DOC. To explain this, it is suggested that ammonium is adsorbed on dissolved organic matter (DOM). This is reflected in a decrease in the C:N ratio of the DOM from 14-29 in the river to 3-11 in the area where the concentration of DON increased.

1.1. Introduction

Dissolved organic matter (DOM) plays an important part in the biogeochemistry of the ocean (Mopper & Degens, 1979; Degens & Ittekkot, 1983). The contribution of riverine DOM to the oceanic DOM has been estimated at 50% (Mantoura & Woodward, 1983). DOM in an ocean originates from different sources: rivers, sediments, algae, organisms and the atmosphere (Laane, 1982).

In estuaries, DOM is subjected to all kinds of physico-chemical processes (e.g. ad-desorption, photochemical oxidation, flocculation) and biological processes (e.g. production and decomposition) (Duce & Duursma, 1977; Mopper & Degens, 1979). The effects of these processes on the concentration and behaviour of DOM in estuaries and on the ultimate fate of DOM in the oceans is not well understood. The net result of all these processes in estuaries is known: it is the conservative behaviour of dissolved organic carbon (DOC) (e.g. Moore et al., 1979; Laane, 1980; Eisma et al., 1982; Mantoura & Woodward, 1983; Sharp et al., 1984); despite the fact that the residence time of the water in these estuaries differs enormously: from 1 month in the Ems-Dollart (Laane, 1980) to 2 years in the Severn estuary (Mantoura & Woodward, 1983). Another explanation is that the production and decomposition of DOC are in equilibrium. However, this is not very likely to occur during all seasons (Laane, 1980). The conservative behaviour of dissolved organic matter together with the rather long residence time implies that little or no DOC is decomposed during estuarine processes (maximum 6%; Mantoura & Woodward, 1983).

Several laboratory experiments have demonstrated the "removal" of riverine DOC by flocculation (e.g. Sholkovitz, 1976). In reality, in the area where the river water mixes with the estuarine water, such flocculation has not been observed (Eisma et al., 1983).

Laane (1982) and Cadée (1982) calculated that 16 to 32% of the annual primary production in the Wadden Sea ends up in the DOC-pool. The conversion process of POC to DOC is, however, slow compared to the flushing time of the estuary, so the estuarine behaviour of DOC can still be described as being in linear relation to salinity.

Van Es & Laane (1982) showed that only a minor part of DOC in the Ems-Dollart estuary was decomposed during incubation experiments of 3 weeks. During the discharge of waste water from potato-flour factories into the Dollart, 50% of DOC was decomposed within a few days (Laane & Ittekkot, 1983).

Van Es & Laane (1982) and Laane & Ittekkot (1983) showed that the decomposition of organic matter could be followed more easily by measuring the decrease in organic nitrogen rather than that of organic carbon. This is because most of the organic nitrogen is labile compared to organic carbon (Es & Laane, 1982; Laane & Ittekkot, 1983).

Little is known about the behaviour of DOM in the Scheldt estuary. Large amounts of untreated sewage are transported by the river to the estuary. This causes anaerobic conditions at low salinities (Wollast, 1982). Which part of

the organic carbon, particulate (POC) and/or dissolved (DOC) is decomposed is not known. The behaviour of the inorganic nitrogen species (ammonium, nitrate and nitrite) has been studied in detail in the Scheldt estuary (e.g. Billen *et al.*, 1985). Denitrification and nitrification occur in the river Scheldt during anaerobic conditions at low salinity (e.g. Billen *et al.*, 1985). In this paper the behaviour of DOC and DON in the Scheldt estuary is discussed in relation to the concentration of oxygen.

ACKNOWLEDGEMENTS

We should like to thank Prof. Dr. C.H. van der Weijden, Dr W. Helder and Dr. G. Th. M. van Eck for their critical comment on the manuscript.

1.2. Materials and methods

The average river discharge of the Scheldt river (Fig.1) is $105 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The estuary is well-mixed and the residence time of the water is 2-3 months (Wollast, 1982).

The estuary was sampled 14 times between Hoboken and Vlissingen (Fig.1) during a period of 3 years (February 1986-January 1989). At each cruise, 9-12 water samples at salinity intervals of ca. 2-3‰, were taken from a depth of 3 meters and immediately filtered on board (precombusted Whatman GF/C). Salinity, pH, temperature and dissolved oxygen were continuously recorded.

Filtered samples were kept in glass bottles and stored in the dark in a refrigerator (4°C). Analyses were done within two days of sampling.

DOC was analyzed by UV-destruction and subsequent inverse colorimetric determination of the CO_2 with phenolphthalein (Scheurs, 1978). DON was determined by calculating the difference between the concentration of total dissolved nitrogen (TDN) and the dissolved inorganic nitrogen (DIN) species ammonium, nitrate and nitrite (Strickland & Parsons, 1972). Analytical accuracy was $0.1 \text{ mg C} \cdot \text{dm}^{-3}$ for DOC, $0.05 \text{ mg N} \cdot \text{dm}^{-3}$ for DON, and $0.05 \text{ mg N} \cdot \text{dm}^{-3}$ for the inorganic nitrogen species. The analyses of TDN and the different DIN species were only performed four times; in July, August and October 1987 and in January 1989.

1.3. Results

The relation between the concentration of DOC and salinity for all cruises is shown in Figure 2. The relation can be represented by a straight line. Regression equations for the individual cruises are given in Table 1.

The riverine concentration of DOC is fairly constant during all cruises: $6.59 \pm 0.52 \text{ mg C} \cdot \text{dm}^{-3}$. No relation could be established between the concentration of DOC in the estuary and the freshwater discharge, varying from $75\text{-}295 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ during the various cruises. The variability of the concentration of DOC in the marine part of the estuary was calculated from the regression lines at salinity 30 and ranged from $0.8 \text{ mg C} \cdot \text{dm}^{-3}$ in winter to $2.4 \text{ mg C} \cdot \text{dm}^{-3}$ in summer. Figure 2 also shows the range in the concentration of oxygen in the Scheldt estuary observed during the various cruises. The upper estuary, at low salinity, is anoxic in summer, whereas in the same area the

concentration of dissolved oxygen reaches $3 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ in winter. Supersaturation, due to phytoplankton blooms, is found at higher salinities in spring and summer.

As an example, the concentration of TDN together with DON and the inorganic nitrogen species are plotted against salinity in the Scheldt estuary in summer (August 1987) and in winter (January 1989) (Figs 3a and b). During all cruises the behaviour of TDN was found to be conservative. However, the individual DIN species and DON did not behave conservatively. Nitrate, nitrite and dissolved organic nitrogen increased while ammonium decreased (Figs 3a and b).

DON concentration increase very fast in the estuary, when the oxygen concentration increases from 0 to 1 mg dm^{-3} . Maximum DON concentrations are reached at $2 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$, whereas the decrease in DON (especially in August 1987) cannot be explained simply by dilution with sea water.

The ratio of DOC to DON (by weight) is given for 3 locations in the Scheldt estuary in table 2. Highest values (14-29) were always found at Hoboken. A gradual decrease in the C:N ratio, from 17 at Hoboken to 8 at Vlissingen was found in January 1989. During the other 3 cruises, lowest C:N values were found in the area with maximum concentration of DON.

1.4. Discussion

The conservative behaviour of DOC in the Scheldt estuary (Table 1) is in agreement with observations in other estuaries (e.g. Beaulieu estuary (Moore *et al.*, 1979); Ems-Dollart estuary, (Laane, 1980); Severn estuary (Mantoura & Woodward, 1983); Delaware estuary Sharp *et al.*, 1984). The conservative behaviour of DOC in the low salinity range in the Scheldt estuary is remarkable. This area has a relatively low concentration of oxygen or is anoxic (Fig.2). This means that the low concentration of oxygen is caused by the decomposition of riverine particulate organic carbon (POC) and nitrification and not by the decomposition of DOC.

Deviations from linearity are found during individual cruises (Fig.2), especially at low salinity. For example, the three DOC concentrations higher than 8 mgC dm^{-3} belong to the same cruise in March 1987. The pattern found resembles the model of Loder & Reichard (1981). These authors showed that the deviations in the low salinity range are caused by temporal variations in the river concentration. In the Scheldt estuary, the variability of the riverine DOC concentration has a period much shorter than the water residence time in the estuary, resulting in a straight mixing plot (Fig.2).

The increase in DOC at high salinity, from $0.8 \text{ mg C} \cdot \text{dm}^{-3}$ in winter to $2.4 \text{ mg C} \cdot \text{dm}^{-3}$ in summer, is probably a result of autolysis and degradation of phytoplankton (Duursma, 1963; Laane, 1982; Cadée, 1982).

The conservative behaviour of TDN in the estuary (Figs 3a and b) means that most of the denitrification had already taken place in the river Scheldt. Nitrification is found in the upper part of the estuary: ammonium is converted into nitrate and some nitrite (Figs 3a and b). The decrease in the

concentration of DON in August 1987 (Fig. 3a) may be explained by the mineralization of DON into nitrate, because an increase in the concentration of nitrate is found (Fig.3a).

A sharp decrease in the concentration of ammonium is found between salinity 0 and 10 during all cruises. (e.g. Fig. 3a and b). However, only 50% of the ammonium had been converted into nitrate and nitrite in August 1987. The remaining ammonium was found as an increase in the concentration of DON. This increase in DON must be associated with an increase in DOC of about 10 mg C.dm⁻³, because organic nitrogen compounds (such as urea and amino acids which have been found in estuarine waters; Sharp, 1983) always contain carbon (calculated with a C:N ratio of 6; Duursma, 1960). This increase in DOC in the upper part of the estuary was not observed; the conservative behaviour of DOC was observed (Table 1). Two explanations are possible. Firstly, in the anoxic environment in the upper part of the estuary, the intermediate products of denitrification and nitrification, such as nitric oxide, nitrous oxide and hydroxylamine may have been formed. These compounds could be probably described, due to the analytical methods applied, as DON. Secondly, the ammonium is adsorbed onto DOM. In this way the concentration of DON increases but leaves the concentration of DOC unchanged.

Concentrations of the intermediate products have been described, but their concentrations together never reached 2 mg N.dm⁻³ (Fenchel & Blackburn, 1979; Kaplan, 1983; Nixon & Pilson, 1983). Most of these compounds are volatile and will probably escape during Kjeldahl destruction. So, the second explanation is left over.

Adsorption of ammonium on organic matter has been described in many cases, especially in soil science (Stevenson, 1982). Especially at high pH (>7), 20-35% of the nitrogen in soils is contained in ammonium which is adsorbed mainly on humic and fulvic acids (Stevenson, 1982). The determination of exchangeable and fixed ammonium in soils is done by acid hydrolysis (Stevenson, 1982). The ammonium determination in water from the Scheldt estuary is done under strong alkaline conditions (Merks, 1975). So, it is possible that the adsorbed ammonium is not detected as ammonium but as DON.

Another fact which supports the adsorption hypothesis is that the presence of dissolved humic and fulvic acids in the Scheldt estuary has been established directly by isolation of these compounds (Kramer, 1984) and indirectly by studying their fluorescence (Kramer, 1984; Laane & Kramer, 1990). The possible adsorption of ammonium on DOC is also reflected in a decrease in the C:N ratio from 14-29 in the river to 3-11 in the area with the highest concentrations of DON (Table 2).

References

- Billen, G., M. Somville, E. de Becker & P. Servais, 1985. A nitrogen budget of the Scheldt hydrographical basin. *Neth. J. Sea Res.* 19: 223-230.
- Cadeé, G.C., 1982. Tidal and seasonal variation in particulate and dissolved organic carbon in the western Wadden Sea and Marsdiep tidal inlet. *Neth. J. Sea Res.* 15: 228-249.
- Duce, R.A. & E.K. Duursma, 1977. Input for organic matter in the ocean. *Mar. Chem.* 5: 319-341.
- Degens, E.T. & V. Ittekkot, 1983. Dissolved Organic Carbon- An Overview. *Mitt. Geol-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, SCOPE-UNEP report 55: 21-38.
- Duursma, E.K., 1960. Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the sea. *J. Mar. Res.* 1: 1-148.
- Duursma, E.K., 1963. The production of dissolved organic matter in the sea, as related to the primary gross production of organic matter. *Neth. J. Sea Res.* 2: 85-94.
- Eisma, D., G.C. Cadée & R.W.P.M. Laane, 1982. Preliminary results of Aurelia- and Navicula cruises in the Rhine and Ems estuaries, January-February 1982. *Mitt. Geol-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, SCOPE-UNEP report 52: 633-655.
- Eisma, D., J. Boon, R. Groenewegen, V. Ittekkot, J. Kalf & W.G. Mook, 1983. Observations on Macro-aggregates, Particle Size and Organic Composition of Suspended Matter in the Ems Estuary. *Mitt. Geol-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, SCOPE-UNEP report 55: 295-314.
- Fenchel, T. & T.H. Blackburn, 1979. *Bacteria and Mineral Cycling*. Academic Press, NY.
- Kaplan, W.A., 1983. Nitrification. In: E.J. Carpenter & D.G. Capone. *Nitrogen in the marine environment*, Academic Press, New York: 139-190.
- Kramer, C.J.M., 1984. On the copper complexation capacity in the marine environment. Thesis, University of Groningen 133pp.
- Laane, R.W.P.M., 1980. Conservative behaviour of dissolved organic carbon in the Ems-Dollart estuary and the western Wadden Sea. *Neth. J. Sea Res.* 14: 192-199.
- Laane, R.W.P.M., 1982. Sources of dissolved organic carbon: the rivers and phytoplankton. *Neth. J. Sea Res.* 15: 331-339.
- Laane, R.W.P.M. & V. Ittekkot, 1983. Behaviour of dissolved organic waste in a part of the Ems-Dollard estuary: the Dollard. *Mitt. Geol.-Paläont. Inst.*, SCOPE/UNEP Sonderband Heft 55: 343-352.
- Laane, R.W.P.M. & C.J.M. Kramer, 1990. Kalle revisited: Natural fluorescence

in the North Sea, German Bight and its major estuaries. *Neth. J. Sea Res.* to be published.

Loder, T.C. & R.P. Reichard, 1981. The dynamics of conservative mixing in estuaries. *Estuaries* 4: 64-69.

Mantoura, R.F.C. & E.M.S. Woodward, 1983. Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn estuary: chemical and geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 1293-1309.

Merks, A.G.A., 1975. Determination of ammonia in sea water with an ion selective electrode. *Neth. J. Sea Res.* 9: 371-375.

Mopper, K. & E.T. Degens, 1979. Organic carbon in the ocean: nature and cycling. In: B. Bolin, E.T. Degens, S. Kempe & P. Ketner. *The global carbon cycle*. Score 13, Wiley, New York, 293-316.

Moore, R.M., J.D. Burton, P.J. LeB. Williams & M.L. Young, 1979. The behaviour of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 919-926.

Nixon, S.W. & N.E.Q. Pilson, 1983. Nitrogen in the estuarine and coastal marine ecosystems. In: E.J. Carpenter & D.G. Capone. *Nitrogen in the marine environment*, Academic Press, New York: 565-648.

Schreurs, W., 1978. An automatic colorimetric method for the determination of dissolved organic carbon in seawater by U.V. destruction. *Hydrobiological Bulletin* 12: 137-142.

Sharp, J.H., 1983. The distribution of inorganic nitrogen and dissolved and particulate organic nitrogen in the sea. In: E.J. Carpenter & D.C. Capone. *Nitrogen in the Marine Environment*, Academic Press, New York: 1-35.

Sharp, J.H., J.R. Pennock, T.M. Church, J.M. Tramontano & L.A. Cifuentes, 1984. The estuarine interaction of nutrients, organics and metals: a case study in the Delaware estuary. In: V.S. Kennedy. *The estuary as a filter*, Academic Press, Orlando: 241-258.

Sholkovitz, E.R., 1976. Flocculation of dissolved and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40: 831-845.

Stevenson, F.J., 1982. *Humus Chemistry*. Wiley & Sons, NY.

Strickland, J.D.H. & T.R. Parsons, 1972. *A practical manual of seawater analysis*. 2nd. ed. Tech. Bull. 167, Res. Board Can., Ottawa.

Van Es, F.B. & R.W.P.M. Laane, 1982. Utility of organic matter in the Ems-Dollart estuary. *Neth. J. Sea Res.* 16: 300-317.

Wollast, R., 1982. Behaviour of organic carbon, nitrogen and phosphorus in the Scheldt estuary. *Thalass. Jugosl.* 18: 11-34.

Tables and Figures

TABLE 1: Regression equations for the relation between dissolved organic carbon (DOC, mg C.dm⁻³) and salinity (S) in the Scheldt estuary for all cruises. (DOC = b(S) + a).

Average for all cruises: DOC=-0.16S + (6.59 ± 0.52) (r²=0.88, n=156)

date	- b ± s.d.	a ± s.d.	r ²	n
11-13/02/86	0.16 0.01	6.69 0.49	0.94	10
11-13/03/86	0.24 0.02	8.24 0.55	0.95	10
15-17/04/86	0.18 0.01	7.08 0.16	0.99	11
13-15/05/86	0.16 0.00	7.03 0.12	0.99	9
10-12/06/86	0.16 0.01	6.88 0.25	0.99	10
17-18/02/87	0.21 0.01	7.35 0.18	0.99	12
07-08/07/87	0.15 0.00	6.67 0.14	0.99	11
25-26/08/87	0.13 0.01	5.99 0.19	0.98	12
14-15/10/87	0.15 0.01	6.00 0.28	0.96	12
15-16/12/87	0.17 0.00	6.61 0.08	0.99	12
17-18/02/88	0.14 0.00	6.14 0.09	0.99	12
13-14/04/88	0.14 0.01	6.04 0.19	0.97	12
15-16/06/88	0.11 0.01	5.72 0.22	0.96	12
23-24/01/89	0.15 0.01	6.22 0.29	0.96	11

TABLE 2: Ratio between dissolved organic carbon and dissolved organic nitrogen (DON) (by weight) in the Scheldt estuary at Hoboken, at the DON maximum and at Vlissingen during 4 different cruises.

cruise	Hoboken	DON-max	Vlissingen
July 1987	14	5	6
August 1987	29	3	13
October 1987	23	4	10
January 1989	17	11	8

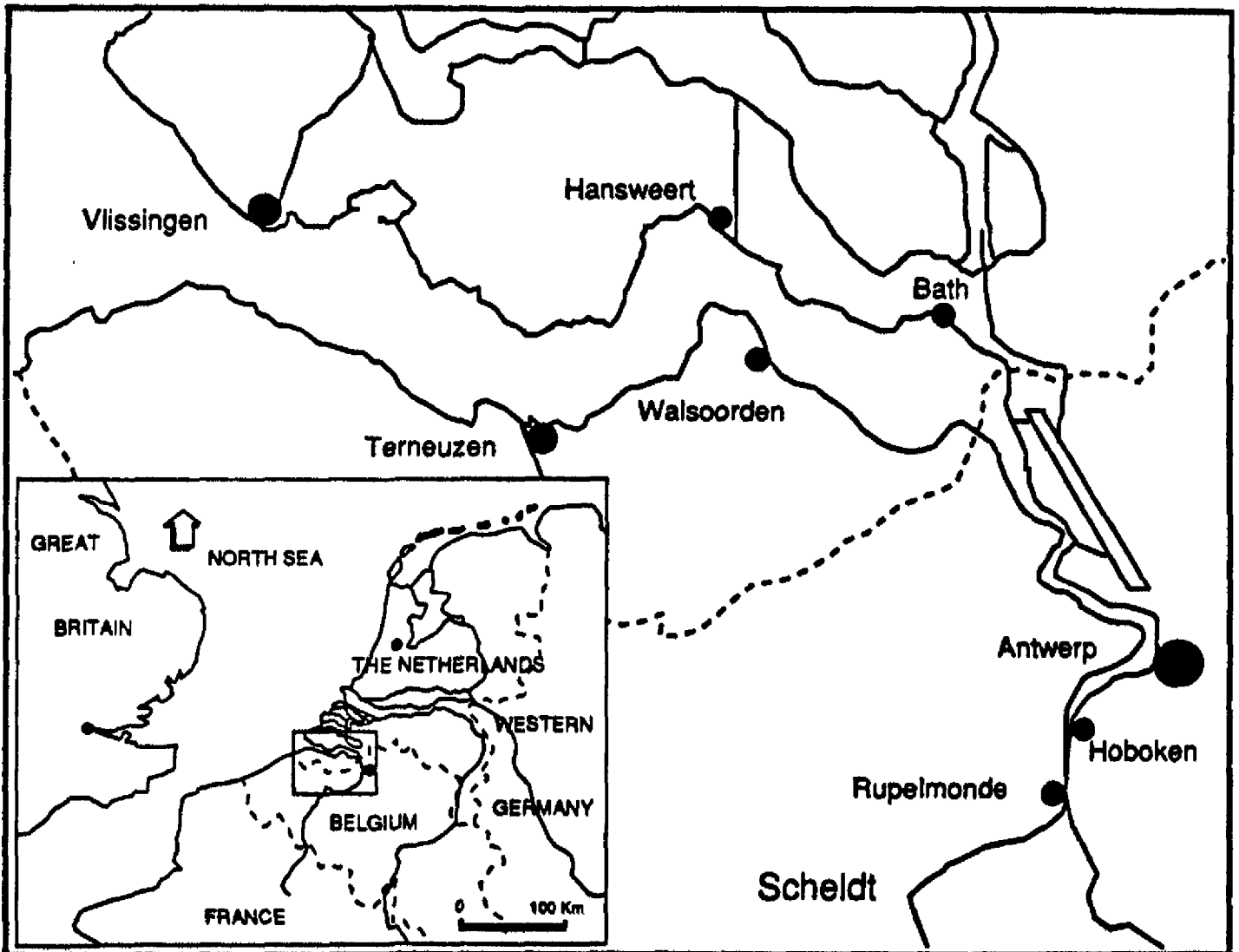


Figure 1: The Scheldt estuary.

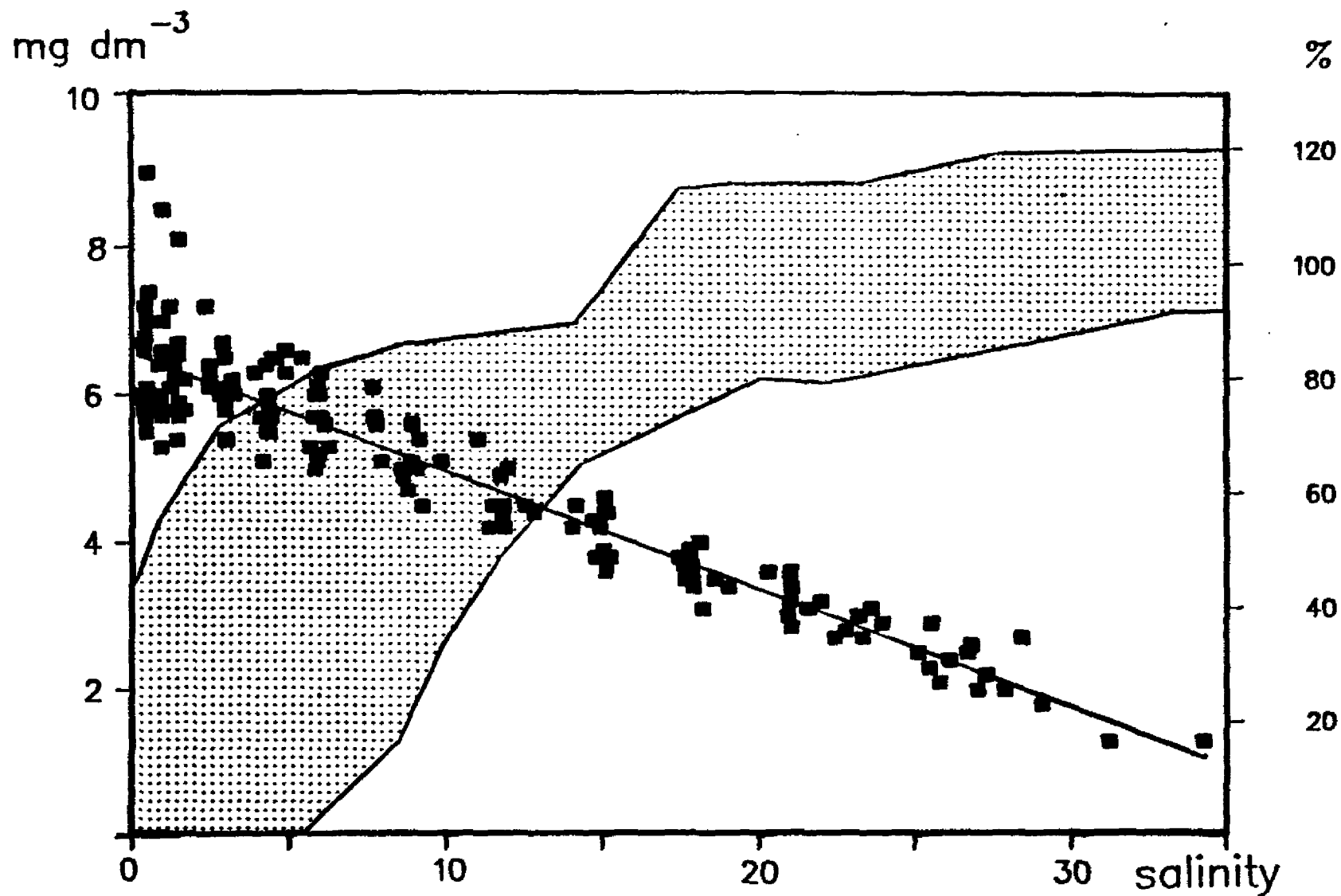


Figure 2: Relation between the concentration of dissolved organic carbon (DOC, mg C.dm⁻³) and salinity (S) for all cruises in the Scheldt estuary in 1987-1989: $DOC = 0.16(S) + (6.59 \pm 0.52)$, $r^2 = 0.88$, $n = 156$. The shaded area represents the ranges of dissolved oxygen concentration (% saturation) encountered during the sampling period.

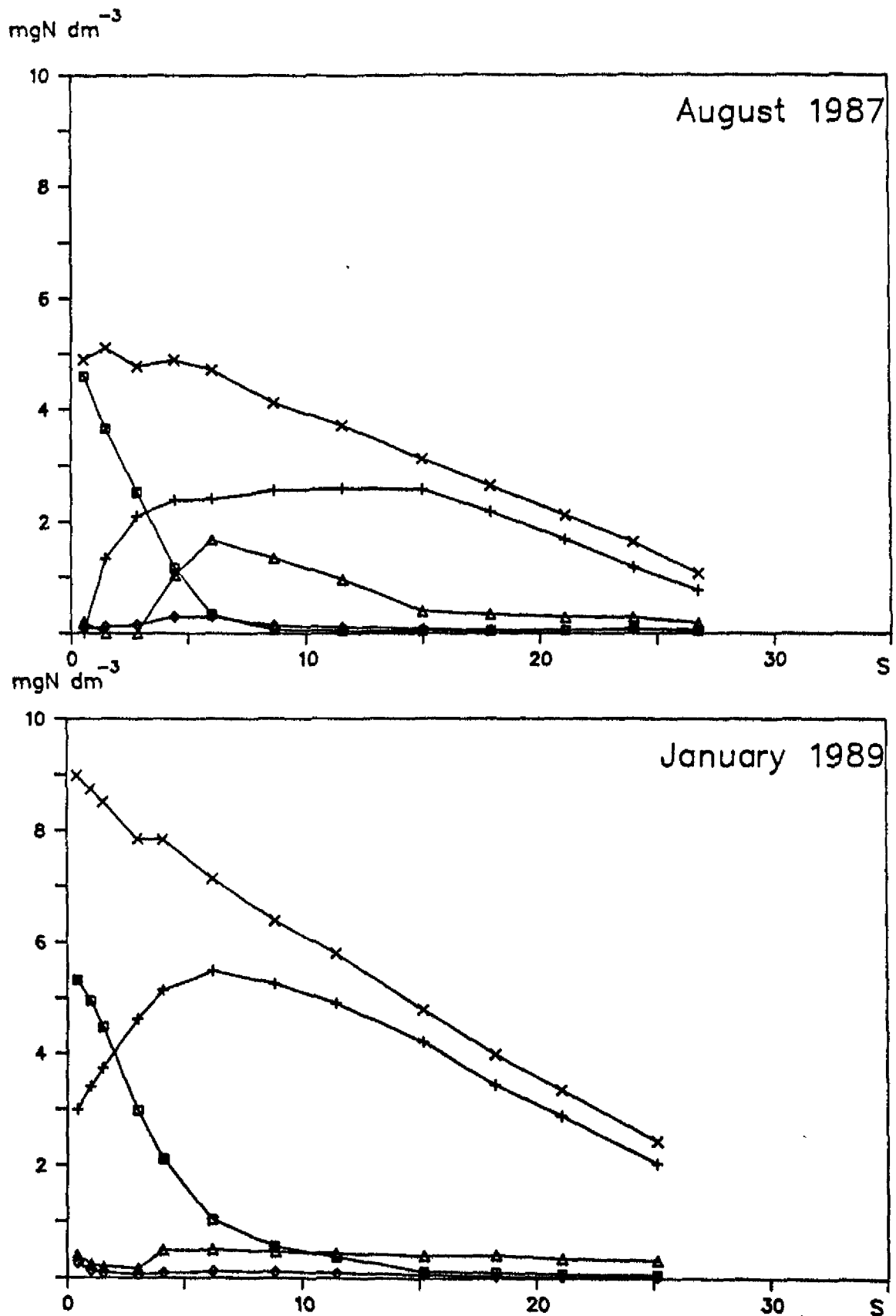


Figure 3: The concentrations of dissolved nitrogen species (mg N.dm⁻³) as a function of the salinity in the Scheldt estuary in August 1987(a) and in January 1989(b).

(x = total dissolved nitrogen, + = nitrate, Δ = nitrite, ▲ = organic nitrogen and □ = ammonium)

Bijlage: Analyseresultaten DOC en DON voor 14 monstertochten tussen februari 1986 (II-86) en januari 1989 (I-89). Tevens is de saliniteit vermeld.

FILE: DOC.WK1

DOC EN DON CONCENTRATIES IN MG/L

II-86		III-86		IV-86		V-86		VI-86	
sal	doc	sal	doc	sal	doc	sal	doc	sal	doc
0.59	5.9	0.58	9.0	0.48	7.2	0.55	7.0	0.48	6.8
1.28	6.1	1.07	8.5	1.03	7.0	1.51	6.7	1.73	6.2
2.51	6.1	1.56	8.1	1.40	6.5	3.00	6.5	3.25	6.2
2.55	6.2	2.41	7.2	2.54	6.4	4.64	6.5	5.47	6.5
4.96	6.6	4.54	6.5	3.97	6.3	6.01	6.0	7.85	5.6
7.74	6.1	5.98	6.1	4.96	6.3	9.21	5.4	12.03	5.0
15.14	4.6	11.08	5.4	5.90	6.0	15.15	4.4	18.19	4.0
20.34	3.6	19.08	3.4	7.78	5.7	21.03	3.6	23.22	3.0
26.15	2.4	21.62	3.1	14.23	4.5	25.58	2.9	27.31	2.2
31.26	1.3	27.07	2.0	21.03	3.2			34.30	1.3
				25.50	2.3				

II-87		VII-87			VIII-87			X-87		
sal	doc	sal	doc	don	sal	doc	don	sal	doc	don
0.59	7.4	0.98	6.6	0.49	0.55	5.8	0.20	0.42	6.7	0.29
1.04	7.0	1.51	6.5	0.55	1.48	5.4		1.01	5.7	0.15
1.26	7.2	2.99	6.1	0.66	2.83	6.0		1.50	5.8	0.04
2.94	6.7	4.33	6.0	0.64	4.43	5.5	1.04	3.02	5.4	0.05
4.34	6.4	6.03	5.7	0.94	6.02	5.2	1.68	4.21	5.1	0.33
6.10	6.3	8.99	5.6	1.23	8.66	5.0	1.34	5.90	5.0	1.23
9.90	5.1	11.81	4.9	0.60	11.57	4.5	0.96	9.30	4.5	1.18
12.85	4.4	15.23	4.4	0.67	15.00	4.2	0.40	11.94	4.2	0.70
15.09	3.9	17.85	3.9	0.68	17.91	3.7	0.34	14.85	3.8	0.42
17.95	3.5	23.63	3.1	0.53	21.08	3.4	0.30	17.73	3.5	0.10
20.95	3.0	28.46	2.7	0.47	23.99	2.9	0.29	23.34	2.7	0.11
25.85	2.1				26.73	2.5	0.19	29.10	1.8	0.19

XII-87		II-88		IV-88		VI-88		I-89		
sal	doc	sal	doc	sal	doc	sal	doc	sal	doc	don
0.44	6.7	0.32	6.0	0.42	5.75	0.51	5.5	0.43	6.6	0.40
0.90	6.4	0.52	6.1	0.49	5.70	0.97	5.3	1.00		0.24
1.42	6.3	0.96	6.0	1.01	5.75	1.48	5.4	1.53	5.7	0.20
3.30	6.0	1.54	5.9	1.72	5.80	3.06	5.4	3.01	5.4	0.17
4.39	5.9	3.02	5.8	3.00	5.75	4.42	5.7	4.10	5.7	0.49
5.86	5.7	4.35	5.5	4.50	5.70	5.97	5.1	6.20	5.6	0.50
8.98	5.1	5.73	5.3	6.33	5.30	8.71	4.9	8.85	4.7	0.46
12.58	4.5	9.14	5.0	8.00	5.10	11.89	4.5	11.44	4.2	0.43
14.12	4.2	11.88	4.5	11.84	4.40	15.28	3.8	15.17	3.6	0.40
17.50	3.8	14.75	4.3	15.32	3.80	18.66	3.5	18.25	3.1	0.41
22.83	2.8	17.65	3.7	17.96	3.40	22.01	3.2	21.07	2.9	0.35
27.92	2.0	21.56	3.1	22.47	2.65	26.84	2.6	25.15	2.5	0.32

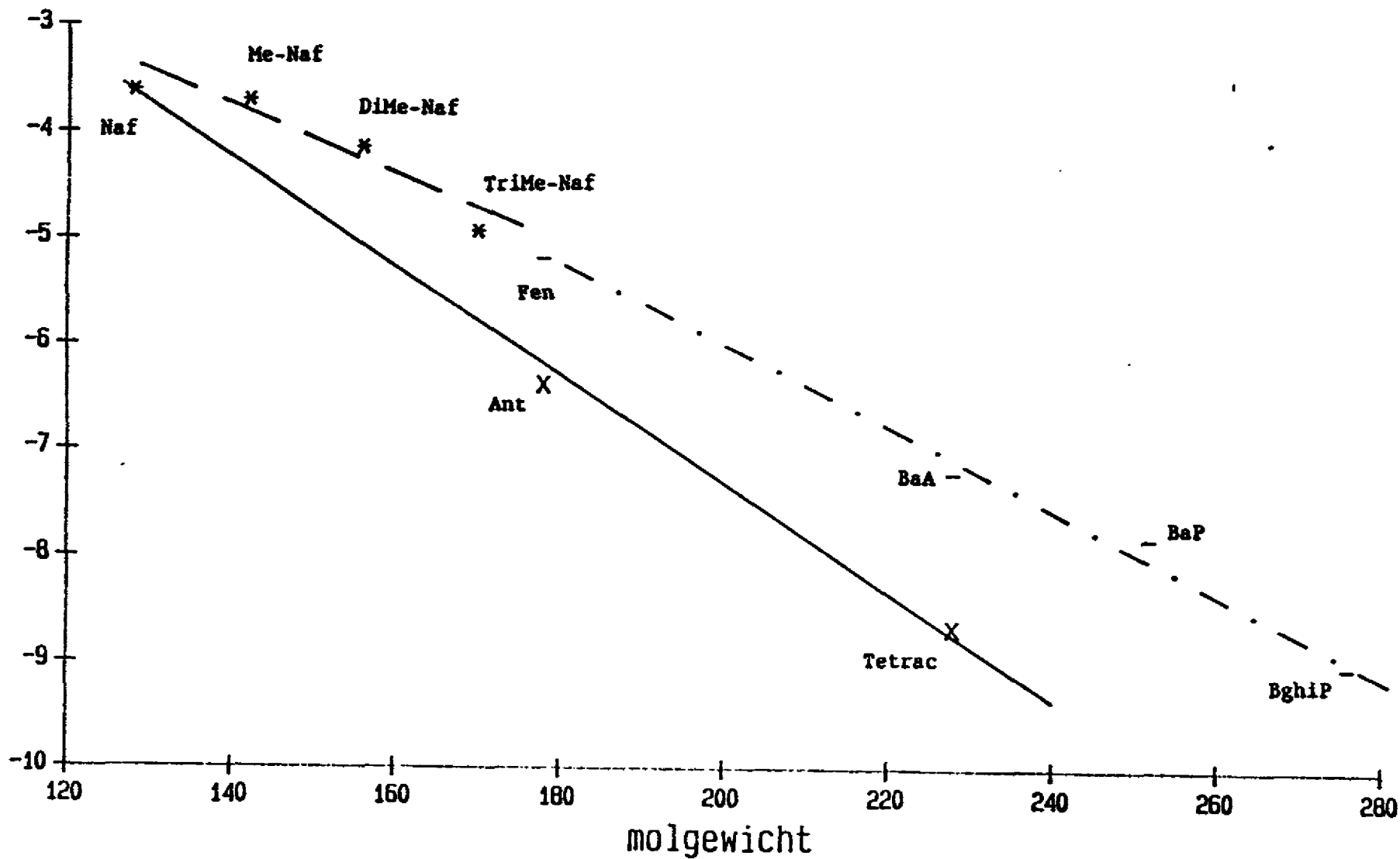
HOOFDSTUK 2

HET GEOCHEMISCH GEDRAG VAN PAKs IN HET AQUATISCH MILIEU

R van Zoest

INHOUDSOPGAVE

2.1. Wateroplosbaarheid en octanol-water verdelingscoëfficiënt	25
2.2. Binding aan opgelost organisch materiaal (DOM)	31
2.3. Binding aan partikulair organisch materiaal (POM)	33
2.4. Verdamping	41
2.5. Fotochemische omzetting	45
2.6. Microbiële omzetting	47
2.7. PAKs en sedimentatie	51
2.8. Het gedrag van PAKs in estuaria	55
2.9. Algemene discussie en conclusies	58
Lijst met gebruikte afkortingen	60
Literatuur	62
Bijlage: Overzicht fysisch-chemische eigenschappen PAKs	66



Figuur 1: De relatie tussen het molgewicht en de wateroplosbaarheid voor enkele PAKs. Data uit bijlage 1.

HET GEOCHEMISCH GEDRAG VAN PAKs IN HET AQUATISCH MILIEU.

Vele fysische, chemische en biologische processen beïnvloeden de verdeling van organische microverontreinigingen (OMIVE) over de diverse compartimenten in het aquatisch milieu (opgelost, particulier en organisme). De verdeling over de compartimenten is afhankelijk van de eigenschappen van de stof en de chemische samenstelling van het compartiment.

De processen die voor PAKs van belang zijn en in dit hoofdstuk aan de orde komen, zijn: sorptie, verdamping, fotochemische omzetting, biodegradatie en sedimentatie. Kwalitatieve en kwantitatieve kennis van deze processen is noodzakelijk om "paden en lotgevallen" van organische microverontreinigingen in het aquatisch milieu te kunnen begrijpen en te voorspellen met behulp van modellen.

Alvorens nader in te gaan op de invloed van de verschillende processen op het geochemisch gedrag van de PAKs, zullen enkele fysisch-chemische eigenschappen van deze groep verbindingen besproken worden.

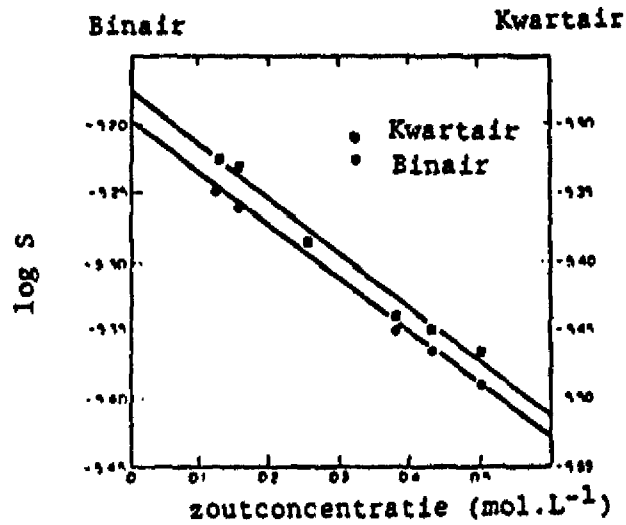
2.1. Wateroplosbaarheid en octanol-water verdelingscoëfficiënt.Wateroplosbaarheid.

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen zijn in het algemeen slecht oplosbaar in water. Deze stoffen hebben een zwakke interactie met de waterdipolen, zodat ze als het ware uit de waterfase "geduwd" worden (hydrofobiciteit, lipofiliteit). Dit heeft tot gevolg dat ze veelal geadsorbeerd aan zwevend slib en sediment voorkomen, en goed worden opgenomen door aquatische organismen.

In bijlage I worden wateroplosbaarheden (S) van verscheidene PAKs opgesomd. De wateroplosbaarheid neemt af met toenemend molekulgewicht (M) binnen een homologe reeks (zie Figuur 1).

Eganhouse & Calder (1976) hebben gevonden dat de oplosbaarheid van PAKs afhankelijk is van het moleculair volume. De oplosbaarheden van een aantal alkylnaftalenen zijn een functie van de substituent-grootte én -positie. Zij vonden eveneens dat de oplosbaarheid afneemt (met enkele tientallen procenten) bij toevoeging van een verwante koolwaterstof ("co-solute"). Zij suggereerden dat solute-solute interactie en/of vorming van solid-solutions hiervan de oorzaak vormden.

Rossi & Thomas (1981) en Eganhouse & Calder (1976) bestudeerden het effect van het zoutgehalte op de wateroplosbaarheid. De oplosbaarheid van de onderzochte PAKs neemt af met toenemend zoutgehalte (in één- en in multikomponent



Figuur 2: De wateroplosbaarheid van fenanthreen als functie van de molaire zoutconcentratie van de oplossing, in binaire en kwartaire systemen (25°C). Binair systeem: fenanthreen/water. Kwartair systeem: naftaleen/biphenyl/fenanthreen/water. Uit Eganhouse & Calder (1976).

systemen). De relatie tussen het zoutgehalte en de oplosbaarheid wordt beschreven met de Setchenow-vergelijking (geldig tot zoutconcentraties van cirka 1-2 M):

$$\log (S_1^0/S_1) = K_s \cdot C_s \quad (1)$$

Hierin zijn S_1^0 en S_1 respektievelijk de oplosbaarheden van component i in gedestilleerd water en in zoutwater; K_s is een empirische parameter (de Setchenow constante, zie Tabel 1) en C_s is de molaire zoutconcentratie. Wanneer K_s bekend is, kan het zouteffect bij toenemende ionsterkte worden voorspeld. In Figuur 2 wordt dit zouteffect voor fenanthreen geïllustreerd.

Tabel 1: De Setchenow constante^a.

PAK	K_s (L.mol ⁻¹)
naftaleen	0.213
1-methylnaftaleen	0.235
2-ethylnaftaleen	0.247
fenanthreen	0.275
benzo(a)pyreen	0.333

^aUit: Harris et al.(1984).

Whitehouse (1985a) heeft gevonden dat de Setchenow-constante onafhankelijk is van de temperatuur (0-25°C). Hij vond een relatie van K_s met een karakteristieke stoffeigenschap: de moleculaire oppervlakte van de beschouwde componenten:

$$K_s = A \cdot \lambda_{\text{obs}} \quad (2),$$

waarin A de moleculaire oppervlakte van de koolwaterstof voorstelt (\AA^2) en λ_{obs} een constante. De waarde van deze constante werd voor vier PAKs (anthraaceen, 2-methylantraceen, 2-ethylantraceen en fenanthreen, bij verschillende temperaturen) bepaald op $1.41 \cdot 10^{-3}$ (L.mol⁻¹. \AA^{-2}).

Twee andere PAKs vertoonden een afwijkend gedrag. De wateroplosbaarheid van benzo(a)pyreen vertoonde nauwelijks afhankelijkheid van de saliniteit, terwijl hetzelfde gold voor benz(a)anthraaceen bij saliniteiten hoger dan 8‰. Een sluitende verklaring kon niet worden gegeven.

Whitehouse (1985b) heeft de invloed van opgelost organisch materiaal (DOM) op de wateroplosbaarheid van zes PAKs (zie boven) onderzocht. De oplosbaarheid werd groter in de aanwezigheid van DOM. De PAK-DOM interactie was sterker bij PAKs met een relatief lage oplosbaarheid en bij organisch materiaal van ter-

restrische oorsprong. Uit ultrafiltratieexperimenten bleek dat de PAK-DOM interactie voornamelijk plaatsvond met DOM met een hoog molekulgewicht ($M > 500$).

Octanol-water verdelingscoëfficiënt.

De definitie van de octanol-water verdelingscoëfficiënt (K_{OW}) luidt: de ratio van de evenwichtsconcentratie c van de opgeloste stof in een twee-fasen systeem met twee niet-mengbare fasen: n-octanol en water.

$$K_{OW} = c_{\text{Octanol}} / c_{\text{water}} \quad (3)$$

K_{OW} is druk- en temperatuurafhankelijk en wordt gewoonlijk als een logaritme weergegeven.

In bijlage I worden K_{OW} waarden uit de literatuur vermeld. $\log K_{OW}$ neemt lineair af als functie van de molekuulstructuur binnen een homologe reeks. De (additieve) logaritme van een functionele groep of molekuulfragment (π_x) kan berekend worden:

$$\pi_x = \log K_x - \log K_H \quad (4),$$

waarin K_x en K_H respectievelijk de verdelingscoëfficiënten van het derivaat en van het ongesubstitueerde molekuul voorstellen. Nys & Rekker (1974) hebben met behulp van statistische methoden π_x waarden afgeleid voor PAKs (Tabel 2).

Tabel 2: π_x waarden van enkele molekuulfragmenten voor aromatische koolwaterstoffen.

molekuulfragment	π_x
--H	0.193
--CH ₃	0.702
--CH ₂	0.527
--CH	0.236
>>CH	0.344
>>C--	0.158
>>CH==	0.297
C ₆ H ₅ (benzyl)	1.896
C ₆ H ₄ (benzyl)	1.732
C ₆ H ₃ (benzyl)	1.477
C ₁₀ H ₇ (naphthalenyl)	3.17

^a Uit Dzombak & Luthy (1984), naar Nys & Rekker (1974).

Relatie S- K_{ow} .

In het algemeen geldt dat een hogere K_{ow} samengaat met een lagere wateroplosbaarheid. In literatuur is veelvuldig getracht dit verband tot uitdrukking te brengen. Verschueren (1983) combineert vele literatuurgegevens en construeert de volgende lijn (waarin S is uitgedrukt in $mg.L^{-1}$):

$$\log K_{ow} = 4.5 - 0.75 \log S \quad (5)$$

Een grote groep stoffen (niet louter PAKs) met verschillende polariteiten, fasen (vast en vloeibaar) en oplosbaarheden wordt hierbij inbegrepen. Belangrijke afwijkingen van deze lijn worden echter geconstateerd (o.a. pentachloorfenol).

Yalkowsky & Valvani (1979) stelden voor 31 PAKs en indaan kwantitatieve structuur-aktiviteits relaties (QSAR's) op. De wateroplosbaarheid (in $mol.L^{-1}$) kon op grond van de oppervlakte van het molekuul (A) of de octanol-water verdelingscoëfficiënt in combinatie met het smeltpunt (m.p.) worden voorspeld:

$$\log S = -0.0282 A - 0.0095 \text{ m.p.} + 1.42 \quad r = -0.988 \quad (6)$$

$$\log S = -0.88 \log K_{ow} - 0.01 \text{ m.p.} - 0.012 r = -0.990$$

Chiou et al. (1982) korreleerden de $\log S - \log K_{ow}$ data en hielden daarbij rekening met een geringe oplosbaarheid van octanol in water (en andersom). Bovendien werd een correctie voor het smeltpunt van vaste stoffen uitgevoerd. Zij vonden een lijn met helling die significant afwijkt van -1, hetgeen de helling van de ideale lijn zou zijn. Wanneer de oplosbaarheid wordt uitgedrukt in $mol.L^{-1}$, kan de volgende lijn worden geconstrueerd:

$$\log K_{ow} = -0.862 \log S + 0.710 \quad (7)$$

$$n = 36 \text{ (niet louter PAKs)}$$

$$r = -0.994$$

Deze lijn omvat zes orden van grootten in S.

Miller et al. (1985) bevestigden langs een meer fundamentele, thermodynamische weg de bovenstaande bevindingen (gegevens niet louter op PAKs gebaseerd). Volgens deze auteurs moet de helling een waarde hebben tussen $-(0.79-0.86)$. Bovendien konden hoge korrelaties worden aangetoond tussen het molair volume en respectievelijk K_{ow} (positief) en S (negatief).

Bruggeman et al. (1982) merkten op dat de K_{ow} -S lijn afwijkingen gaat vertonen bij $\log K_{ow} > 7.5$, oftewel $S < 0.5 \mu g.L^{-1}$. De bepaling van de hydrofobiciteit, die nog goed kan worden gemeten met behulp van de oplosbaarheid, bereikt hier zijn limiet.

Brownawell (1986) evalueerde de konklusies van Chiou et al. (1982) en Miller et al. (1985). In de constante van vergelijking (7) zit de aktiviteit

van de component in met water verzadigde octanol (γ_o^*) verwerkt (Chiou et al., 1982):

$$\log K_{ow} = -\log S - \log V_o^* - \log \gamma_o^* + \log (\gamma_w^*/\gamma_w) \quad (8),$$

waarin γ_w^* en γ_w respectievelijk de activiteitscoëfficiënten zijn van de component in water verzadigd met octanol en in puur water. V_o^* is het molaire volume van de met water verzadigde octanol ($L \cdot mol^{-1}$). γ_o^* neemt toe met toenemende molekuulgrootte. Met behulp van de datasets van Bruggeman et al. (1982) en Miller et al. (1985) konkludeerde Brownawell (1986), dat de gemiddelde γ_o^* voor gechloreerde aromatische koolwaterstoffen en PCBs hoger is dan van niet-gechloreerde aromatische koolwaterstoffen en PAKs. Brownawell (1986) suggereerde, dat gechloreerde componenten minder goed in octanol oplossen ("to accommodate"), dat wil zeggen een kleinere interactie met octanol vertonen vergeleken met alkyl- en ongesubstitueerde PAKs. Dit heeft tot gevolg dat voorspellingen uit K_{ow} -S lijnen voorzichtig gebruikt dienen te worden (Tabel 3).

Tabel 3: Log S - log K_{ow} korrelaties uit de literatuur.

Miller et al. (1985): 30 PAKs (S alleen gemeten waarden)

$$\log K_{ow} = -0.58 \log S + 1.66 \quad r = -0.95$$

Bruggeman et al. (1982): 9 PAKs

$$\log K_{ow} = -0.65 \log S + 1.03 \quad r = -0.96$$

Karickhoff et al. (1979): 9 PAKs

$$\log K_{ow} = -0.43 \log S + 2.23 \quad r = -0.92$$

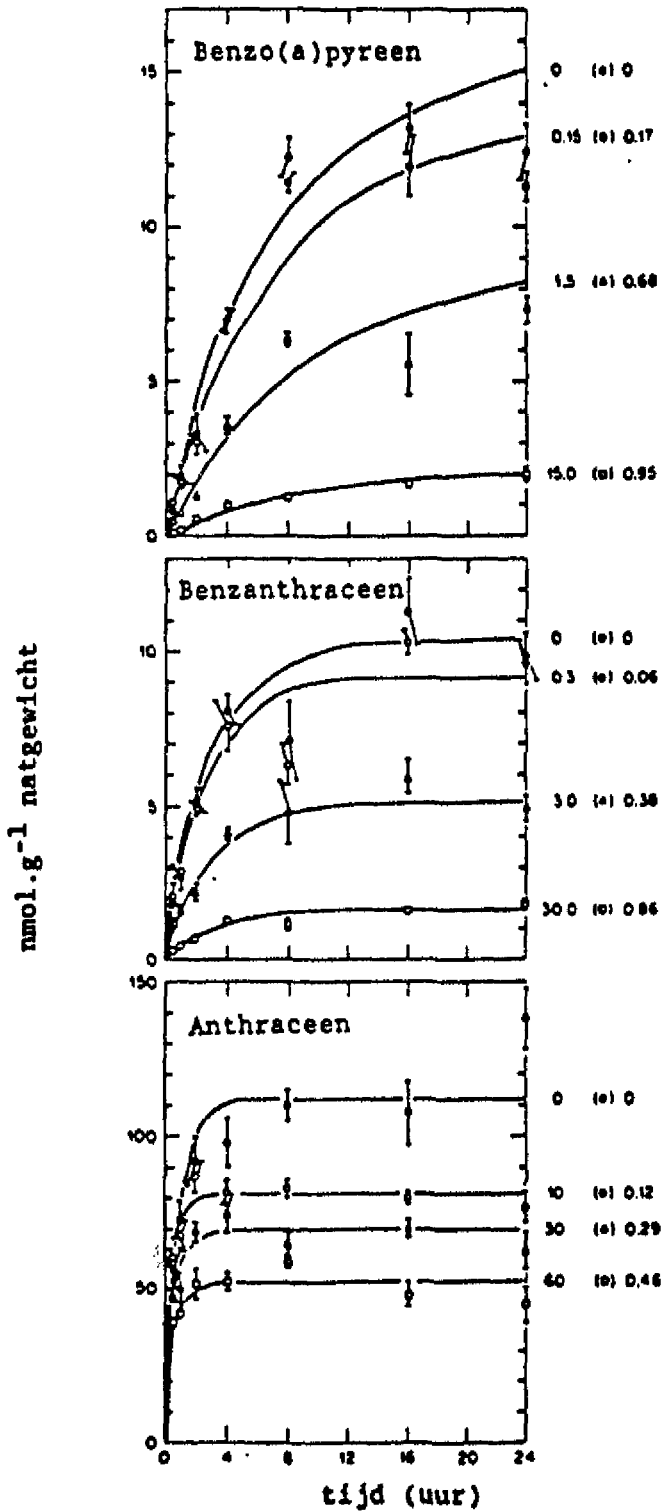
2.2. Binding aan opgelost organisch materiaal (DOM).

Zoals hiervoor reeds besproken, PAKs binden in belangrijke mate aan organisch materiaal. Waarschijnlijk leveren humus- en fulvinezuren hierbij de belangrijkste bijdrage. Carter & Suffet (1983) vonden dat de binding aan DOM toeneemt bij toenemende K_{ow} (en dus bij dalende S).

Humus- en fulvozuren van verschillende origine binden organische microverontreinigingen in verschillende mate; daarnaast heeft humus in het algemeen sterker bindende eigenschappen. Carter & Suffet (1983) construeerden associatiekurven, die geïnterpreteerd kunnen worden als adsorptieisothermen. Deze associatiekurven zijn lineair over een groot concentratie bereik en gaan door

[humus] f

(mg.L⁻¹)



Figuur 3: De opname van drie PAKs door *D. magna* bij verschillende humus concentraties. De humus concentratie [humus] en de PAK fraktie (f) gebonden aan het humus zijn aangegeven. Uit: McCarthy et al. (1985).

de oorsprong. McCarthy & Jimenez (1985) rapporteerden resultaten die dit bevestigden. Het sorptieproces bleek bovendien reversibel en snel te verlopen. Tevens vonden zij een geringe, doch significante daling van de associatieconstante bij hogere humusgehalten. Dit was volgens deze auteurs mogelijk te wijten aan analytische problemen (bijvoorbeeld lekkage van humus uit dialysezakken).

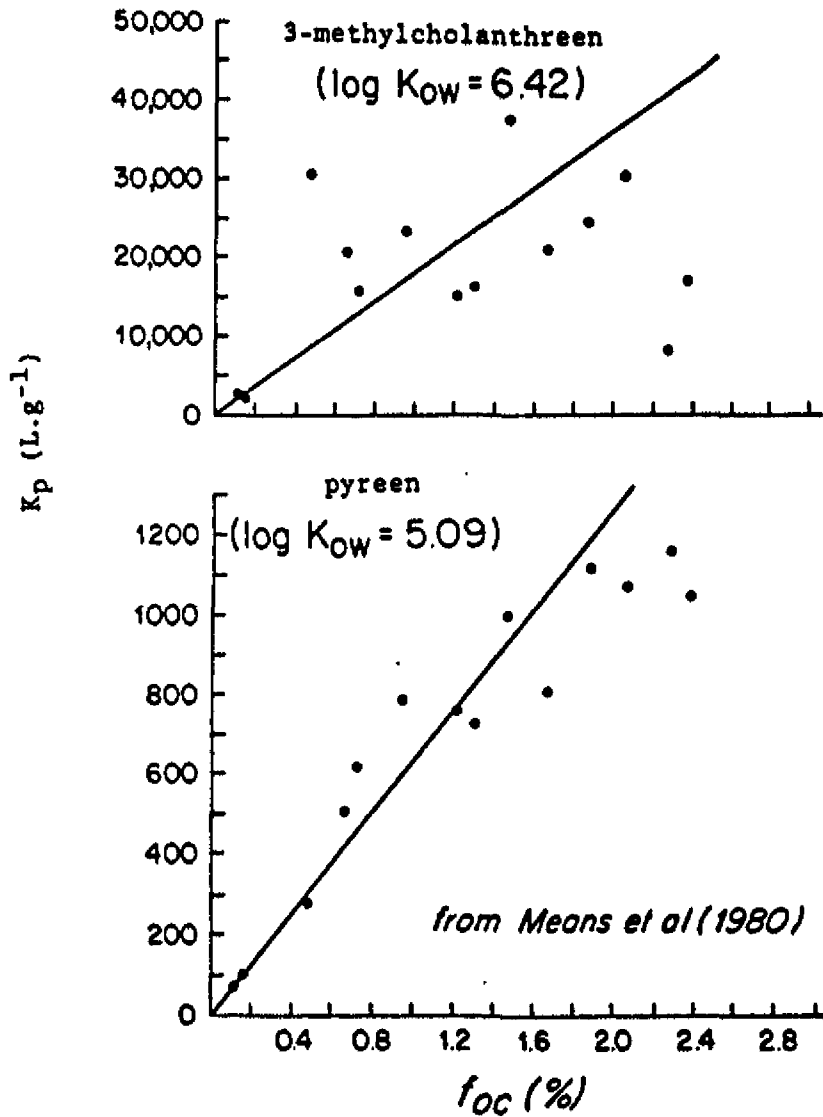
De binding van organische microverontreinigingen aan DOM is afhankelijk van de pH, de ionsterkte I en de Ca^{2+} concentratie. Bij toename van $[\text{Ca}^{2+}]$ en I en bij een lagere pH neemt de associatieconstante toe. Dit hangt samen met de veranderingen in de fysisch-chemische eigenschappen van het DOM. Bij toenemende $[\text{H}^+]$, metaalionen concentratie en ionsterkte worden de humuspolymeren groter en gaan spiraliseren, terwijl de oppervlaktelading afneemt. Hierdoor vermindert het hydrofiele karakter van het humus en kunnen hydrofobe verbindingen effectiever gebonden worden.

Carter & Suffet (1983) vatten samen welke invloed de binding van hydrofobe componenten aan opgelost organisch materiaal heeft op het lot van de stof in natuurlijke systemen: lagere hydrolysesnelheid, lagere verdampingssnelheid en hogere fotolysesnelheid. Leverage et al. (1983) vonden dat de bioaccumulatie van benzo(a)pyreen afnam na toevoeging van humuszuur, terwijl een toename werd geconstateerd voor 3-methylcholanthreen. Geen veranderde bioaccumulatie werd waargenomen bij anthraceen, 1,2:5,6-dibenzanthraceen en 7,12-dimethylbenzanthraceen. Hiervoor werd geen verklaring gegeven.

McCarthy et al. (1985) constateerden geen merkbare veranderingen in de opname van naftaleen door *Daphnia magna* bij een hogere humusconcentratie ($15-60 \text{ mg.L}^{-1}$). Dit is een gevolg van de procentueel zeer geringe binding van naftaleen aan het humuszuur (respektievelijk 1.5-5.5 %). De bioaccumulatie van andere PAKs (anthraceen, benzanthraceen, 3-methylcholanthreen en benzo(a)pyreen) daalde echter wel significant (zie Figuur 3). Hoe hoger de $\log K_{ow}$ van een PAK, hoe groter het effect van een humuszuur toevoeging op de bioaccumulatie. Tevens werd gevonden dat het PAK-DOM complex niet wordt opgenomen door het organisme, en dus niet bijdraagt aan de bioaccumulatie.

2.3. Binding aan partikulair organisch materiaal (POM).

Karickhoff et al. (1979) en Karickhoff (1981) hebben gevonden dat adsorptie van OMIVE aan POM over een groot concentratiegebied lineair verloopt. Het verband tussen de geadsorbeerde (c_p in $\mu\text{g.g}^{-1}$) en de opgeloste concentratie (c_d in $\mu\text{g.L}^{-1}$) van een hydrofobe stof kan worden weergegeven met een Freundlich isotherm (voor het geval $n = 1$):



Figuur 4: De verdelingscoëfficiënt K_p als functie van de fraktie particulier organisch koolstof. Uit: Brownawell (1986), naar Means et al. (1980).

$$c_p = K_p \cdot (c_d)^{1/n} \quad (9)$$

Hierin is K_p de verdelingscoëfficiënt ($L \cdot g^{-1}$). K_p is slechts van één sediment-karakteristiek afhankelijk: de fraktie organisch koolstof (f_{OC}), zie figuur 4, en onafhankelijk van andere sedimenteigenschappen zoals CEC en elementaire samenstelling (Means et al., 1980). Karickhoff et al. (1979) normaliseerde K_p vervolgens op de fraktie organisch koolstof:

$$K_{OC} = K_p / f_{OC} \quad (10),$$

waarin K_{OC} de genormaliseerde verdelingscoëfficiënt voorstelt ($L \cdot gC^{-1}$). De variatie in K_p , die vaak twee orden van grootte kan zijn, wordt gereduceerd tot 20-30%, wanneer $f_{OC} > 0.01$ (Karickhoff, 1981; Schwarzenbach & Westall, 1981).

In verschillende publikaties zijn K_{OC} en karakteristieke stofeigenschappen met elkaar gerelateerd. Uit deze datasets worden hier de korrelaties met K_{OW} weergegeven, die alleen op PAK zijn gebaseerd (Tabel 4). Hiermee wordt vermeden dat stoffen die wezenlijk anders in octanol worden opgenomen, de K_{OC} voorspelling van PAKs beïnvloeden (zie "relatie S- K_{OW} ").

Tabel 4: Log K_{OC} - log K_{OW} korrelaties uit de literatuur.

Karickhoff et al. (1979): 7 PAKs

$$\log K_{OC} = 1.03 \log K_{OW} - 0.35 \quad r = 0.95$$

Karickhoff (1981): 9 PAKs

$$\log K_{OC} = 1.04 \log K_{OW} - 0.55 \quad r = 0.99$$

Means et al. (1980): 4 PAKs

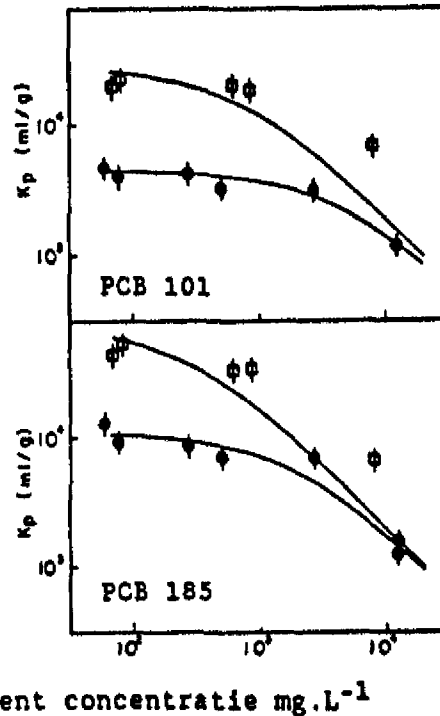
$$\log K_{OC} = 1.08 \log K_{OW} - 0.82 \quad r = 0.96$$

Means et al. (1980): n = 22 (niet bekend of alle PAKs zijn)

$$\log K_{OC} = 1.00 \log K_{OW} - 0.317 \quad r = 0.99$$

Hoge korrelaties met S zijn ook aangetoond. Toch vond Karickhoff (1981) dat de K_{OW} een hogere voorspellende waarde heeft dan de oplosbaarheid (onder andere doordat een correctie voor het smeltpunt voor vaste stoffen moet worden uitgevoerd).

Een tweetal problemen zijn in de literatuur geregistreerd, die niet op grond van het bovenstaand eenvoudig model kunnen worden verklaard. Dit betreft



sediment concentratie mg.L⁻¹

- Missouri rivier sediment ($f_{OC} = 0.7\%$)
- Lake Superior sediment ($f_{OC} = 2.5\%$)

Figuur 5: Modelvoorspellingen van K_p als functie van de zwevend stof concentratie. Aanname: 1. gewichtsfractie van de niet-sedimenterende deeltjes is 5% en 2. de verdelingscoëfficiënt van de niet-sedimenterende deeltjes en water is identiek aan K_p . Uit: Gschwend & Wu (1985).

1. de schijnbare afhankelijkheid van K_p van het gehalte gesuspendeerd materiaal (O'Connors & Connolly, 1980), en 2. het niet-reversibele karakter van het adsorptieproces (DiToro & Horzempa, 1982).

Afhankelijkheid van het gesuspendeerd materiaal gehalte.

O'Connors & Connolly (1980) hebben gevonden dat K_p (of de K_{oc}) lager wordt bij toenemende concentratie van het adsorbens (in de praktijk: het zwevend slib gehalte). Een mogelijke verklaring zou kunnen zijn, dat er bij toenemend zwevend stof gehalte een aggregatie tussen de deeltjes optreedt, waardoor adsorptie plaatsen kunnen worden geblokkeerd.

In een tweetal publikaties (Gschwend & Wu, 1985; Voice & Weber, 1985) is recent geponereerd, dat dit effect mogelijk het gevolg is van de gebruikte methodieken in het laboratorium. Het is gebleken dat centrifugeren na evenwichtsinstelling in de sorptieexperimenten onvoldoende is om alle gesuspendeerde deeltjes of colloidaal materiaal ("microparticles" of "organic macromolecules", Gschwend & Wu, 1985) uit de oplossing te verwijderen. Meting van de concentratie van de hydrofobe komponent in de oplossing levert aldus te hoge waarden (en te lage K_p).

In dit geval kan een "schijnbare" verdelingscoëfficiënt (K_p') worden berekend:

$$K_p' = c_p / (c_d + c_c) \quad (11),$$

waarin c_p , c_d en c_c respectievelijk de aan het sediment geadsorbeerde, de "ware" opgeloste, en de colloidaal geadsorbeerde concentraties voorstellen. Gschwend & Wu (1985) kwamen tot de volgende uitdrukking (waarin normalisatie op organisch koolstof is toegepast: K_{oc}') om K_{oc} uit drukken in K_{oc}' :

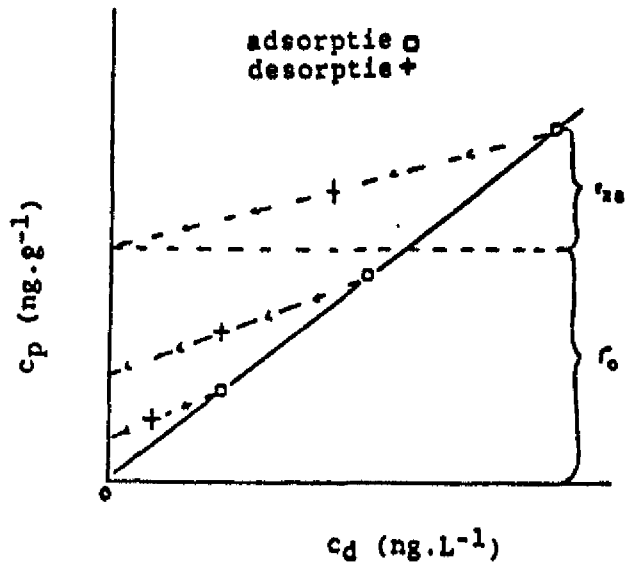
$$K_{oc} = K_{oc}' (1 + K_{oc,c} \cdot \text{DOC}) \quad (12)$$

Hierin is $K_{oc,c}$ de op organisch koolstof genormaliseerde verdelingscoëfficiënt van de colloid fraktie, terwijl werd aangenomen dat de fraktie organisch koolstof in de colloid fraktie kon worden voorgesteld door de concentratie opgelost organisch koolstof (DOC). Wanneer nu wordt verondersteld dat,

$$K_{oc,c} = K_{oc} \quad (13),$$

dan blijkt dat de waargenomen daling van K_{oc} als functie van het zwevend stof gehalte uitstekend kan worden voorspeld (Figuur 5, voor PCBs).

Het bleek dat de hoeveelheid organische colloïden ongeveer 5 % was van het totaal organisch materiaal in de experimenten van Gschwend & Wu (1985). Deze auteurs konkludeerden dat bij de bepaling van het gedrag van hydrofobe verbindingen in het aquatisch milieu, een derde fase dient te worden geïntroduceerd, bestaande uit niet-sedimenterende deeltjes en/of organische macromolekulen.



Figuur 6: Schematische weergave van het hysteresise effect. r_0 : resistent tegen desorptie, r_{xa} : reversibel. Uit: DiToro & Horzempa (1982).

Reversibiliteit van het sorptieproces.

DiToro & Horzempa (1982) en Horzempa & DiToro (1983) vonden dat een gedeelte van de geadsorbeerde hoeveelheid van de hydrofobe component resistent was voor desorptie. Bij desorptie, volgend op adsorptie, bleken adsorptie- en desorptie-isothermen niet samen te vallen (hysterese-effect, Figuur 6).

Gschwend & Wu (1985) hebben echter aangetoond, dat in de experimenten van DiToro & Horzempa (1982) de irreversibiliteit verklaard zou kunnen worden met een drie fasen model (zie "Afhankelijkheid van het gesuspendeerd materiaal gehalte"). McCarthy et al. (1986) hebben laten zien dat radiochemische onzuiverheden in de gebruikte testcomponenten ook kan leiden tot de (onjuiste) konklusie dat hysterese optreedt. In deze publikatie wordt erop gewezen dat dit analytische artefakt, de resultaten van zowel DiToro & Horzempa (1982) als van O'Connors & Connolly (1980) beïnvloedt. Het is echter mogelijk dat chemische of biochemische omzettingen van sedimentair organisch materiaal (of zelfs precipitatie van minerale fasen) desorptie moeilijker of onmogelijk maakt (Brownawell, 1986).

De resultaten van een tweetal veldstudies (beide uitgevoerd met PCBs) worden hier belicht. Duinker (1986) vond dat de K_p op de Noordzee hoger werd bij lagere gehalten gesuspendeerd materiaal. Hij schreef dit toe aan de relatief belangrijker wordende bijdrage van kleine gesuspendeerde deeltjes met een lage dichtheid. Deze deeltjes zouden een grotere oppervlakte hebben en derhalve een hogere adsorptiecapaciteit bezitten. De log K_p van deze deeltjes moet één orde van grootte hoger zijn dan de "bulk"- K_p om de waarnemingen te kunnen verklaren.

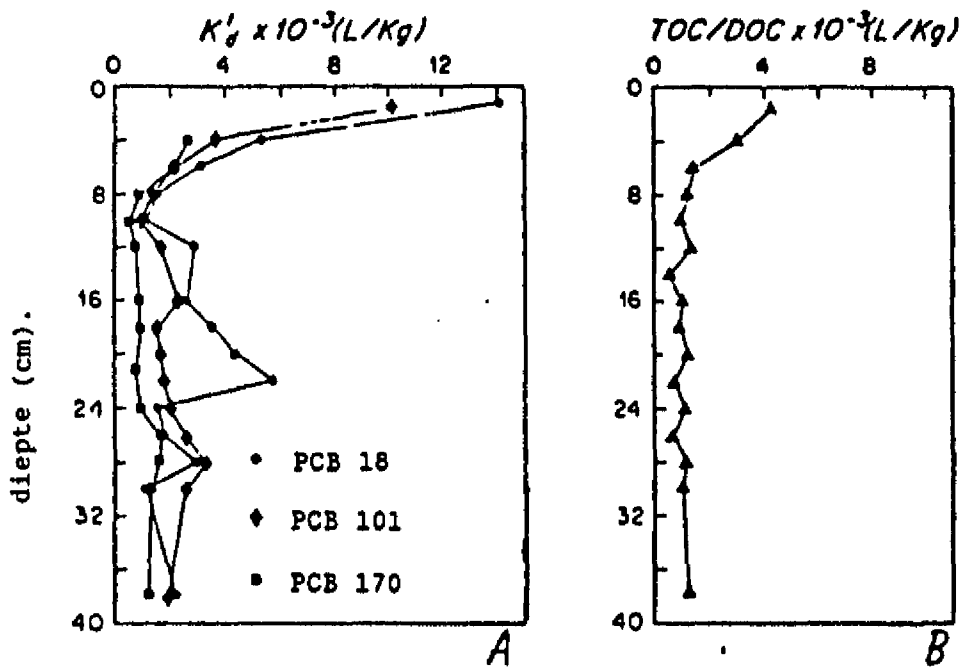
Brownawell (1986) modelleerde de PCB gehalten in een sedimentkern en in het poriënwater door een drie fasen evenwicht aan te nemen: opgelost, gebonden aan DOC en gebonden aan POC. Hierdoor kon het verloop van de (ten opzichte van het oppervlaktewater) sterk verhoogde PCB concentraties in het poriënwater goed beschreven worden. Hij stelde de volgende vergelijking op (waarbij is aangenomen dat de opgeloste PCB fraktie klein is ten opzichte van de aan colloïden geadsorbeerde fraktie):

$$K_p' = (f_{oc,s} \cdot K_{oc,s}) / (f_{oc,c} \cdot K_{oc,c}) \quad (14),$$

waarin $f_{oc,s}$ en $f_{oc,c}$ respectievelijk de fraktie organisch koolstof voorstellen in de partikulaire en colloid fase. Vervolgens werd de aanname van (13) gedaan, zodat de schijnbare verdelingscoëfficiënt beschreven wordt door:

$$K_p' = TOC/DOC \quad (15),$$

waarin TOC het totaal organisch koolstof gehalte voorstelt. Het bleek dat K_p' in de diepte van de kern goed gekorreleerd is met het TOC/DOC profiel (Figuur



Figuur 7: A. K_d profielen van 3 PCBs. B. TOC/DOC profiel. Uit: Brownawell (1986).

7).

Uit vervolgonderzoek van Brownawell (1986) bleek dat de aanname van (13) gerechtvaardigd is. K_{OC} waarden, die werden verkregen door PCB adsorptie aan mariene kolloïden, leverden geen significante verschillen op met $K_{OC,s}$ waarden uit de literatuur. Carter & Suffet (1982) vonden dat adsorptieisothermen van hydrofobe componenten aan colloïden lineair waren. McCarthy & Jimenez (1985) vonden dat PAK adsorptie aan opgelost humus binnen 5-10 minuten volledig was.

In verschillende studies is een correlatie gelegd tussen $\log K_{OC,c}$ en $\log K_{OW}$ (bijvoorbeeld McCarthy & Jimenez, 1985, voor vijf PAKs). De overeenkomst met de $\log K_{OC,s}$ - $\log K_{OW}$ data is groot, zodat het erg waarschijnlijk lijkt dat de twee adsorptiemechanismen identiek zijn aan elkaar.

Dit is een consistent beeld, wanneer bedacht wordt, dat de sorptie van hydrofobe componenten primair wordt bepaald door de zeer zwakke component-waterdipool interactie, terwijl de interacties met de organische fase zwak en niet-specifiek zijn. Enige variabiliteit echter valt niet uit te sluiten door verschillen in moleculaire oppervlakte en polariteit van het organisch materiaal.

2.4. Verdamping.

De verdamping van een stof uit water hangt af van de lucht-water verdeelingscoëfficiënt (beschreven door de constante van Henry, H, bijlage I) en van de concentratie gradiënten aan het grensvlak. Diverse milieufactoren (turbulentie, windsnelheid, oppervlaktefilms) oefenen invloed uit op de snelheid van de uitwisseling.

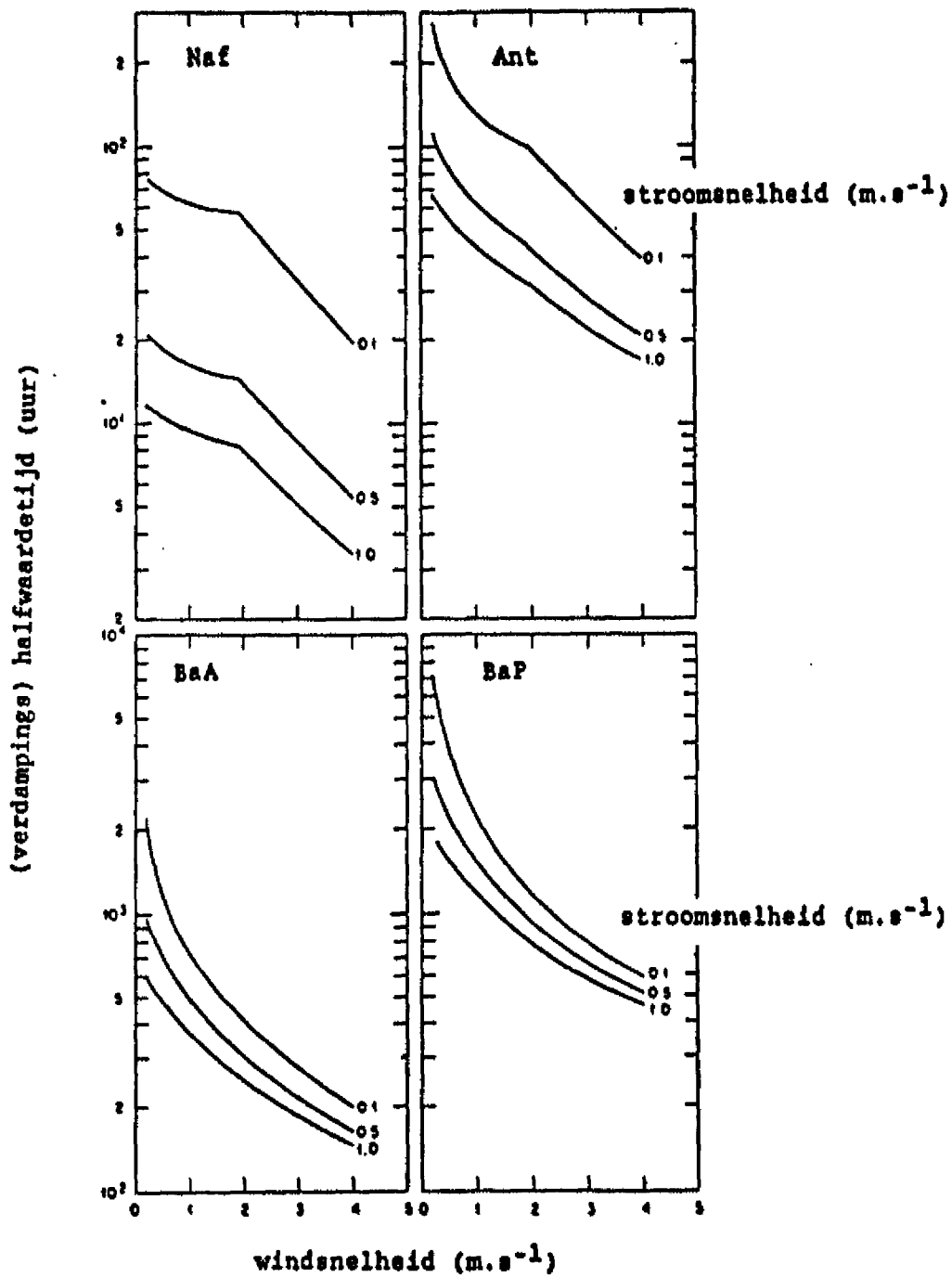
Verdamping wordt meestal beschreven met behulp van het Whitman-model (Liss, 1973; Liss & Slater, 1974; MacKay, 1978). De flux N ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{uur}^{-1}$) van een component, die het grensvlak passeert, is een functie van de concentratie in water c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), de partiële druk P (atm), Henry's constante ($\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) en de "overall"-massatransportcoëfficiënt K_L ($\text{m} \cdot \text{uur}^{-1}$). K_L wordt uitgesplitst in individuele massatransportcoëfficiënten van de twee fasen (k_1 en k_2).

$$N = K_L (c - P/H) \quad (16)$$

$$1/K_L = 1/k_1 + 1/(H \cdot k_2/R \cdot T) \quad (17)$$

De reciproke waarden van k_1 en k_2 kunnen worden beschouwd als weerstanden tegen massatransport. Hierbij is het mogelijk dat K_L gedomineerd wordt door de bijdrage van één der beide fasen, waardoor (17) vereenvoudigd kan worden.

De massatransportcoëfficiënt in de waterfase (k_1) hangt onder andere af van de windsnelheid. Dit betekent dat deze faktor van uur-tot-uur kan variëren. Er wordt voornamelijk gewerkt met experimenteel bepaalde coëfficiënten. Koppeling



Figuur 8: Voorspelde verdampingsnelheden van enkele PAKs bij 25°C bij verschillende wind- en stromingsnelheden in een 1 m diepe geul. Uit Southworth (1979).

aan fundamentele stoffeigenschappen zijn tot nu toe weinig succesvol gebleken. De massatransportcoëfficiënt in de gasfase (k_g) is in het algemeen beter bekend.

Henry's constante is een belangrijke parameter bij de bepaling van de verdamping. In de literatuur bestaan grote discrepanties tussen de metingen. MacKay (1978) suggereerde dat veel PAKs en gehalogeneerde aromatische verbindingen zich in het intermediaire gebied bevinden, waardoor zowel k_g als k_l in belangrijke mate bijdragen tot K_L .

Southworth (1979) bestudeerde de rol van verdamping in het aquatisch milieu voor een zestal PAKs. Hij bepaalde k_g (bij verschillende windsnelheden) door deze coëfficiënt voor de PAKs te koppelen aan k_{g,H_2O} , die experimenteel bepaald is. k_l werd bepaald aan de hand van re-aeratiecoëfficiënten, waarbij rekening wordt gehouden met de stroomsnelheid en de gemiddelde diepte van het water. Southworth (1979) vond bovendien dat zijn, experimenteel bepaalde, H-waarden goed correleerden met M.

Het stel vergelijkingen van Southworth (1979) ziet er als volgt:

$$k_g = 1137.5 (v_w + v_s) \cdot (M_{H_2O}/M_{PAK})^{1/2}$$

$$\text{bij } v_w < 1.9 \text{ m.s}^{-1}; k_l = 23.51 (v_s^{0.969}/R^{0.673}) \cdot (M_{O_2}/M_{PAK})^{1/2} \quad (18)$$

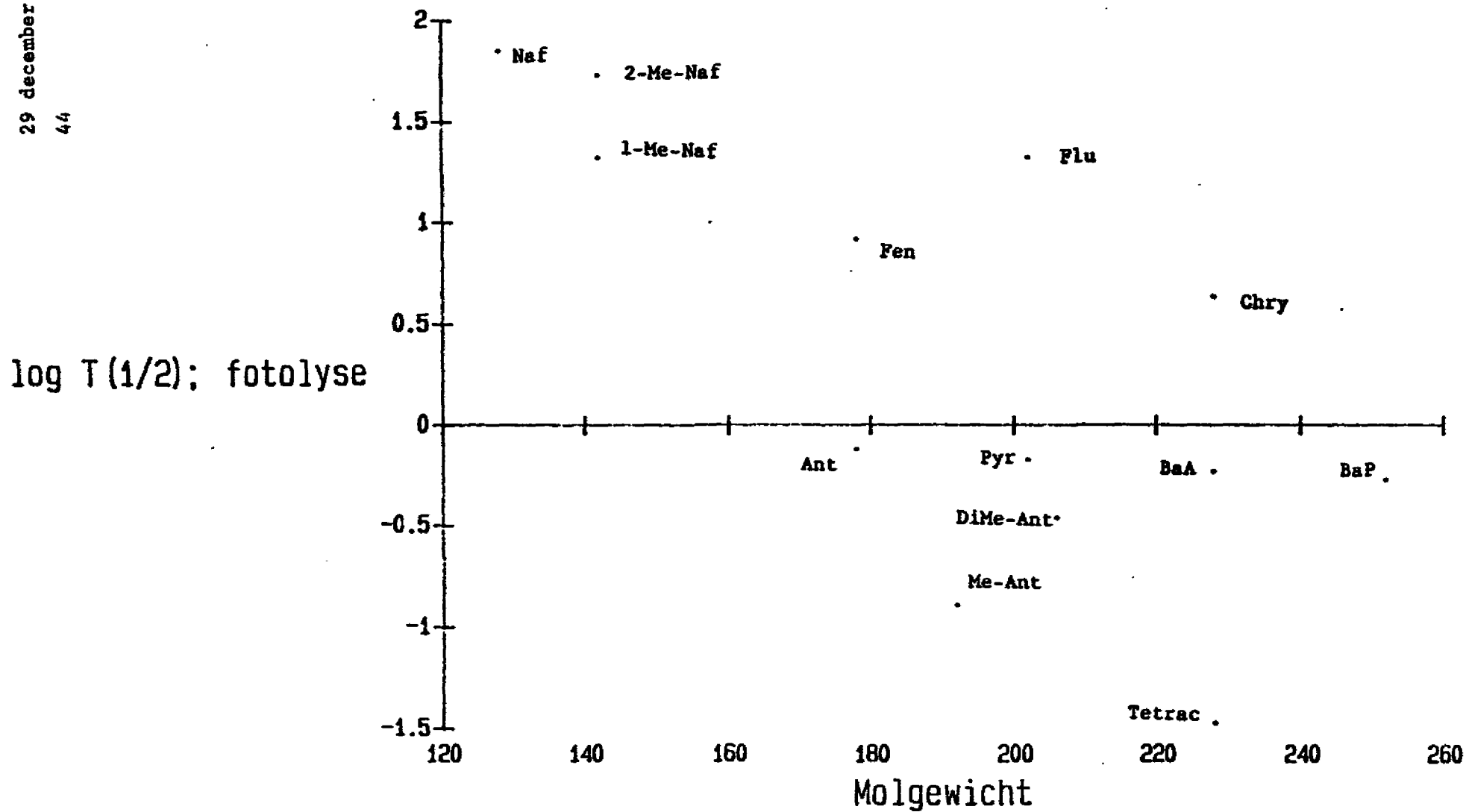
$$\text{bij } v_w > 1.9 \text{ m.s}^{-1}; k_l = 23.51 (v_s^{0.969}/R^{0.673}) \cdot (M_{O_2}/M_{PAK}) \cdot e^{(0.526v_w - 1.9)}$$

Hierin zijn k_g en k_l uitgedrukt in cm.uur^{-1} , de stroom- en windsnelheid (v_s en v_w) in m.sec^{-1} en de diepte R in m. Onder aanname van relevante waarden voor v_s , v_w en R werden de verdampingssnelheden berekend.

In Figuur 8 wordt de halfwaardetijd (de tijd, dat de concentratie van een stof is gehalveerd ten gevolge van verdamping) bij verschillende omstandigheden uitgezet. Deze halveringstijden liggen in de orde van dagen.

Het bleek dat voor naftaleen, k_l de limiterende massatransportcoëfficiënt was. Dit betekent dat de verdampingssnelheid van naftaleen sterk afhankelijk is van de stroomsnelheid en veel minder afhankelijk is van (veranderingen in) de windsnelheid. Voor benzo(a)pyreen ligt dit omgekeerd.

De resultaten van Southworth's (1979) onderzoek geven slechts een indicatie over de rol van verdamping. Een aantal factoren beïnvloeden de toepasbaarheid van de resultaten: H is T-afhankelijk, in water kan stratifikatie optreden, een oppervlaktefilm (vaak bestaande uit een met organisch materiaal verrijkt laagje) kan verdamping grotendeels verhinderen, door adsorptie aan zwevend materiaal is een gedeelte van de hydrofobe component niet beschikbaar voor verdamping, etc.



Figuur 9: De fotolyse halfwaardetijd als functie van het molgewicht voor 13 PAKs. Data van Zepp & Schlotzhauer (1979).

2.5. Fotochemische omzetting.

Onder invloed van zonlicht (voornamelijk uv.-licht met $\lambda > 300$ nm.) en zuurstof kunnen PAKs in het aquatisch milieu worden omgezet, onder andere in quinonen. De snelheid van de directe fotolyse is afhankelijk van de intensiteit van het ingestraalde zonlicht, de mate van lichtabsorptie in de waterkolom en de kwantumopbrengst van de verbinding (de verhouding van het aantal veranderde molekulen en het aantal geabsorbeerde fotonen). De kwantumopbrengst kan in principe voor relevante golflengten bepaald worden in het laboratorium. De beschikbaarheid van deze gegevens voor PAKs is niet groot.

Zepp & Schlotzhauer (1979) constateerden dat de afname van de fotolysesnelheid met toenemende diepte in de waterkolom belangrijker was voor PAKs die in het korte golflengte gebied licht absorberen dan voor PAKs die een relatief langere golflengte absorberen. Een hoger zwevend stof gehalte reduceerde de fotolysesnelheid. In Tabel 5 staan voor 13 PAKs de tijden vermeld, die nodig waren de PAK concentratie met de helft te verminderen door directe fotolyse. Deze halfwaardetijd is omgekeerd evenredig met het molekulgewicht M, zie Figuur 9.

Tabel 5: Halfwaardetijden van 13 PAKs voor directe fotolyse op 40°N^a.

PAK	T _{1/2} (uur)
naftaleen	71
2-methylnaftaleen	54
1-methylnaftaleen	22
fluorantheen	21
fenanthreen	8.4
chryseen	4.4
anthraceen	0.75
pyreen	0.68
benz(a)anthraceen	0.59
benzo(a)pyreen	0.54
9,10-dimethylantraceen	0.35
9-methylantraceen	0.13
naftaceen (tetraceen)	0.034

^aUit: Zepp & Schlotzhauer (1979).

De fotoreaktiviteit neemt in het algemeen toe met toenemende M. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de grotere overlap van het absorptie spectrum (van de hogere PAKs) met het zonlichtspectrum (Zepp & Schlotzhauer, 1979). De "gebogen" PAK molekulen fenanthreen en chryseen zijn minder reaktief dan hun lineaire isomeren.

Direkte fotolyse van opgeloste componenten bleek vele malen efficiënter te verlopen dan indirecte fotolyse. De laatstgenoemde weg gaat via aangeslagen zuurstof of aangeslagen organische molekulen (bijvoorbeeld humuszuur; gesensibiliseerde fotolyse).

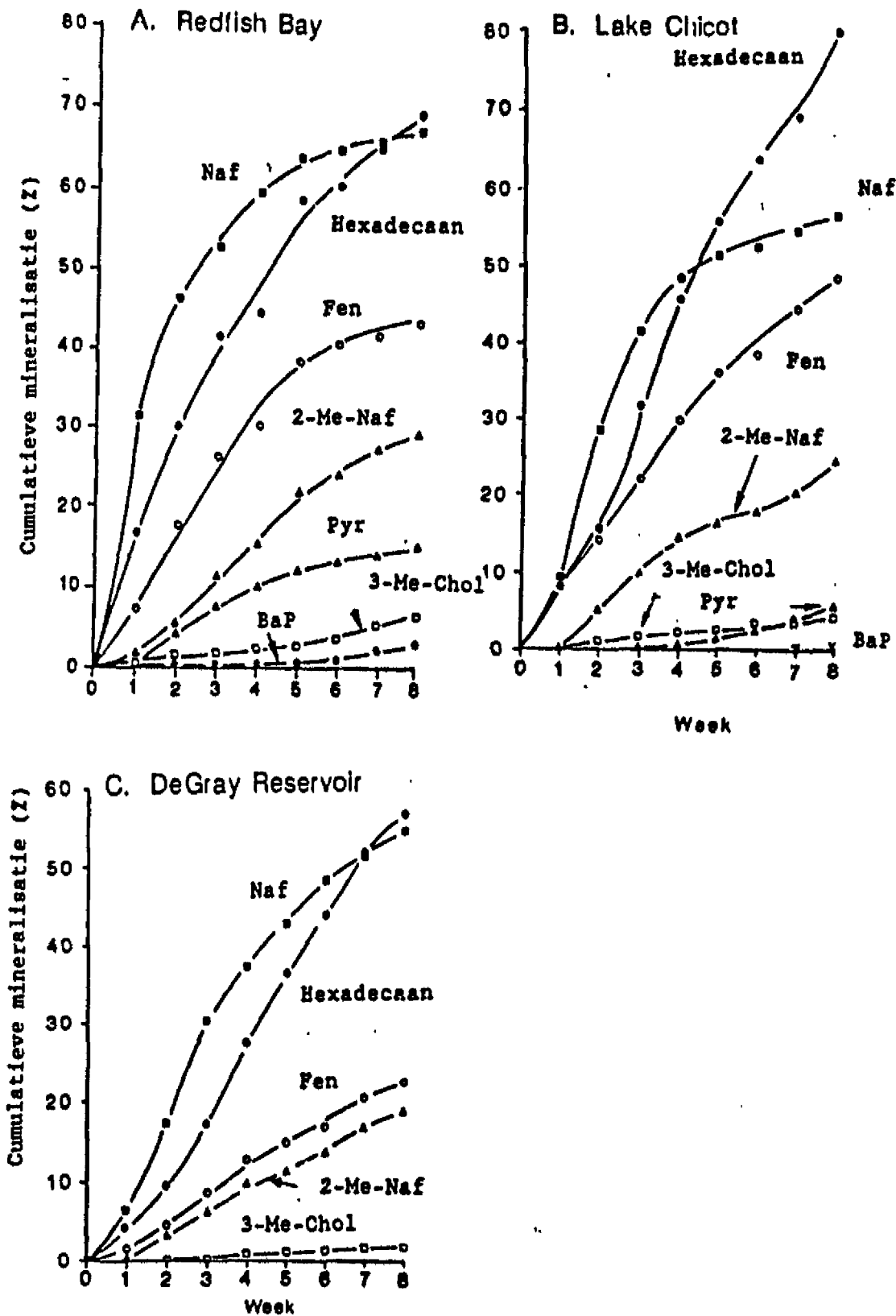
De aanwezigheid van opgelost humus- en fulvinezuren heeft twee, tegengestelde effecten. Door absorptie treedt lichtverzwakking op, hetgeen resulteert in een lagere omzettingssnelheid. Daarnaast kunnen aangeslagen atomen van het humuszuur in water de PAKs-fotolyse initiëren. Wanneer de concentratie humuszuur in water toeneemt, zal de directe fotolyse afnemen (meer lichtabsorptie). De totale fotolyse kan echter toenemen als de gesensibiliseerde fotolyse aanzienlijk toegenomen is.

2.6. Microbiële omzetting.

Vele factoren in het natuurlijk milieu beïnvloeden of bepalen de biodegradatie van organische microverontreinigingen door microorganismen (Verschueren, 1983): 1. temperatuur, 2. pH, 3. saliniteit, 4. opgelost zuurstof gehalte, 5. concentratie van de betreffende verbinding, 6. concentraties van de microorganismen, 7. beschikbaarheid van nutriënten, 8. tijd en 9. soort microorganismen. In het algemeen ontstaan er bij microbiële omzettingen (echter ook bij metabolisme van hogere organismen) meer polaire verbindingen (met een hogere wateroplosbaarheid).

Carlberg (1980) heeft enkele algemene trends aangegeven in de microbiële afbraak van een aantal groepen verbindingen. De snelheid van de afbraak neemt toe in de volgorde: n-alkanen, cyclo-alkanen, aromatische verbindingen. Hellmann (1980) vond dat fluorantheen de enige verbinding was uit de "zes van Borneff", die redelijk goed werd afgebroken in Rijn water.

Lee & Ryan (1983) en Heitkamp & Cerniglia (1987) onderzochten de microbiële afbraak van (radiogelabelde) PAKs in natuurlijke ecosystemen met behulp van meso- en microcosms. In beide onderzoeken blijken afbraaksnelheden van de PAKs sterk afhankelijk te zijn van de historie van het ecosysteem: in relatief ongecontamineerde ecosystemen is de afbraaksnelheid veel lager dan in systemen



Figuur 10: Cumulatieve mineralisatie ten gevolge van microbiële afbraak als functie van de verblijftijd in de microcosms. Uit: Heitkamp & Cerniglia (1987).

waar de microorganismen (voor de toevoeging van de PAKs) al "gewend" waren aan de aanwezigheid van koolwaterstoffen. In gebieden met een geringe olieverontreiniging treedt allereerst een "lag-phase" op.

Lee & Ryan (1983) toonden aan dat microbiële afbraak van laag-moleculaire PAKs (naftaleen, methyl-naftaleen en fenanthreen) zowel in water als in sediment plaats kan vinden. Benzo(a)pyreen, chryseen, fluoreen en anthraceen werden alleen in sediment afgebroken door microorganismen.

Tabel 6: Halfwaardetijden (in dagen) voor twee PAKs bij microbiële afbraak onder verschillende omstandigheden^a

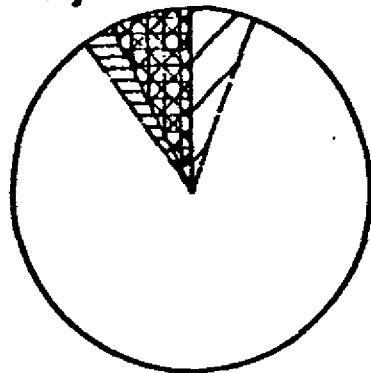
PAK	in	PAK concentratie $\mu\text{g.L}^{-1}$ in water $\mu\text{g.g}^{-1}$ in sediment	oliever- ontreiniging	tempe- ratuur (°C)	halfwaar- detijd (dagen)
2-methyl- naftaleen	water	25	-	7	530
	water	25	+	7	17
	water	25	-	23	53
	water	25	+	23	2
anthraceen	sediment	1.0	-	18	95
	sediment	2.5	-	18	99
	sediment	5.0	-	18	141
	sediment	1.0	+	18	5
	sediment	2.5	+	18	6
	sediment	5.0	+	18	7

^aUit: Lee & Ryan (1983).

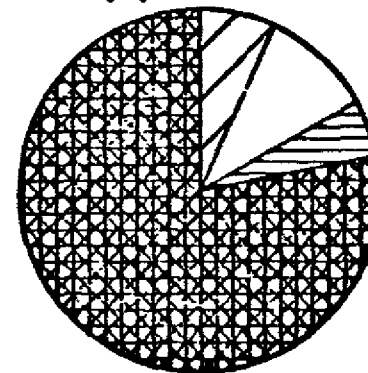
Halfwaardetijden (Tabel 6) voor de PAK afbraak waren langer bij lagere temperatuur. Halfwaardetijden waren ook langer bij hogere PAKs concentratie, terwijl de afbraaksnelheid ook toenam, echter in mindere mate. Er werd door Lee & Ryan (1983) een additioneel experiment uitgevoerd om de invloed van fotooxidatie aan te geven. Het bleek dat gedurende 18 uur slechts 0.3% van de totale hoeveelheid dimethylbenz(a)anthraceen werd omgezet, hetgeen erg weinig is vergeleken met de microbiële afbraak, en bovendien erg laag is vergeleken met de resultaten van Zepp & Schlotzhauer (1979) voor verwante stoffen.

Heitkamp & Cerniglia (1987) kwamen in hun experimenten (met PAKs concentratie: 500 ng.g^{-1}) tot de volgende volgorde van afbraaksnelheden in 3 ecosyste-

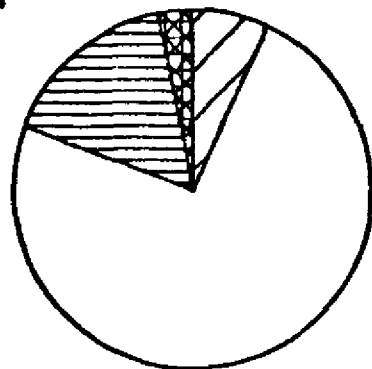
dimethylbenzanthraceen







Benz (a) anthraceen



pentachloorfenol



-  verdamping
-  foto-oxidatie
-  microbiële afbraak
-  sedimentatie

Figuur 11: Bijdrage van enkele processen in de verwijdering van benz(a)anthra-
ceen, dimethylbenzanthraceen en pentachloorfenol uit de waterkolom.
Data uit Lee et al.(1982).

men (Figuur 10, Tabel 7): naftaleen, fenanthreen, 2-methylnaftaleen, pyreen, 3-methylcholanthreen, benzo(a)pyreen. De verblijftijd van PAKs was in relatief ongecontamineerde ecosystemen 2 tot >4x langer dan in chronisch vervuilde gebieden (temperatuur en PAKs concentratie waren identiek).

Tabel 7: Halfwaardetijden (in weken) voor 6 PAKs bij microbiële afbraak in 3 ecosystemen^a

PAK	DeGray reservoir	Lake Chicot	Redfish Bay
naftaleen	4.4	3.2	2.4
2-methylnaftaleen	20	16	14
fenanthreen	18	8	4
pyreen	-	90	34
3-methylcholanthreen	>200	>100	87
benzo(a)pyreen	-	>300	>200

^aUit: Heitkamp & Cerniglia (1987). - geen mineralisatie aantoonbaar.
 Redfish Bay: hoge achtergrondwaarden van PAKs.
 Lake Chicot: verontreiniging van voornamelijk pesticiden (geen PAKs).
 DeGray reservoir: nauwelijks gecontamineerd.

2.7. PAKs en sedimentatie

Santschi et al. (1984) onderzochten in de Narragansett baai de verblijftijd van koolwaterstoffen in de waterkolom en de accumulatie in het sediment. Dit onderzoek werd met behulp van de "MERL-mesocosms" (Santschi, 1982) uitgevoerd. Ze konkluderden dat dat koolwaterstoffen (met een $K_p = 5-10 \cdot 10^4$) een verblijftijd in de waterkolom hadden van 2-14 dagen. Deze verblijftijd was seizoensafhankelijk. Er werd geschat dat 23-58% van de totale koolwaterstoffen belasting in het sediment accumuleerde. De invloed van baggeractiviteiten, bioturbatie en resuspensie zijn in het algemeen moeilijk te kwantificeren in dit soort onderzoeken.

Lee et al. (1982) gebruikten MERL-mesocosms om het onderlinge belang te vergelijken van verschillende processen op het gedrag van enkele (radio-gelabelde) stoffen: benz(a)anthraceen, 7,12-dimethylbenz(a)anthraceen en pentachloorfenol. In Figuur 11 worden de bijdragen van de verschillende processen vergeleken. Twee sterk verwante PAKs vertonen een zeer verschillend gedrag. Benz(a)anthraceen verdwijnt grotendeels naar het sediment, terwijl

7,12-dimethylbenz(a)anthraceen voornamelijk onder invloed van licht wordt omgezet.

Wakeham et al. (1982) merkten op dat het belang van verdamping veelal te laag wordt geschat bij mesocosm-experimenten ten opzichte van de natuurlijke situatie. De turbulentie van het water in de tanks is minder, zodat een stagneerbare grenslaag (dikte 400-600 μm) verdamping tegengaat. Daarnaast is het waarschijnlijk dat het na de introductie van de verontreinigende stoffen enige tijd vergt, voordat de microorganismen de verbindingen kunnen afbreken. ('lag-phase').

Pruell & Quinn (1985a) experimenteerden met drie sedimenten, met verschillende verontreinigingsgraad, uit de Narragansett baai in mesocosms. Door toevoeging van relatief schoon estuarien water werd de verblijftijd van het water nagebootst. Met behulp van een roerder werd er turbulentie veroorzaakt.

In het meest vervuilde sediment daalden in een periode van 394 dagen de concentraties van drie PAKs: naftaleen, 1- en 2-methylnaftaleen. Volgens Pruell & Quinn (1985a) was deze concentratiedaling het gevolg van desorptie naar het schone estuariene water. De halfwaardetijden bedroegen voor naftaleen en 2-methylnaftaleen respectievelijk 287 en 353 dagen. In principe zou dit proces ook voor de andere PAKs, met hogere M, moeten plaatsvinden, maar mogelijk is dat voor deze verbindingen een langzamer proces. In de minder vervuilde sedimenten traden geen statistisch significante veranderingen op.

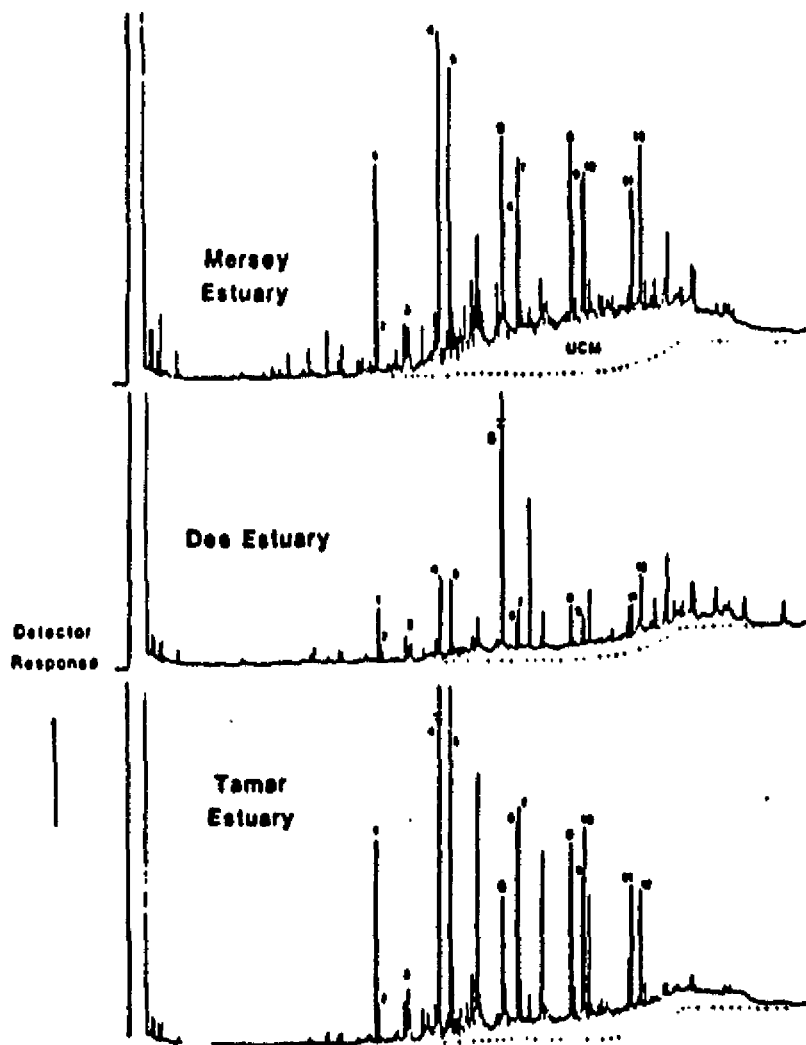
In een andere publikatie vonden Pruell & Quinn (1985b) een verband tussen de sedimentaire PAK concentratie en de longitudinale afstand x (km) in de Narragansett baai:

$$\log(\text{PAK}_{\text{totaal}}) = 0.81 - 0.042 x \quad r = -0.92 \quad (19)$$

De voornaamste bron bleek de stad Providence te zijn. De afstand van de bron, waar de concentratie gehalveerd is ('half-distance'), was voor de PAKs 7.2 km. Pruell & Quinn (1985b) vonden een vergelijkbaar verband voor totaal organisch koolstof; de 'half-distance' was hier echter 12.5 km. Hieruit leidden zij af, dat het TOC-gehalte niet de enige parameter is, die het organisch contaminant gehalte bepaald in de Narragansett baai.

Het bleek bovendien, dat de 'half-distance' voor alle PAKs ongeveer dezelfde was, en onafhankelijk was van stoffeigenschappen, zoals K_{ow} . Pruell & Quinn (1985b) meenden dat dit een gevolg is van het moeilijk beschikbaar zijn van de PAKs voor desorptie, doordat de verbindingen in een gel-achtige matrix opgesloten zijn.

Tevens werden in de Narragansett baai drie sedimentkernen onderzocht. Op grond van het concentratie- en het verdelingspatroon van PAKs en andere OMIVE (onder andere C_{10} -benzotriazol) kon de afzettingshistorie worden gerecon-



Figuur 12: Capillaire GC-FID chromatogrammen van PAK fracties van sedimenten uit 3 Engelse estuaria. Piecknummers corresponderen met: 1. Fen, 2. Ant, 3. Me-Fen en Me-Ant, 4. Flu, 5. Pyr, 6. BaA, 7. Chry/triphenyleen, 8. benzo-Flu, 9. BeP, 10. BaP, 11. IP, 12. BghiP. S - interne standaard. Uit: Readman et al. (1986).

strueerd. Verschillen in de intensiteit van bioturbatie en het dumpen van baggerslib konden op deze wijze worden geïdentificeerd.

Het patroon van de PAK concentraties in het sediment van de Narragansett baai was vrij constant (Pruell & Quinn (1985a,b). Ditzelfde is in een aantal andere gebieden ook geconstateerd: Adriatische zee (Marcomini et al.,1986), Puget Sound (Bates et al.,1987), een zijrivier van de Narragansett baai (Hites et al.,1980).

Verbrandingsprodukten van kolen en fossiele brandstoffen worden veelal aangewezen als de voornaamste bron voor PAKs in sediment (bijvoorbeeld Readman et al.,1986, zie Figuur 12: PAKs in sediment van drie Engelse estuaria). Transport van PAKs naar het aquatisch milieu kan via de atmosfeer (Golf van Maine, Larsen et al.,1986) en via rioolwater, uitkomend op oppervlaktewater, afkomstig uit voornamelijk stedelijke gebieden (Lake et al.,1979). PAKs afkomstig van verbranding van kolen en fossiele brandstoffen worden gekenmerkt door een grote bijdrage van ongesubstitueerde, niet-gealkyleerde PAKs (Lake et al.,1979; Hites et al.,1980) Wanneer er olie in het aquatisch milieu vrijkomt, wordt er in het algemeen een hogere bijdrage van gealkyleerde PAKs aangetroffen (Lake et al.,1979). Een derde bron is het vrijkomen van PAKs uit met creosootolie geïmpregneerde havenwerken (steigers, pieren, Lake et al.,1979).

2.8. Het gedrag van PAKs in estuaria.

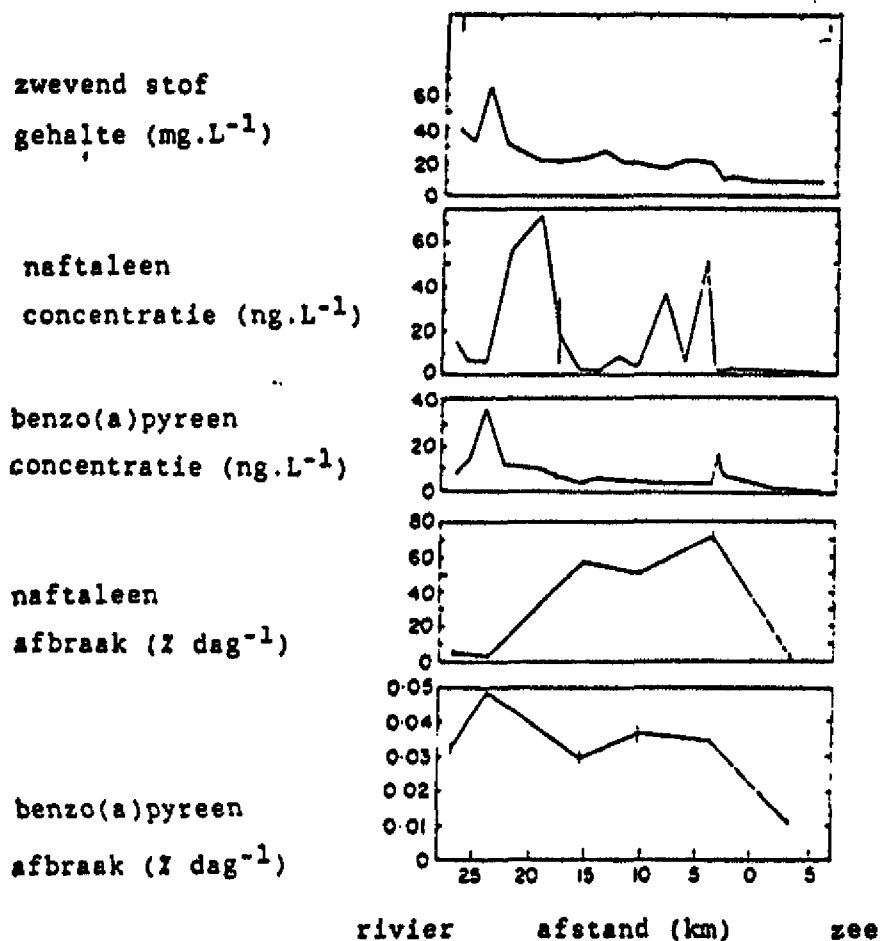
Readman et al.(1982, 1984), Herrmann & Hübner (1982) en Herrmann & Thomas (1984) hebben het gedrag van PAKs in estuaria bestudeerd. Readman et al.(1982) onderscheidden twee groepen PAKs op grond van hun gedrag in het Tamar estuarium. Groep 1 bestond uit PAKs met een laag moleculair gewicht (naftaleen, anthraceen, fenanthreen). De concentraties van deze stoffen waren niet in belangrijke mate gecorreleerd aan de saliniteit of het zwevend stof gehalte. Groep 2 stoffen (fluorantheen, pyreen, chryseen, benzo(a)anthraceen, benzo(b)-fluorantheen, benzo(k)fluorantheen, benzo(a)pyreen) waren sterk geassocieerd met het zwevend slib. Het belangrijkste proces van groep 1 stoffen was verdamping, voor groep 2 stoffen sedimentatie. De berekende log K_p waarden waren sterk gecorreleerd aan log K_{ow} :

$$\log K_p = 0.72 \log K_{ow} - 0.91$$

$$) n = 10; r = 1.0 \quad (20)$$

$$\log K_{oc} = 0.72 \log K_{ow} + 0.49$$

Er werden experimenten uitgevoerd om de microbiële afbraak in het estuarien water bij verschillende saliniteiten te bepalen. De afbraaksnelheden van naftaleen en benzo(a)pyreen varieerden respektievelijk tussen $3-72\% \text{dag}^{-1}$ en



Figuur 13: Longitudinale profielen van naftaleen en benzo(a)pyreen concentraties en microbiële afbraaksnelheden in de waterkolom (Tamar estuarium), alsmede het verloop van het zwevend stof gehalte. Uit: Readman et al. (1982).

$0.011-0.0502 \cdot \text{dag}^{-1}$ (zie Figuur 13). De afbraaksnelheid van naftaleen was onafhankelijk van de naftaleenconcentratie en het zwevend stofgehalte. Readman et al. (1982) suggereerden dat de afbraak door vrij levende bacterien plaatsvinden.

In een volgende publikatie vonden Readman et al. (1984) dat er geen overeenstemming bestond tussen in-situ metingen van $\log K_p$ en berekende waarden (volgens de vergelijkingen van Karickhoff et al., 1979). De gemeten $\log K_p$ waarden waren hoger dan verwacht, hetgeen erop duidt dat de geadsorbeerde PAKs niet beschikbaar zijn voor dynamische uitwisseling (geen evenwichtssituatie door occlusie van PAKs in zwevende deeltjes). Uit korrelgrootte analyses bleek dat de hoogste PAKs concentraties voorkwamen in de fraktie $> 100 \mu\text{m}$ en vervolgens in de fraktie $53-100 \mu\text{m}$. Dit is tegengesteld aan de bevindingen van Karickhoff et al. (1979). Readman et al. (1984) beschouwden deze groffe, aan PAKs verrijkte fraktie als "organic debris" met een lage dichtheid.

Herrmann & Hübner (1982) en Herrmann & Thomas (1984) bestudeerden het PAK gedrag in het Exe estuarium. Hierbij werden alleen PAKs uit groep 2 van Readman et al. (1982) bekeken: benzo(a)pyreen, fluorantheen, benzo(g,h,i)peryleen, indeno(1,2,3-c,d)pyreen. De PAK concentraties waren onderling erg hoog gecorreleerd. Een drietal processen bepaalde het regionale PAK patroon:

- sedimentatie,
- resuspensie en
- menging van fluviatiel en marien slib.

In tegenstelling tot Readman et al. (1984) vonden Herrmann & Hübner (1982) dat de fijnkorrelige zwevend slib fraktie hogere PAK concentraties heeft dan de grofkorrelige fraktie.

Harris (1983) en Harris et al. (1984) presenteerden de modellering van het gedrag van PAKs in het Tamar estuarium. Zij gingen er vanuit dat het longitudinale transport (in vergelijking met vertikaal en lateraal transport) het belangrijkste was. Het transport in de opgeloste fase werd weergegeven door een advektie-diffusie vergelijking met behulp van experimentele dispersiecoëfficiënten. Deze dispersiecoëfficiënten werden berekend uit de saliniteitsverdeling als functie van het debiet. De partikulaire fraktie kon geadsorbeerd zijn aan drie typen deeltjes: fluviatiel, estuarien en marien. Voor eerst- en laatstgenoemde groep werd conservatief gedrag aangenomen, terwijl voor de estuariene deeltjes een experimenteel bepaalde afhankelijkheid van het debiet werd gebruikt. Sedimentatie en resuspensie was mogelijk voor de estuariene deeltjes.

Drie processen werden gemodelleerd: verdamping, fotochemische afbraak en microbiële afbraak. Een experimentele vergelijking voor de verdamping was

gebaseerd op het werk van Southworth (1979). De fotolyse werd beschreven met behulp van Zepp & Schlotzhauer (1979). Modellerings van microbiële afbraak bleek nog niet mogelijk, omdat er (nog) geen betrouwbare gegevens beschikbaar waren. De octanol-water verdelingscoëfficiënt (K_{ow}) werd gecorrigeerd voor de saliniteit, volgens de relatie:

$$K_{ow}(s) = K_{ow}(s=0) \cdot \exp(3.8 \cdot 10^{-2} \cdot K_s \cdot s) \quad (21),$$

waarin K_s de Setchenow constante voorstelt.

De eerste resultaten van het model geven aan dat fotooxidatie een belangrijk proces is voor de PAKs met relatief hoog moleculair gewicht (bijvoorbeeld benzo(a)pyreen). Verdamping is een belangrijk verdwijningsmechanisme voor laag moleculaire PAKs (bijvoorbeeld naftaleen).

Tabel 8: Halfwaardetijden (in dagen) van twee PAKs in het Tamar estuarium ($s=20\text{‰}$) als berekend met het mathematisch model van Harris et al. (1984).

	naftaleen	benzo(a)pyreen
lente	6.0	1.3
zomer	9.3	0.9
herfst	7.8	1.4
winter	4.9	6.6

Uit Tabel 8 blijkt dat de halfwaardetijden van naftaleen en benzo(a)pyreen sterk seizoensafhankelijk zijn. De invloed van fotooxidatie in de zomer is duidelijk te zien op het gedrag van benzo(a)pyreen. De halfwaardetijd van naftaleen is in de winter lager dan in de zomer. Dit is voornamelijk een gevolg van de hogere windsnelheden in de winter en de kortere verblijftijd van het water in het estuarium (hoog debiet).

2.9. Algemene discussie en conclusies.

Een redelijk groot data-bestand met karakteristieke stoffeigenschappen is momenteel beschikbaar. Er zijn in de literatuur echter grote discrepanties waargenomen. Dit betreft onder andere $\log K_{ow}$ bij zeer lipofiele PAKs. De constante van Henry (van belang voor de verdamping) is in het algemeen slecht bekend, evenals $\log K_{oc}$ waarden.

Het is op dit moment, gezien de stand van de wetenschap goed mogelijk om

een kwalitatieve en semi-kwantitatieve indruk te krijgen van het geochemisch gedrag van PAKs in aquatische milieus. Een volgend doel, nl. om het gedrag van PAKs te kunnen beschrijven en voorspellen met behulp van een mathematisch model is aanzienlijk problematischer. De experimenteel bepaalde fotolyse- en verdampingshalfwaardetijden, zoals bepaald door respectievelijk Zepp & Schlotzhauer (1979) en Southworth (1979), zijn niet algemeen toepasbaar. De resultaten van Zepp & Schlotzhauer (1979) zijn verkregen door directe fotolyse van opgeloste PAKs. Hierbij is geen rekening gehouden met het feit, dat (met name de hogere) 'opgeloste' PAKs vrijwel kwantitatief zijn geadsorbeerd aan colloïden, en daarbij hoogstwaarschijnlijk minder toegankelijk zijn voor direkt zonlicht. Gegevens over microbiële afbraak van PAKs zijn nog minder goed toepasbaar voor andere aquatische systemen.

Het is echter niet noodzakelijk om alle procesconstanten voor PAKs ten aanzien van fotolyse, degradatie en verdamping te bepalen. Een mathematisch model kan met behulp van gevoeligheidsanalyses aangeven of kennis van bepaalde procesconstanten noodzakelijk is om een goed voorspellend model te bouwen.

In navolging tot van der Naald & Bruggeman (1986) en Readman et al. (1982), worden polycyclische aromatische koolwaterstoffen op basis van hun geochemisch gedrag in aquatische milieus opgesplitst in twee groepen. Het 'omslagpunt' bevindt zich omstreeks $M = 200$. Dit verschillend milieugedrag kan worden verklaard door de relatie (en correlatie) van M met enkele karakteristieke stofeigenschappen: lipofiliteit (positief), oplosbaarheid (negatief) en dampspanning (negatief).

De hoog moleculaire PAKs zijn voornamelijk particulier gebonden. De verspreiding en het gedrag van deze PAKs (waaronder vijf van de zes van Borneff), worden voornamelijk bepaald door hydrodynamische processen (transport van water en slib). Deze PAKs komen vaak in een min of meer vast patroon voor in de waterkolom.

De verspreiding en het gedrag van PAKs met $M < 200$ wordt, naast hydrodynamische processen in sterke mate bepaald door fysisch-chemische processen. Er treedt een spreiding van concentraties op in ruimte en tijd.

Lijst met gebruikte afkortingen.

A	moleculaire oppervlakte (\AA^2)
b.p.	kookpunt ($^{\circ}\text{C}$)
c	concentratie (mg.L^{-1})
c_c	concentratie van de hydrofobe component, geadsorbeerd aan colloïden ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
c_d	("ware") opgeloste concentratie ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
c_{octanol}	concentratie van de hydrofobe componenten in octanol (mg.L^{-1})
c_p	particulaire concentratie ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
c_s	molaire zoutconcentratie (mol.L^{-1})
c_{water}	concentratie van de hydrofobe component in water (mg.L^{-1})
$f_{\text{oc}}, f_{\text{oc},s}$	fractie organisch koolstof in de particulaire fase
$f_{\text{oc},c}$	fractie organisch koolstof in de colloïd fase
H	constante van Henry ($\text{atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$)
k_g	massatransportcoëfficiënt in de gasfase (m.uur^{-1})
K_H	octanol-water verdelingscoëfficiënt van het moeder molecuul
k_l	massatransportcoëfficiënt in de vloeibare fase (m.uur^{-1})
K_L	"overall" massatransportcoëfficiënt (m.uur^{-1})
$K_{\text{oc}}, K_{\text{oc},s}$	op organisch koolstof genormaliseerde verdelingscoëfficiënt (L.g^{-1})
K_{oc}'	schijnbare, op organisch koolstof genormaliseerde, verdelingscoëfficiënt (L.g^{-1})
$K_{\text{oc},c}$	K_{oc} van de colloïd fase
K_{ow}	octanol-water verdelingscoëfficiënt
K_p	verdelingscoëfficiënt (L.g^{-1})
K_p'	schijnbare verdelingscoëfficiënt (L.g^{-1})
K_s	Setchenow constante (L.mol^{-1})
K_x	octanol-water verdelingscoëfficiënt van het derivate molecuul
M	molekuulgewicht
m.p.	smeltpunt ($^{\circ}\text{C}$)
N	flux ($\text{mol.m}^{-2}.\text{uur}^{-1}$)
P	dampspanning (kPa)
P	druk (atm)
R	diepte (m)
s	saliniteit ($^{\circ}/_{\text{oo}}$)
S	wateroplosbaarheid (mg.L^{-1})
S_i	wateroplosbaarheid van component i in zoutwater (mg.L^{-1})
S_i°	wateroplosbaarheid van component i in gedestilleerd water (mg.L^{-1})
v_s	stroomsnelheid (m.sec^{-1})

v_w	windsnelheid ($m \cdot sec^{-1}$)
V_o^*	molair volume van met water verzadigde octanol ($L \cdot mol^{-1}$)
x	longitudinale afstand (km)
γ_o^*	activiteitscoëfficiënt van de hydrofobe component in met water verzadigde octanol
γ_w	activiteitscoëfficiënt van de hydrofobe component in puur water
δ_w^*	activiteitscoëfficiënt van de hydrofobe component in met octanol verzadigd water
λ_{obs}	constante ($L \cdot mol^{-1} \cdot g^{-2}$)
π_x	logaritme van de octanol-water verdelingscoëfficiënt van de functionele groep x

LITERATUUR.

- Bates, T.S., Murphy, P.P., Curl Jr., H.C. & Feely R.A., Hydrocarbon distributions and transport in an urban estuary. *Environmental Science and Technology*, 1987, 21, 193-198.
- Baughman, G.L. & Burns, L.A., Transport and transformation of chemicals: a perspective. In: *The handbook of environmental chemistry*, 2A (Ed. O. Hutzinger). Springer Verlag, Berlin, 1980, 1-17.
- Brownawell, B.J., The role of colloidal organic matter in the marine geochemistry of PCBs. Ph. Thesis (MIT/WHOI, WHOI-86-19), 1986, 318 pp.
- Bruggeman, W.A., Van der Steen, J. & Hutzinger, O., Reversed phase thinlayer chromatography of polynuclear aromatic hydrocarbons and chlorinated biphenyls. Relationships with hydrophobicity as measured by aqueous solubility and octanol-water partition coefficients. *Journal of Chromatography*, 1982, 238, 335-346.
- Carlberg, S.R., Oil pollution of the marine environment-with an emphasis on estuarine studies. In: *Chemistry and biogeochemistry of estuaries* (Eds. E. Olausson & I. Cato). John Wiley and sons, New York, 1980, 367-402.
- Carter, C.W. & Suffet, I.H., Binding of DDT to dissolved humic materials. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16, 735-740.
- Carter, C.W. & Suffet, I.H., Interactions between dissolved humic and fulvic acids and pollutants in aquatic environments. In: *Fate of chemicals in the environment* (Eds. R.L. Swinn & A. Eschenroeder). American chemical society, Washington DC, 1983, 215-229.
- Chiou, C.T., Schmedding, D.W. & Manes, M., Partitioning of organic compounds in octanol-water systems. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16, 4-10.
- Di Toro, D.M. & Horzempa, L.M., Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: isotherms. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16, 592-602.
- Duinker, J.C., The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (north sea area). *Netherlands Journal of Sea Research* 1986, 20, 229-238.
- Dzombak, D.A. & Luthy, R.G., Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. *Soil Science*, 1984, 137, 292-308.
- Eganhouse, R.P. & Calder, J.A., The solubility of medium molecular weight aromatic hydrocarbons and the effects of hydrocarbon co-solutes and salinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40, 555-561.
- Gschwend, P.M. & Wu, S., On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 1985, 19, 90-96.
- Harris, J.R.W., Modelling the fate and effects of toxins discharged into an estuary. Institute for Environmental Research, Plymouth, 1983, 21-27.
- Harris, J.R.W., Bale, A.J., Bayne, B.J., Mantoura, R.F.C., Morris, A.W., Nelson, L.A., Radford, P.J., Uncles, R.J., Weston, S.A. & Widdows, J., A preliminary model of the dispersal and biological effect of toxins in the Tamar estuary, England. *Ecological modelling*, 1984, 22, 253-284.
- Hassett, J.J., Means, J.C., Banwart, W.L. & Wood, S.G., Sorption properties of sediments and energy related pollutants. In: Report no. EPA-600/3-80-041, EPA, Athens, G.A., 1980.
- Heitkamp, M.A. & Cerniglia, C.E., Effects of chemical structure and exposure on the microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh water and estuarine ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1987, 6, 535-546.

- Hellmann, H., *Abbau biogener Kohlenwasserstoffe. Vom Wasser*, 1980, 54, 81-92.
- Herrmann, R. & Hubner, D., Behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Exe estuary, Devon. *Netherlands Journal of Sea Research*, 1982, 15, 362-390.
- Herrmann, R. & Thomas, W., Behaviour of some PAH, PCB and organochlorine pesticides in an estuary, a comparison - Exe, Devon. *Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie*, 1984, 319, 152-159.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E., Winsor Jr, J.G., Farrington, J.W. & Deuser, W.G., Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44, 873-878.
- Horzempa, L.M. & Di Toro, D.M., The extent of reversibility of polychlorinated biphenyl adsorption. *Water Research*, 1983, 17, 851-859.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S. & Scott, T.A., Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 1979, 13, 241-248.
- Karickhoff, S.W., Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants of natural sediments and soils. *Chemosphere*, 1981, 10, 833-846.
- Lake, J.L., Norwood, C., Dimock, C. & Bowen, R., Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43, 1847-1854.
- Landrum, P.F., Nihart, S.R., Eadie, B.J. & Gardner, W.S., Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters. *Environmental Science and Technology*, 1984, 18, 187-192.
- Larsen, P.F., Gadbois, D.F. & Johnson, A.C., Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Maine sediments: distributions and mode of transport. *Marine Environmental Research*, 1986, 18, 231-244.
- Lee, R.F., Hinga, K. & Almquist, G., Fate of radiolabeled polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol in enclosed marine ecosystems. In: *Marine mesocosms* (Eds. G.D. Grice & M.D. Reeve). Springer Verlag, New York, 1982, 123-135.
- Lee, R.F. & Ryan, C., Microbial and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine waters and sediments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1983, 40(supplement 2), 86-94.
- Leversee, G.J., Landrum, P.F., Giesy, J.P. & Fannin, T., Humic acids reduce bioaccumulation of some polycyclic aromatic hydrocarbons. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1983, 40(supplement), 63-69.
- Liss, P.S., Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep Sea Research*, 1973, 20, 221-238.
- Liss, P.S. & Slater, P.G., Flux of gases across the air-sea surface. *Nature*, 1974, 247, 181.
- MacKay, D., Volatilization of pollutants from water. In: *Aquatic pollutants transformation and biological effects* (Eds. O. Hutzinger, I.H. Leleyveld & B.J.C. Zoeteman). Pergamon press, Oxford, 1978, 175-185.
- MacKay, D. & Shiu, W.Y., A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1981, 10, 1175-1199.
- Marcomini, A., Pavoni, B., Donazzolo, R. & Orio, A.A., Combined preparative and analytical use of normal-phase and reversed-phase high-performance liquid chromatography for the determination of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Adriatic Sea. *Marine Chemistry*, 1986, 18, 71-84.

- McCarthy, J.F. & Jimenez, B.D., Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: Binding and dissociation. *Environmental Science and Technology*, 1985, 19, 1072-1076.
- McCarthy, J.F., Jimenez, B.D. & Barbee, T., Effect of dissolved humic material on accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons: structure-activity relationships. *Aquatic Toxicology*, 1985, 7, 15-24.
- McCarthy, J.F., Jimenez, B.D., Southworth, G.R., Di Toro, D.M. & Black, M.C., Anomalous binding of organic contaminants may be artifactual due to radiochemical impurities. *Water Research*, 1986, 20, 1251-1254.
- Means, J.C., Wood, S.G., Hassett, J.J. & Banwart, W.L., Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environmental Science and Technology*, 1980, 14, 1524-1528.
- Miller, M.M., Wasik, S.P., Huang, G., Shiu, W. & Mackay, D., Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. *Environmental Science and Technology*, 1985, 19, 522-529.
- Nys, G.G. & Rekker, R.G., The concept of hydrophobic fragmental constants (f-values): 2. Extension of its applicability to the calculation of lipophilicities of aromatic and heteroaromatic structures. *Eur. J. Med. Chem. Therm.*, 1974, 9, 361-375.
- O'Connor, D.J. & Connolly, J.P., The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, 1980, 14, 1517-1523.
- Pruell, R.J. & Quinn, J.G., Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments held in experimental mesocosms. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1985a, 10, 183-200.
- Pruell, R.J. & Quinn, J.G., Geochemistry of organic contaminants in Narragansett Bay sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1985b, 21, 295-312.
- Readman, J.W., Mantoura, R.F.C., Rhead, M.M. & Brown, L., Aquatic distribution and heterotrophic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the Tamar Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1982, 14, 369-389.
- Readman, J.W., Mantoura, R.F.C. & Rhead, M.M., The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic systems. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 1984, 319, 126-131.
- Readman, J.W., Preston, M.R. & Mantoura, R.F.C., An integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. *Marine Pollution Bulletin*, 1986, 17, 298-308.
- Rossi, S.S. & Thomas, W.H., Solubility behaviour of three aromatic hydrocarbons in distilled water and natural seawater. *Environmental Science and Technology*, 1981, 15, 715-716.
- Santschi, P.H., Application of enclosures to the study of ocean chemistry. In: *Marine mesocosms* (G.D. Grice & M.R. Reeve). Springer Verlag, New York, 1982, 63-80.
- Santschi, P.H., Nixon, S., Pilson, M. & Hunt, C., Accumulation of sediments, trace metals (Pb, Cu) and total hydrocarbons in Narragansett Bay, Rhode Island. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1984, 19, 427-449.
- Schwarzenbach, R.P. & Westall, J., Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environmental Science and Technology*, 1981, 15, 1360-1367.
- Southworth, G.R., The role of volatilization in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic environments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1979, 21, 507-514.

- Van der Naald, W.G.H. & Bruggeman, W.A., Polycyclische aromatische koolwaterstoffen in het Nederlandse aquatische milieu-concept. Concept DBW/Riza nota, DBW/RIZA, Lelystad, 1986, 129 pp.
- Verschuieren, K., Handbook of environmental data on organic chemicals. 2nd. ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1983, 1310 pp.
- Voice, T.C. & Weber, W.J., Sorbent concentration effects in liquid/solid partitioning. *Environmental Science and Technology*, 1985, 19, 789-796.
- Wakeham, S.G., Davis, A.C. & Goodwin, J.T., Biogeochemistry of volatile organic compounds in marine experimental ecosystems and the estuarine environment-initial results. In: *Marine mesocosms* (Eds. G.D. Grice & M.D. Reeve). Springer Verlag, New York, 1982, 137-151.
- Whitehouse, B.G., Observation of abnormal solubility behaviour of aromatic hydrocarbons in seawater. *Marine Chemistry*, 1985a, 17, 277-284.
- Whitehouse, B.G., The effects of dissolved organic matter on aqueous partitioning of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1985b, 20, 393-402.
- Wijayaratne, R.D. & Means, J.C., Affinity of hydrophobic pollutants for natural estuarine colloids in aquatic environments. *Environmental Science and Technology*, 1984, 18, 121-123.
- Yalkowski, S.H. & Valvani, S.C., Solubilities and partitioning: 2. Relationships between aqueous solubilities, partition coefficients and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1979, 24, 127-129.
- Zepp, R.G. & Schlotzhauer, P.F., Photoreactivity of selected aromatic hydrocarbons in water. In: *Polynuclear aromatic hydrocarbons* (Eds. P.W. Jones & P. Leber). Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, 1979, 141-158.

Bijlage : Overzicht fysisch-chemische eigenschappen PAKs

PAK	Fysisch-chemische parameters							referenties				
	M*	m.p.* °C	b.p.* °C	p* kPa	H kPa.m ³ .mol ⁻¹	-log S mol.L ⁻¹	log Kow L.kgC ⁻¹	H	S	Kow	Koc	
naftaleen	128	80	218	1.1E-2	0.043	3.61 3.77**	3.35 3.11 (3.61)	2.94 (3.02)	1,8	2,3,4,7 7	2,3,4,6 4 (12)(15)	4 (17)
1-methylnaftaleen	142	-22	245	8.8E-3	0.045	3.70	3.86 4.11		1	2,7	2,6 9	
2-methylnaftaleen	142	35	241	9.0E-3		3.74	3.86 3.93			2,4,7	2,6	4
1,3-dimethylnaftaleen	156	25				4.29	4.42			2,13	2,6	
1,4-dimethylnaftaleen	156	8				4.14	4.37			2	2,6	
1,5-dimethylnaftaleen	156	81				4.67	4.38			2	2,6	
2,3-dimethylnaftaleen	156	105				4.72	4.40			2	2,6	
						4.89				7		
2,6-dimethylnaftaleen	156	108				4.89	4.31			2	2,6	
						5.08				7		
1-ethylnaftaleen	156	-14	259	2.5E-3		4.16	4.39			2	2,6	
2-ethylnaftaleen	156			4.2E-3	0.06	4.29	4.43		9	1,7	9	
1,4,5-trimethylnaftaleen	170	25				4.92	4.90			2	2,6	
acenaftheen	154	96	278		0.024	4.59	3.92		1	2,7	2,6	
						4.80				10		
						4.92**				10		
fluoreen	166	116	295		0.0085	4.92	4.18 4.47	(3.95)	1	2,3	2,3,6 13	(18)
fenanthreen	178	101	339		0.004	5.18	4.57 5.40**	4.08 (3.77)	1,8	2,3,4,7,11 7,11	2,3,4,6 4 (16)	4 (12)
anthraceen	178	216	340		0.006	6.38	4.54 6.59	4.20 (4.16)	1,8	3,4 11	2,3,6 4 (15,16)	4 (17)
								(5.71)				(12)
						5.39		(4.60)		2		(18)
9-methylanthraceen	192	82				5.89	5.07 4.71			2,4	2,6	4
9,10-dimethylanthraceen	206	182				6.57	5.25 5.67			2	2 6	
pyreen	202	156	360	8.9E-7	0.0012	6.18	5.18 5.09	4.83 (4.21)	1	2,3,4,5,10	2,3,4,6	4,5(12)
					0.0015				8		5	
fluorantheen	202	111	375		0.22	5.89	5.22	(4.59)	1	2,3	2,3,6	(18)
							4.90	(4.02)			12	(12)
1,2-benzofluoreen	216	187				6.68	5.32			2	2	
							5.75				6	
2,3-benzofluoreen	216	209				8.03	5.75			2	2,6	
						7.27				13		
1-methylfluoreen	180	85				5.22	4.97			2	2	
chryseen	228	255				8.06	5.91	(4.53)		2,3	3,6	(12)
							5.79				2	
1,2-benzanthraceen	228	160		6.7E-13	0.0006	7.21	5.91	(5.23)	8	2	2,6	(15,16)
						7.35		(4.53)		11		(12)
						7.56**				11		
2,3-benzanthraceen	228	357				8.60	5.90			2	2	

PAK	Fysisch-chemische parameters							referenties															
	M*	m.p.* °C	b.p.* °C	p* kPa	H kPa.m ³ .mol ⁻¹	-log S ml.L ⁻¹	log K _{ow} kgC.L ⁻¹	log K _{oc} **	H	S	K _{ow}	K _{oc}											
3,4-benzopyreen	252	175	6.7E-13			7.82	5.98	(6.15)	2,3	2	(15)												
													8.23	6.50	(4.84)	11	3,6	(12)					
																			8.43**	6.34		11	12
peryleen	252	277			8.80	6.50		2	2,6														
												3-methylcholanthreen	268	178	2.08E-5	7.96	7.11	6.09	(5.51)	9	2,5	2,6,13	14(15)
6.42	6.25		5,6	5																			
benzo(g,h,i)peryleen	276	277			9.01	7.10		2,3	2,3,6														
												7.23			12								
1,2:3,4-dibenzanthraceen	278	206			7.19				2														
												1,2:5,6-dibenzanthraceen	278	266		8.74	7.19	6.22	2	2	5,14		
8.05	6.64		5	6																			
2,5-6,7-dibenzanthraceen	278	270			8.75	7.19		4	2														
												6.50			5								
coroneen	300	360			9.33	7.64		2	2														
												7,12-dimethylbenzanthrac.	256	122		7.02	5.98	5.35	5	5	5,14		
6.63	6.42		13	6																			
tetraceen	228	357			8.66	5.90	5.81	4	4,6	4													
												benzo(b)fluorantheen	252			6.04	(4.84)			12	(12)		
6.57	(4.84)		3	(12)																			
benzo(k)fluorantheen	252				6.04				12														
												6.84			3								
indeno(1,2,3,c,d)pyreen	276				7.66				3														
												2-ethylanthraceen	206			6.90			11				
7.11**			11																				

¹ Variaties in de literatuur van 0.1 eenheid op log-schaal worden niet aangegeven.

* lit. 1.

** -log S bij saliniteit 35 ‰/∞.

*** log K_{oc} waarden tussen haakjes zijn bepaald aan colloïdale deeltjes.

Referenties.

- MacKay & Shiu (1981);
- Miller et al. (1985);
- Bruggeman et al. (1982);
- Karickhoff et al. (1979) + Karickhoff (1981);
- Means et al. (1980);
- Dzombak & Luthy (1984), naar Nys & Rekker (1974);
- Eganhouse & Calder (1976);
- Southworth (1979);
- Harris et al. (1984);
- Rossi & Thomas (1981);
- Whitehouse (1984a);
- Readman et al. (1982), log K_{oc} waarden berekend met behulp van log K_p waarden van Schwarzenbach & Westall (1981);
- Yalkowski & Valvani (1979), K_{ow} waarden gebaseerd op Nys & Rekker (1974);
- Hassett et al. (1980);
- McCarthy & Jimenez (1985);
- Landrum et al. (1984);
- Wijayarathne & Means (1984);
- Carter & Suffet (1983).

HOOFDSTUK 3

BEHAVIOUR OF PARTICULATE POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE SCHELDT ESTUARY

R. van Zoest and G.T.M. van Eck

INHOUDSOPGAVE

Abstract	70
3.1. Introduction	71
3.2. The Scheldt estuary	71
3.3. Sampling and analyses	72
3.4. Results	73
3.5. Discussion	74
3.6. Budget calculations	76
3.6.1. Input	76
3.6.2. Output	76
References	78
Tables	81
Figures	82
Bijlage: Analyse resultaten PCBs en PAKs	88

ABSTRACT

Temporal and spatial variations in particulate PolyChlorinated Biphenyl (PCB) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) concentrations were studied in the Scheldt estuary during a one-year period (August 1987-June 1988). Concentration levels in the Scheldt river (up to 206 ng.g^{-1} for individual PCB congeners and $14.6 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ for individual PAH compounds) were higher than in any other river in the North Sea area. The annual input into the estuary was approximately 160 kg for total PCBs (10 congeners) and 12000 kg for total PAHs (13 compounds). A small fraction of the riverine PCB and PAH load (10 %) was transported to the North Sea, whereas most organic pollutants were stored in estuarine sediments.

Particulate PCBs and most particulate PAHs behaved conservatively in the Scheldt estuary. Particulate PCB and PAH concentrations decreased when salinities increased, as a result of the mixing of riverine with marine particulates. Moreover, the PCB patterns gradually shifted in that the fraction of less chlorinated biphenyls increased compared to more chlorinated congeners. Possible mechanisms are discussed. It is suggested that emissions of PCB mixtures enriched in less chlorinated congeners took place in the proximity of the mouth of the estuary. Low molecular weight PAHs (phenanthrene, anthracene and fluoranthene) were removed in the lower salinity range. This observation may be explained by microbial degradation at low salinities under (nearly) anoxic conditions, favoured by the long residence time of the particulates in the high turbidity zone.

3.1. Introduction

The occurrence of PolyChlorinated Biphenyls (PCBs) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) has been proven within all abiotic compartments and most biota in the aquatic environment (e.g. Borneff & Kunte, 1983; Duinker et al., 1984; Phillips & Spies, 1988; Oliver & Niimi, 1988). Impact on marine organisms has been shown for both groups (Reijnders, 1980; Malins et al., 1988). PCBs and PAHs are very persistent and are bioaccumulated to a great extent (Bruggeman, 1983). Their hydrophobic nature leads to strong sorption onto particulates. Sorption mainly takes place onto the particulate organic matter (POM) phase (Karickhoff et al., 1979).

Various transport routes carry organic pollutants to the sea: rivers, atmospheric deposition, spills and the dumping of dredging material. Estuaries, however, may accumulate large amounts of polluted riverine particulate matter. In that case, organic pollutants contribute to the environmental stress on the estuarine ecosystem, both in the present and in the future.

Among others, Readman et al. (1982), Herrmann & Thomas (1984) and Duinker (1986) studied the estuarine behaviour of PCBs and PAHs. Generally, pathways and fate of PCBs and PAHs were largely determined by the particulate matter dynamics in the estuary, whereas no major differentiation was detected between PCB congeners and between PAH compounds. An exception was the behaviour of low molecular weight (M.W.) PAHs in the Tamar estuary (Readman et al., 1982), which were more susceptible to microbial degradation and volatilization than high M.W. PAHs.

Duinker (1986) found that small/low density particulates, having higher sorption capacity than the "bulk" particulates in the estuary, escaped from the estuarine circulation and predominated in the coastal area (particulate matter concentrations $< 1 \text{ mg.dm}^{-3}$).

The Scheldt estuary (Fig. 1) is heavily contaminated with heavy metals and organic micropollutants (RIZA, 1982). The large organic matter load causes oxygen depletion in the Scheldt river and in the upper estuary (from Rupelmonde to buoy 87, Fig. 1).

In the present study, we determined PCBs and PAHs in the particulate matter of the Scheldt estuary. The main aims were: firstly, to assess PCB and PAH concentrations in the Scheldt estuary during different seasons; secondly, to study pathways and fate of PCBs and PAHs in the estuary, and thirdly, to estimate the PCB and PAH load from the Scheldt river to the estuary and from the estuary to the North sea. Only the particulate fractions were studied, since they represent the major parts of the total PCB and PAH concentrations.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the crews of RV "Delta" and RV "Argus" for their skilful assistance during the sampling, and W.H. Pot and W. Wilts for analyzing the samples. We also thank Dr. R.W.P.M. Laane, Dr. J.P. Boon and Prof. Dr. C.H. van der Weyden for their valuable comments on the manuscript.

3.2. The Scheldt estuary

The Scheldt estuary (Fig. 1) drains a densely populated and industrialized area of approximately 22.10^3 km^2 in Northern France, Western Belgium and

Southwestern Netherlands. The average freshwater input at Rupelmonde is $110 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (range: $20\text{-}600 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). The water residence time is 30-90 days and the estuarine water is mostly well-mixed. The average extension of the seawater influence is located between Antwerp and Rupelmonde.

The position of the high turbidity zone (HTZ) is strongly dependent on the freshwater discharge (Wollast & Duinker, 1982). Riverine particulates are mixed with marine particulates within the estuary: the percentage of riverine particulate matter is decreasing from 100 to 10 %, when salinity increases from 0.5 to 25 (Salomons & Eysink, 1981). The upper estuary is often anoxic (Wollast & Duinker, 1982). Especially in summer, (nearly) anoxic conditions may prevail as far the Belgian-Dutch border, 55 km upstream from Vlissingen (RIZA, 1982).

3.3. Sampling and analysis

The Scheldt estuary was sampled (irrespective of the tidal phase) five times during a period of about one year (25-26 August and 15-16 December in 1987, and 17-18 February, 13-14 April, 15-16 June in 1988). Waterdepth, salinity, turbidity, temperature, pH and dissolved oxygen concentration were continuously recorded during the cruises.

During each cruise, samples were taken at fixed salinities and always at a depth of 3 metres. Particulate matter was collected, using a continuous-flow centrifuge (15000 rpm ; $1000 \text{ dm}^3 \cdot \text{hour}^{-1}$), on teflon plates (prerinsed with acetone and hexane), scraped off and frozen (-20°C) until further treatment in the laboratory. All reagents used were nanograde quality.

The particulate matter samples were freeze-dried and subsequently homogenized and weighed. Particulate organic carbon (POC) was analyzed gravimetrically using a Coleman C-analyzer.

Sub-samples ($0.5 - 2 \text{ g}$ dry weight) were extracted during 4 hours with 150 cm^3 hexane-acetone (3/1, v/v) using a Soxhlet apparatus. PCB 29, PCB 155 and benz(b)chrysene were added as internal standards for recovery determinations. The extracts were concentrated to 5 cm^3 using a Kuderna-Danish apparatus and then, gently, to 1 cm^3 under a nitrogen flow.

The cleaning-up was performed by eluting the extracts with hexane through a combined SiO_2 (5% water) and Al_2O_3 (with $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ burden for sulphur removal, Japenga et al., 1987) column. After a subsequent concentration step, PCBs and PAHs were separated on dry Al_2O_3 (1 g) in a microcolumn. PCBs were eluted with 6 cm^3 3% diethylether pentane and concentrated to 1 cm^3 . Before measuring, $100 \mu\text{g}$ PCB 143 was added as an internal standard. After drying the column under a nitrogen flow, the PAH fraction was eluted with 1 cm^3 methanol.

PCB analyses were performed on a Hewlett-Packard 5880 gas-chromatograph equipped with two, temperature programmed, fused silica, capillary columns (SE 54 and CP sil 19 CB, both of 0.32 mm internal diameter and 50 m length) connected to the same injection port, and two ^{63}Ni electron capture detectors.

PAH analyses were performed on a Hewlett-Packard 1090 liquid-chromatograph with two Hewlett-Packard 1046a fluorescence detectors, equipped with a reversed phase column (Vydac 201 tpb-5, $4.6 * 250 \text{ mm}$).

Quantification of individual PCB congeners was carried out using PCB 143. The PCB congeners determined were: IUPAC nos. 26, 44, 49, 52, 101, 118, 138, 153, 170 and 180 (nomenclature according to Ballschmiter & Zell, 1980). Quantification of PAHs was performed with a mixture of external standards. The PAH compounds determined were: phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), fluoranthene (FLA), pyrene (PYR), benz(a)anthracene (BAA), chrysene (CHR), benz(e)pyrene (BEP), benz(b)fluoranthene (BBF), benz(k)fluoranthene (BKF), benz(a)pyrene (BAP), benz(ghi)perylene (BPE), dibenz(ah)anthracene (DBA) and indeno(1,2,3-cd)pyrene (INP). The detection limits were 0.1 ng.g^{-1} for PCBs and $1-5 \text{ ng.g}^{-1}$ for PAHs, dependent on the compound and the amount extracted.

Procedural blanks were performed at regular intervals, and indicated that no significant source of contamination was introduced during the analytical procedures. Moreover, some samples were extracted twice at identical conditions. No PCBs and PAHs could be detected in the second extracts.

Some samples were split up immediately after sampling and further treated as duplicate samples. Precision for all compounds was always better than 18%. Recoveries were 96 and 88% for PCB 29 and PCB 155 respectively (average of both capillary columns). Benz(b)chrysene proved to be not a proper compound for recovery determinations in Scheldt samples. In the chromatogram, another, yet unidentified, compound was present with the same retention time. Results, reported here, were not corrected for recovery.

3.4. Results

Particulate matter concentrations varied considerably during the sampling period. Highest concentrations ($> 100 \text{ mg.dm}^{-3}$) were measured at the salinity interval 2-6 (the High Turbidity Zone). The location of the HTZ was strongly dependent on the river discharge: at Walsoorden during high river flow (February), and at Antwerp during low river flow (June), which is in agreement with Wollast & Duinker (1982).

The particulate organic carbon content of the suspended matter in the estuary ranged from 2.1-10.1%. Generally, organic carbon concentrations decreased when salinities increased. Anoxic conditions prevailed in the upper estuary during the summer cruises. At Hoboken, highest dissolved oxygen concentrations (4.4 mg.dm^{-3}) were measured in February.

Individual PCB congener concentrations ranged from $0.3 - 206.0 \text{ ng.g}^{-1}$. Individual PAH concentrations ranged from $11 - 14628 \text{ ng.g}^{-1}$. In Table 1, particulate concentrations at Hoboken of some PCB congeners, some PAH compounds, as well as total PCB and total PAH concentrations, are presented. Particulate PCB and PAH concentrations at Hoboken (Table 1) varied considerably over time and tend to relate inversely with the river discharge. No obvious relation is found between PCB and PAH concentrations.

Particulate PCB and PAH concentrations at buoy 87 varied considerably less. In Fig. 2 an example is given in which the particulate concentrations of PCB 52 at Hoboken are compared to buoy 87 for all cruises, supplemented with measurements in May and June 1986, and January 1987 (unpublished results). Coefficients of variation at Hoboken and buoy 87 are respectively 65 and 13%.

Particulate PCB and PAH concentrations, expressed in ng per g dry weight, as well as normalized to the POC content, generally decreased with increasing salinities. The latter are presented as a function of salinity, using BAP and

PCB 138 as representative examples, in Fig. 3. Steep gradients were observed in the upper estuary, especially in December for PCBs and June for PAHs. During all cruises, particulate PCB and PAH concentrations tended to show maximum values in the HTZ.

Compared to Hoboken, the fraction of less chlorinated congeners was always considerably high at Vlissingen, where marine particulates predominate. This shift of the PCB pattern appeared to be a gradual change in the Scheldt estuary. As an example, different particulate PCB concentrations, normalized to PCB 138, of the two end-members (Hoboken and Vlissingen) in February, are compared in Fig. 4. PCB 138 has been chosen as a reference, because this congener is stable and can be determined well.

In Fig. 5, the ratio of the sum of the low M.W. PAHs (PHE, ANT and FLA, consisting of three or four aromatic rings) to total PAHs has been plotted as a function of the salinity for December. The ratio decreased from 0.5 to 0.3, when the salinity increased from 0.4 to 6 and remained constant afterwards. Pyrene (which has the same M.W. as FLA) however, showed behaviour similar to the high M.W. PAHs.

The ratio of (PHE + ANT + FLA) to total PAHs at Hoboken is plotted against the watertemperature for all cruises in Fig. 6 and tends to decrease with increasing watertemperature.

3.5. Discussion

The PCB concentrations measured in the Scheldt river are higher than the results previously reported (Duinker, 1986), as well as compared to the rivers Rhine, Elbe, Weser and Ems (Table 2). Three explanations for our higher concentrations in the Scheldt river can be given: 1. the more efficient extraction by acetone-hexane compared to use of hexane only (summarized by Duinker, 1986). Re-extraction of their samples with hexane-acetone indicated, however, that the recovery had been (nearly) 100% (Boon, pers.comm.), 2. a recent increase of the PCB pollution, and 3. the samples by Duinker (1986) were accidentally taken during a period with relatively low PCB levels (cf. our April cruise).

To our knowledge, PAH concentrations in the Scheldt river have never been reported before. Particulate PAH concentrations are very high in the Scheldt river as compared to the Rhine and Tamar (Table 2).

Particulate PCB and PAH concentrations at Hoboken (Table 1) strongly varied during the sampling period. A weak inverse relation may exist with the river discharge (December being an exception for PCBs). No dependance on other physical or chemical variables (e.g. temperature, O_2) could be detected. The organic pollutant concentrations in the estuary are probably determined by emissions and variations in hydrological conditions (governing the resuspension of sediments in the Rupel and Scheldt tributaries and the subsequent transport to the estuary).

Particulate PCB and PAH concentrations varied considerably less at buoy 87 in comparison with Hoboken (Fig. 2). The large difference may be explained by the high residence time of the particulate matter in the upper estuary. Riverine particulate matter with varying pollutant concentrations is tho-

roughly mixed in the upper estuary (the HTZ being most times present in the upper estuary), before a further seaward transport takes place. Besides, the contribution of marine particulates, expected to have relatively constant concentrations as compared to the riverine particulates, is considerably higher at buoy 87 compared to Hoboken.

Particulate PCB and PAH concentrations generally decreased in a seaward direction as a result of the mixing of riverine with marine particulates. Particulate concentrations normalized to POC tended to show peak values in the HTZ. Due to great variations in the river discharge during the sampling period, the position of the HTZ varied also, so that this phenomenon cannot be attributed to a certain discharge or effluent. We suggest that in the HTZ, POM was partially broken down (Van Zoest et al., in prep.), while subsequently organic pollutants were reabsorbed onto the remaining organic matter. The observed pattern was most distinct in the summer months. In December, the pattern was not observed for PCBs. This may be the result of the exceptionally high load, eclipsing the common pattern.

Particulates near Vlissingen have relatively high concentrations of less chlorinated congeners compared to the riverine source. We can think of 3 mechanisms causing an enrichment of less chlorinated congeners in marine particulates: 1. atmospheric deposition with PCB mixtures enriched in these congeners. Less chlorinated congeners preferentially evaporate, and may thus be enriched in the atmosphere, and consequently in the deposition, 2. degradation of more chlorinated congeners in the lower estuary, and 3. discharges of PCB mixtures enriched in less chlorinated congeners in the lower estuary.

The shift in PCB pattern, however, has not been recognized in the Rhine estuary (Klamer, pers.comm.) and Elbe (Sturm et al., 1986), suggesting that marine particulates are not enriched in less chlorinated congeners by atmospheric deposition. Besides, Duinker & Bouchertall (1989) recently found, that the PCB mixture in aerosols and rain was dominated by a high degree of chlorination. In literature, no evidence has been presented for the degradation of more chlorinated congeners in aerobic environments. The opposite however, (i.e. the aerobic degradation of less chlorinated congeners and the anaerobic degradation of more chlorinated congeners) has been reported (Furukawa et al. 1979; Brown et al. 1987 respectively). There is no evidence for the third, most plausible reason, because of the lack of measurements in the harbour area of Vlissingen.

Finally the behaviour of PAHs in the Scheldt estuary will be discussed. The lower M.W. PAHs were removed in the upper estuary (Fig. 5). In general, the differentiation between low and high M.W. PAHs may be explained by several processes: photodegradation, volatilization, desorption and microbial degradation. Readman et al. (1982) found that in the Tamar estuary the lower M.W. PAHs (Naphtalene, PHE and ANT) were more susceptible to volatilization and microbial degradation than higher M.W. PAHs. FLA was included in the high M.W. group. In the Scheldt estuary, however, the FLA behaviour mostly resembles the PHE and ANT behaviour. Heitkamp & Cerniglia (1987) found that low M.W. PAHs were better degraded by microorganisms than high M.W. PAHs.

In the Scheldt estuary, the observations cannot be accounted for by photode-

gradation, volatilization and desorption, since there is no reason why such a process should only take place in the very low salinity (0-5) range. We suggest that microbial degradation of the low M.W. PAHs occurs in the upper estuary through bacteria preferentially living in anaerobic or low oxygen conditions. The low M.W./total PAHs ratios at Hoboken tend to decrease with increasing temperatures (Fig. 6), confirming the suggestion of microbial degradation of low M.W. PAHs.

In general, however, microbial degradation of PAHs is favoured by aerobic conditions (DeLaune et al., 1981; Mille et al., 1988), but may take place very slowly in anoxic conditions (Hambrick et al., 1980). The long residence time of particulates in the upper estuary may cause low M.W. PAH degradation to be a significant removal mechanism.

3.6. Budget calculations

For budget calculations, it is assumed that the particulate pollutant fractions represent the major part of the load: in general, both partition coefficients (e.g. Duinker, 1986) and particulate matter concentrations are high. Hoboken and Vlissingen (Fig. 1) are chosen as boundaries.

3.6.1. Input

Table 1 in which the concentrations of $\Sigma 10\text{PCB}$ and ΣPAH for all cruises are given, shows large variations. The annual input of PCBs and PAHs can be calculated by multiplying the average particulate concentrations and the amount of particulate matter transported by the Scheldt river into the estuary ($0.32 \cdot 10^6$ tonnes.year⁻¹, Van Eck & De Rooy, 1990). Thus, the river input (period August 1987-July 1988) is approximately $\Sigma 10\text{PCB} = 160$ kg.year⁻¹ and $\Sigma\text{PAH} = 12000$ kg.year⁻¹.

The PCB pattern in the particulate matter resembles Clophen A50 (Duinker & Hillebrand, 1983). The 10 PCB congeners considered here, account for approximately 40% of this technical mixture. Thus, the total riverine input of particulate PCBs may be estimated at 400 kg.year⁻¹.

The contribution of the dissolved PCB load is probably small: the partition coefficient of Aroclor 1254 (which shows only minor differences with Clophen A50, Duinker & Hillebrand, 1983) is $100.000 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$ (Thomann & DiToro, 1983). The average dissolved PCB concentration is then $12 \text{ ng}.\text{dm}^{-3}$, corresponding to a riverine input of $42 \text{ kg}.\text{year}^{-1}$, which is a minor contribution (10%) to the total PCB input.

3.6.2. Output

The same calculation method can be used for the amounts transported to the North sea, since the majority of the particulate pollutants behaved conservatively (i.e. PCBs and high M.W. PAHs). Steijert & van Maldegem (1987) estimated that the amount of particulate matter entering the North sea from the Scheldt estuary is 10% of the amount transported by the river, thus carrying the same pollutant fraction to the North Sea (respectively 16 and $1200 \text{ kg}.\text{year}^{-1}$ for $\Sigma 10\text{PCB}$ and ΣPAH). For PCBs, the estimated load is too low, since a discharge of PCBs is probably present in the proximity of the mouth of the estuary.

This is a minor contribution for PCBs (as compared to e.g. the Rhine: 7600

kg.year⁻¹, Duinker et al. 1984) to the budget of the North sea, in spite of the high concentration levels. Although the PCB flux is small, the PCB concentrations in the estuary give rise to very high concentrations in e.g. mussels (*mytilus edulis*): at Terneuzen, the average concentration of $\Sigma 7$ PCBs (congeners: 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180) was 84 $\mu\text{g.}(\text{kg wet weight})^{-1}$ in 1987, which was 4 times higher than the concentrations in the Ems-Dollard estuary (Stutterheim & Zevenboom, 1988).

References

Ballschmiter, K. & M. Zell, 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. -Fresenius Z. Anal. Chem. 302: 20-31.

Borneff, J. & H. Kunte, 1983. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in river and lake water, biota and sediments. In: A. Bjorseth. Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons. Marcel Dekker Inc., New York: 629-652.

Brown, Jr, J.F., R.E. Wagner, H. Feng, D.L. Bedard, M.J. Brennan, J.C. Carnahan & R.J. May, 1987. Environmental dechlorination of PCBs. -Environ. Toxicol. Chem. 6: 579-593.

Bruggeman, W.A., 1983. Bioaccumulation of polychlorobiphenyls and related hydrophobic chemicals in fish. Thesis, University of Amsterdam, 160 pp.

DeLaune, R.D., W.H. Patrick, Jr. & M.E. Casselman, 1981. Effect of sediment pH and redox conditions on degradation of benzo(a)pyrene. -Mar. Poll. Bull. 12: 251-253.

Duinker, J.C., 1986. The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North sea area). -Neth. J. Sea Res. 20: 229-238.

Duinker, J.C. & M.T.J. Hillebrand, 1983. Characterization of PCB components in clophen formulations by capillary GS-MS and GC-ECD techniques. -Environ. Sci. Technol. 17, 449-456.

Duinker, J.C. & F. Bouchertall, 1989. On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols, and rain.- Environ. Sci. Technol. 23: 57-62.

Duinker, J.C., J.P. Boon, & M.T.J. Hillebrand, 1984. Organochlorines in the Dutch Wadden Sea. Netherlands Institute of Sea Research-publication series 10: 211-228.

Furukawa, K., N. Tomizuka & A. Kamibayashi, 1979. Effect of chlorine substitution on the bacterial metabolism of various polychlorinated biphenyls.- Appl. Environ. Microbiol. 38: 301-310.

Hambrick III, G.A., R.D. DeLaune & W.H. Patrick, Jr., 1980. Effect of estuarine sediment pH and oxidation-reduction potential on microbial hydrocarbon degradation. -Appl. Environ. Microbiol. 40: 365-369.

Heitkamp, M.A. & C.E. Cerniglia, 1987. Effects of chemical structure and exposure on the microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater and estuarine ecosystems. -Environ. Toxicol. Chem. 6: 535-546.

Herrmann, R. & W. Thomas, 1984. Behaviour of some PAH, PCB and organochlorine pesticides in an estuary, a comparison - Exe, Devon. -Fresenius Z. Anal. Chem. 319: 152-159.

Japenga, J., W.J. Wagenaar, F. Smedes, & W. Salomons, 1987. A new, rapid

clean-up procedure for the simultaneous determination of different groups of organic micropollutants in sediments; application in two European estuarine sediment studies. -*Environ. Technol. Letters* 8: 9-20.

Karickhoff, S.W., D.S. Brown & T.A. Scott, 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. -*Water Res.* 13: 241-248.

Malins, D.C., B.B. McCain, J.T. Landahl, M.S. Myers, M.M. Krahn, D.W. Brown, S.L. Chan & W.T. Roubal, 1988. Neoplastic and other diseases in fish in relation to toxic chemicals: an overview. -*Aquat. Toxicol.* 11: 43-67.

Mille, G., M. Mulyono, T. El Jammal & J.C. Bertrand, 1988. Effects of oxygen on hydrocarbon degradation studies in vitro in surficial sediments. -*Estuar. Coast. Shelf Sci.* 27: 283-295.

Oliver, B.G. & A.J. Niimi, 1988. Trophodynamic analysis of polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in the lake Ontario ecosystem. -*Environ. Sci. Technol.* 22: 388-397.

Phillips, D.J.H. & R.B. Spies, 1988. Chlorinated hydrocarbons in the San Francisco estuarine ecosystem. -*Mar. Pollut. Bull.* 19: 445-453.

Readman, J.W., R.F.C. Mantoura, M.M. Rhead, & L. Brown, 1982. Aquatic distribution and heterotrophic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the Tamar Estuary. -*Estuar. Coast. Shelf Sci.* 14: 369-389.

Reijnders, P.J.H., 1980. Organochlorine and heavy metal residues in harbour seal (*Phoca vitulina*) population in the Dutch Wadden Sea. -*Neth. J. Sea Res.* 14: 30-65.

RIZA, 1982. De waterkwaliteit van de Westerschelde in de periode 1964-1981. Reportnr. 82-063, RIZA, Lelystad, 111 pp. (in Dutch).

Salomons, W. & W.D. Eysink, 1981. Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the southern North Sea. In: S.D. Nio, R.T.E. Schuettenshelm & T.C.E. Van Weering. Holocene marine sedimentation in the North Sea basin. Blackwell, Oxford: 429-450.

Steyaert, F. & D. van Maldegem, 1987. Research of mud transport Westerschelde. Poster presented at the "Schelde symposium", 26-27 May 1987, Terneuzen.

Sturm, R., H.D. Knauth, K.H. Reinhardt & J. Gandrass, 1986. Chlorkohlenwasserstoff-Verteilung in Sedimenten und Schwebstoffen der Elbe. -*Vom Wasser* 67: 23-38.

Stutterheim, E. & W. Zevenboom, 1988. National comment of the Netherlands on the Dutch joint monitoring programme 1987. Reportnr. GWWS-88.011, Tidal Waters Division, Den Haag, 47 pp.

Thomann, R.V. & D.M. Di Toro, 1983. Physico-chemical model of toxic substances in the Great Lakes. -*J. Great Lakes Res.* 9: 474-496.

nota GWAO-89.023

29 december 1989

80

Van Eck, G.T.M. & N.M. De Rooy, 1990. Development of a water quality and bioaccumulation model for the Scheldt estuary. In: W. Michaelis (ed.). Estuarine water quality management. Springer Verlag, Heidelberg. pp. 95-105.

Wollast, R. & J.C. Duinker, 1982. General methodology and sampling strategy for studies on the behaviour of chemicals in estuaries. -Thalassia Jugosl. 18:471-491.

Tables and Figures

TABLE 1: The river discharge (Q, in $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and particulate concentrations (in $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) of some PCB congeners, Σ 10PCB (sum of 10 congeners), some PAHs and Σ PAH (sum of 13 compounds) at Hoboken (average salinity: 0.45) for all cruises.

cruise	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 180	Σ 10PCB	Q
25-26 August 1987	27.1	49.5	80.3	57.7	396	114
15-16 December 1987	72.8	148.7	206.0	157.7	1068	135
17-18 February 1988	21.4	31.5	46.2	30.8	245	293
13-14 April 1988	16.8	34.3	51.8	34.2	217	150
15-16 June 1988	41.3	88.3	125.1	87.8	542	95
average	35.9	70.5	101.9	73.6	494	157

cruise	ANT	FLA	BAP	Σ PAH
25-26 August 1987	254	2114	823	10924
15-16 December 1987	3438	13636	1836	60261
17-18 February 1988	774	4127	1204	19229
13-14 April 1988	1134	7576	1800	32110
15-16 June 1988	1517	14628	4645	68683
average	1423	8416	2062	38241

TABLE 2: Average particulate concentrations (in $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) of some PCBs and PAHs in the rivers Rhine (Klamer, pers.comm.), Weser and Ems (Duinker, 1986), Elbe (Sturm et al., 1986, average of 9 cruises in 1984-85), Tamar (Readman et al., 1982) and Scheldt (Duinker, 1986; this study).

	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 180	ANT	FLA	BAP
Rhine	27.3	31.1	36.9	15.4	306	1050	521
Weser	4.8	5.9	-	97.6	-	-	-
Ems	4.2	1.8	-	29.0	-	-	-
Elbe	21	25	28	12	-	-	-
Tamar	-	-	-	-	-	760	741
Scheldt	12.8	15.6	-	36.3	-	-	-
This study	35.9	70.5	101.9	73.6	1423	8416	2062

-: not analyzed.

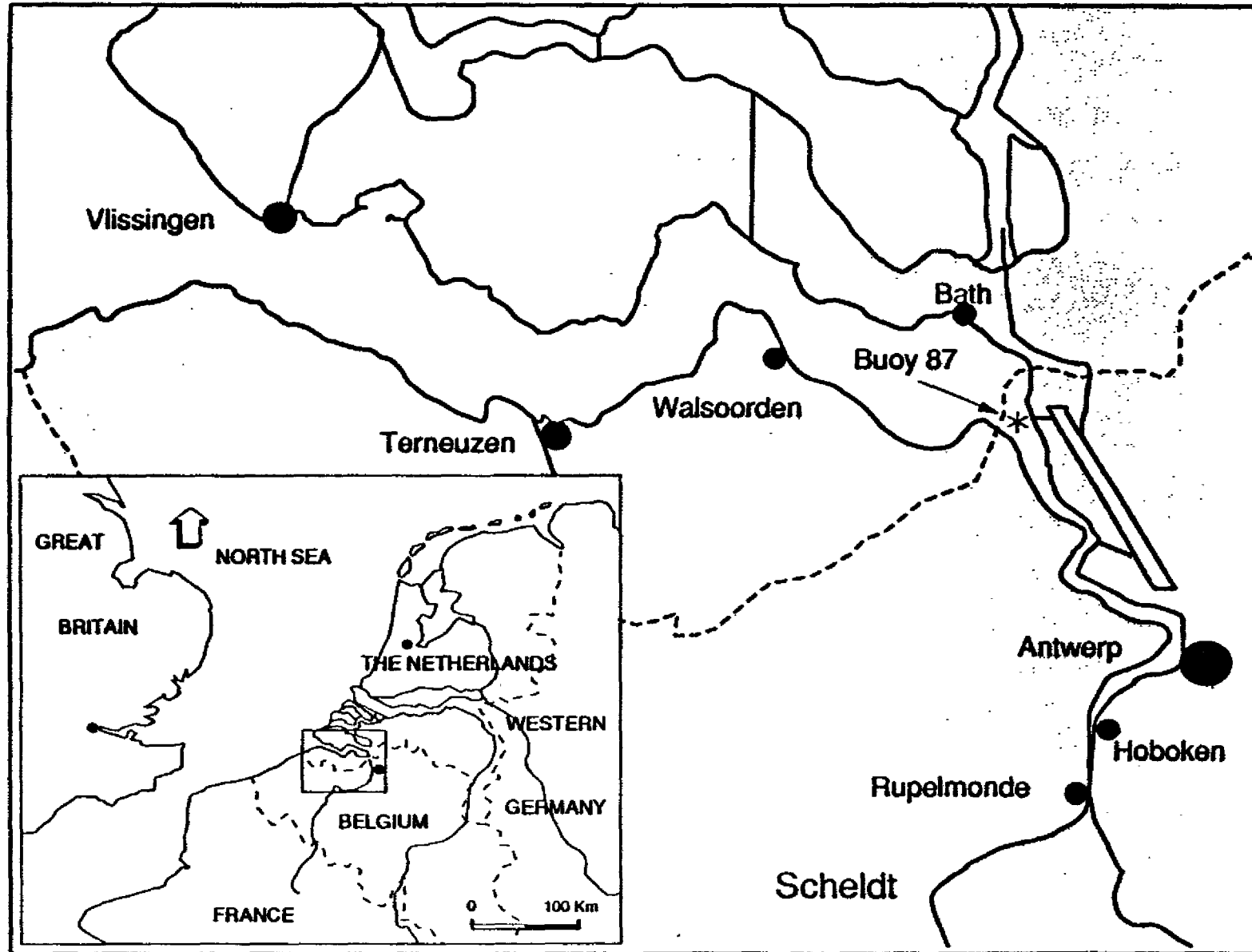


Fig. 1: The Scheldt estuary.

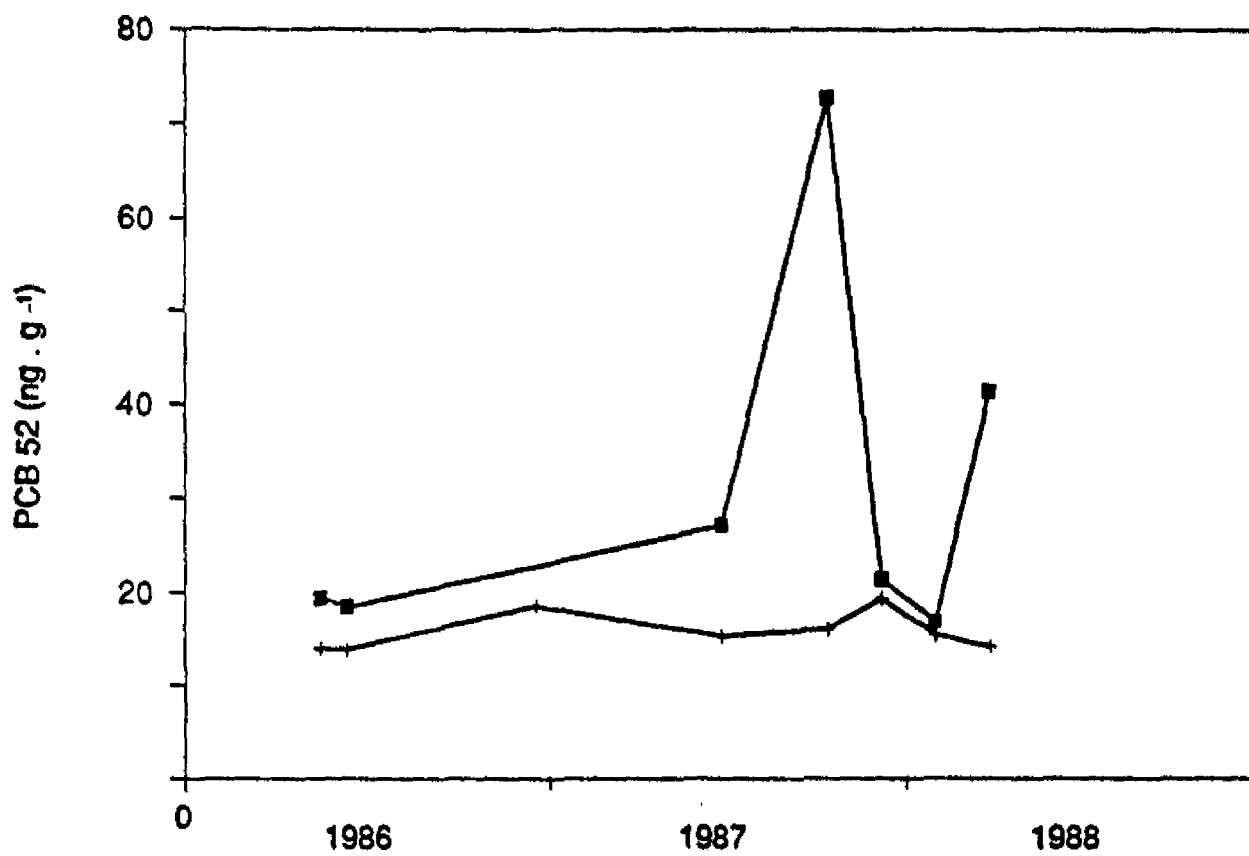


Fig. 2: Particulate PCB 52 concentrations at Hoboken (■) and buoy 87 (+) during the period 1986-1988. The coefficients of variation are respectively 65 and 13%.

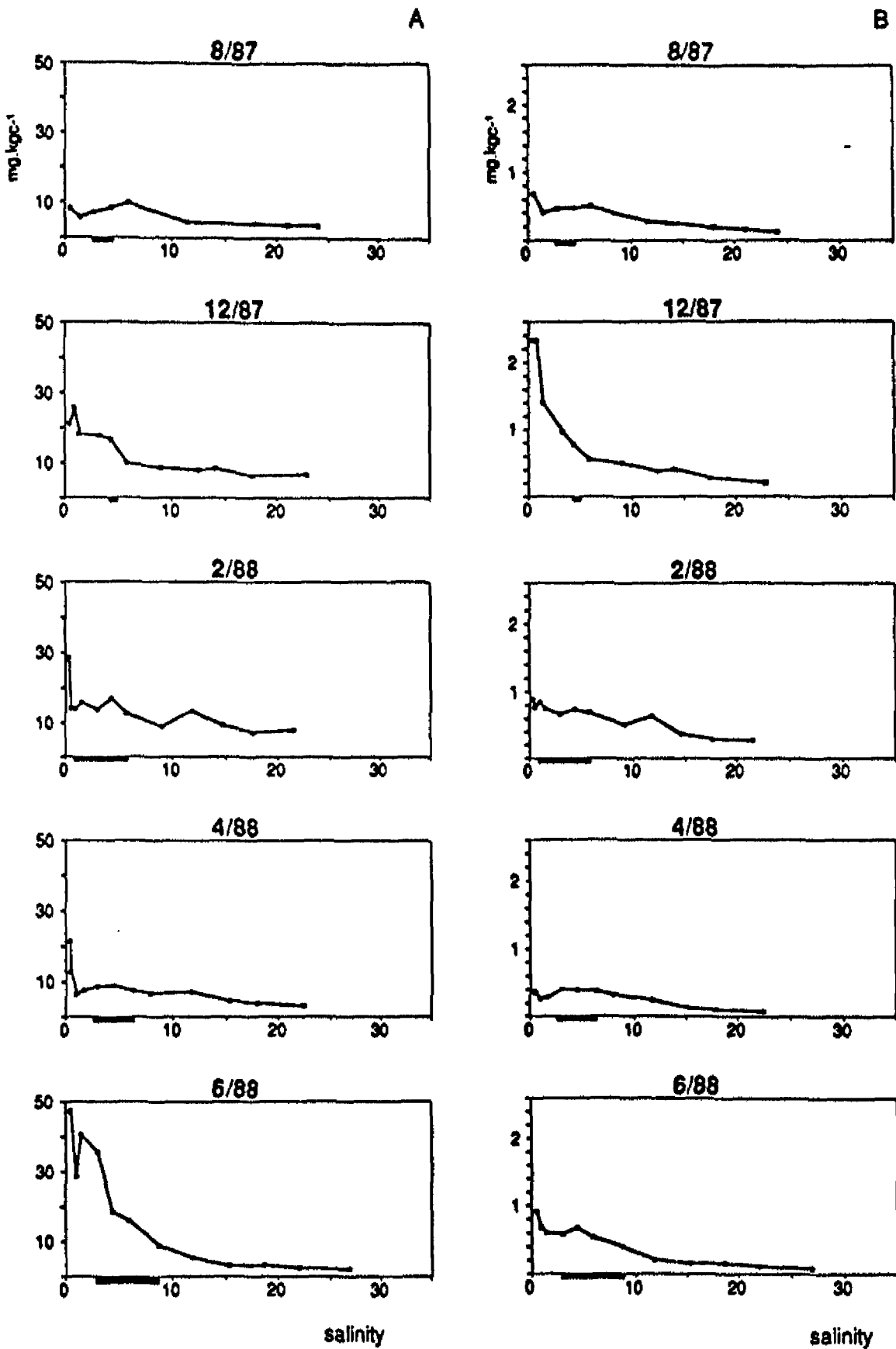


Fig. 3: Particulate concentrations of (A) BAP and (B) PCB 138 (in mg.kg⁻¹) as a function of salinity for all cruises. The salinities with the highest observed particulate matter concentrations are indicated with horizontal bars on the x-axis.

$N_{Cl} =$ < tri > < tetra > < penta > < hexa > < hepta >

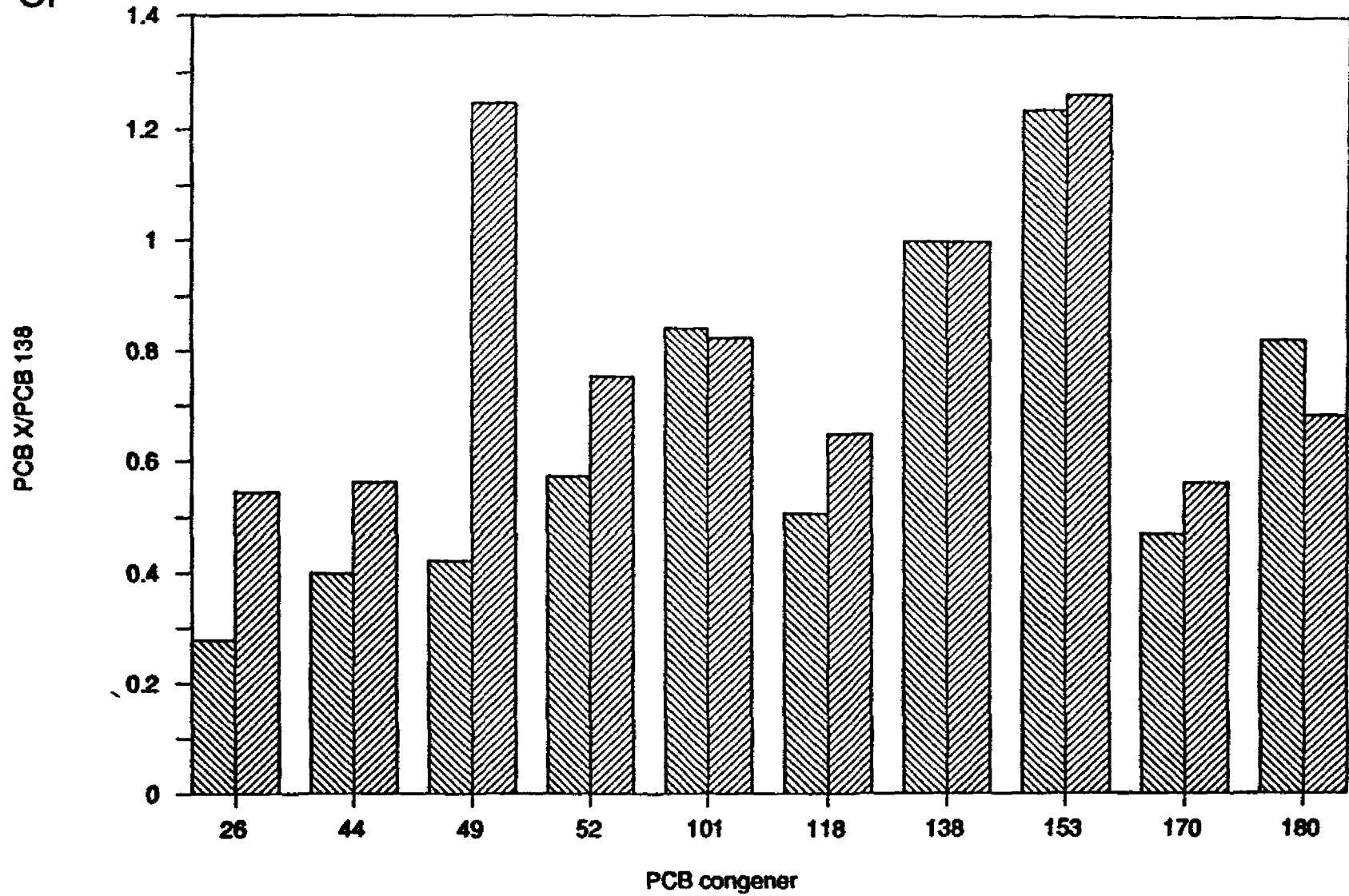


Fig. 4: The particulate PCB patterns at Hoboken (▨) and Vlissingen (▩) in February 1988. Concentrations are normalized to the PCB 138 concentration.

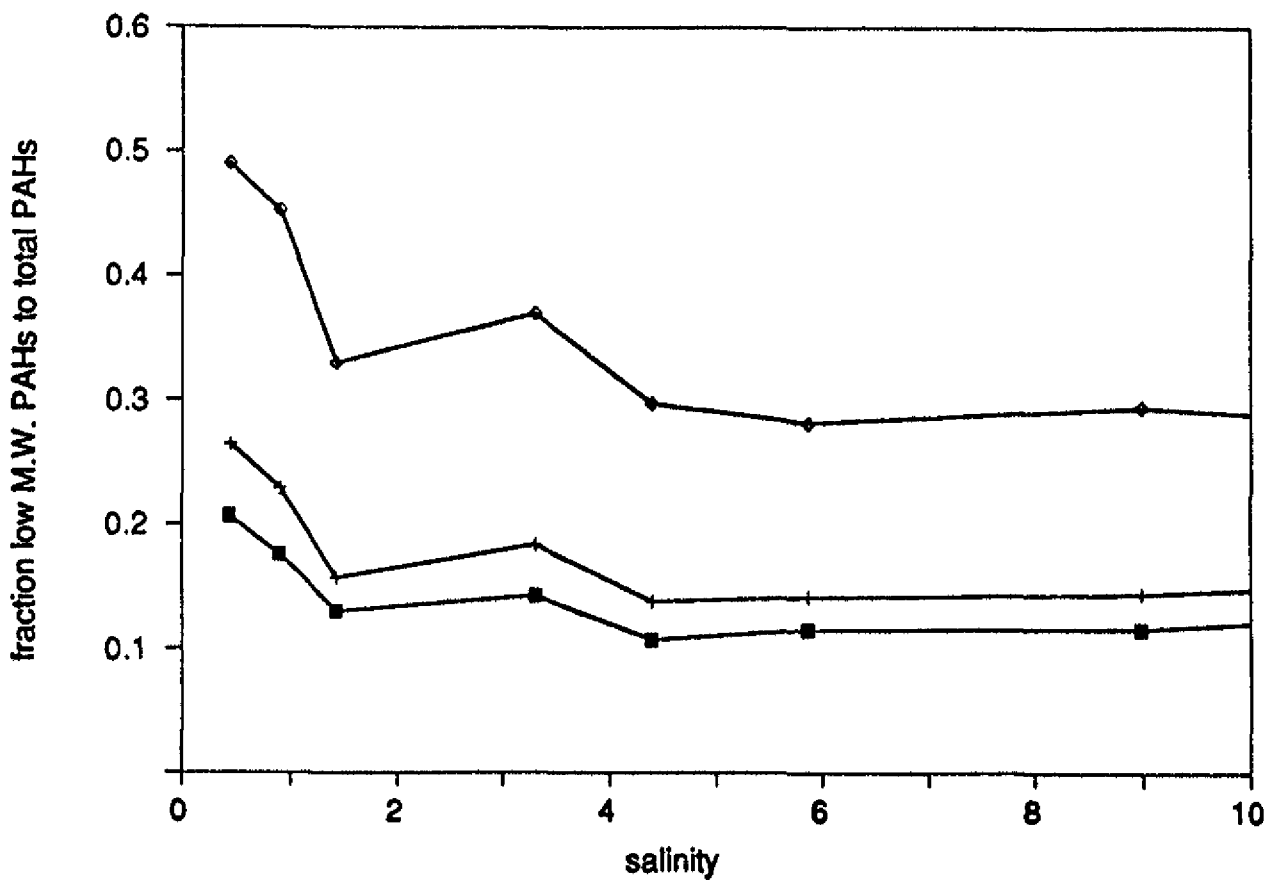


Fig. 5: The ratio of PHE (■), PHE + ANT(+) and PHE + ANT + FLA (◆) to total PAHs, as a function of salinity in the upper estuary in December.

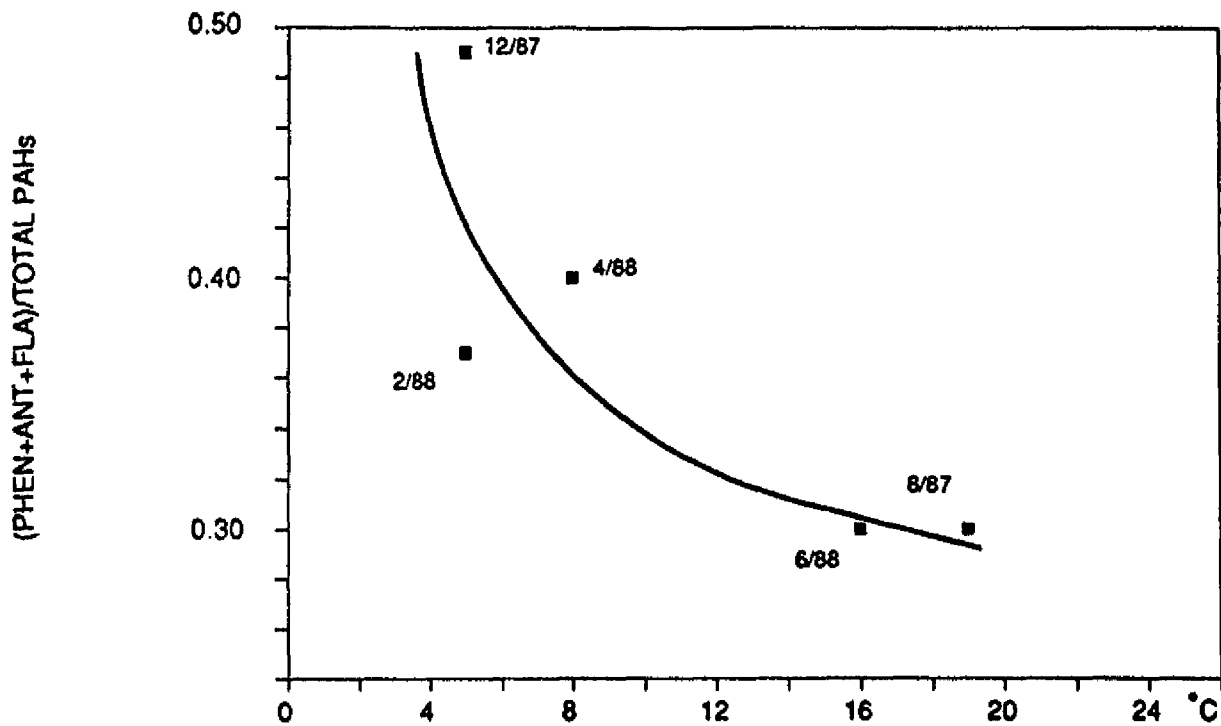


Fig. 6: The ratio of (PHE + ANT + FLA) to total PAHs at Hoboken as a function of watertemperature for all cruises. The line is fitted by the eye.

29 december 1989

88

Bijlage: Analyse resultaten PCBs en PAKs. Daarna zijn tevens per tocht een aantal algemene waterkwaliteitskenmerken vermeld.

FILE: 1986.WK1

cruise: 11-13/03/1986

locatie			PCBs in water, in ng/L														
S	x	y	#18	#15	#26	#28	#31	#49	#52	#44	#101	#82	#118	#153	#138	#180	#170
0.58	82688	357214			0.28			0.65	0.77	0.65	0.20	0.05	0.15	0.13	0.13	0.07	0.04
1.07	84260	361577	1.56	0.94	0.15	0.80	0.74	0.50	0.56	0.52	0.23	0.07	0.15	0.18	0.17	0.09	0.05
1.56	83130	361425	2.12	1.10	0.24	0.90	0.83	0.50	0.59	0.53	0.17	0.08	0.14	0.15	0.13	0.08	0.04
2.41	79587	364970		0.52	0.11	0.27	0.25	0.22	0.20	0.22	0.10	0.03	0.10	0.09	0.07	0.04	0.02
4.54	78741	368126	1.94	1.11		0.70	0.65	0.39	0.45	0.41	0.17	0.06	0.09	0.11	0.09	0.06	0.03
5.98	77526	369154	1.90	1.25	0.22	0.63	0.62	0.43	0.49	0.40		0.08	0.17	0.18	0.16	0.09	0.04
11.08	73875	376083	2.21	1.21	0.17	0.72	0.66	0.34	0.44	0.40	0.13	0.04	0.11	0.09	0.10	0.03	0.03
19.08	64026	376404	0.46	0.33	0.04	0.20	0.20	0.21	0.19	0.15	0.10	0.03	0.07	0.06	0.05	0.02	0.01
21.62	53341	376429	0.34	0.21		0.18	0.18	0.19	0.15	0.13	0.09	0.05	0.05	0.08	0.09	0.05	
27.07	27916	383001	0.35	0.21	0.04	0.18	0.16	0.18	0.11	0.09	0.04	0.01	0.02	0.04	0.04	0.01	0.01

S	PCBs in zwevend slib in ng/g														
	#18	#15	#26	#28	#31	#49	#52	#44	#101	#82	#118	#153	#138	#180	#170
0.58	6.3	4.1	1.1			5.6	8.7	5.6	20.1	31.0	12.6	39.1	35.1	28.1	13.8
1.07	4.5	3.0	0.7			3.9	5.7	4.0	14.6	24.1	10.2	29.2	27.3	20.9	11.0
1.56	3.3	2.0	0.6			3.3	4.7	3.4	14.7	23.7	10.3	31.1	28.2	23.4	11.4
2.41	2.8	1.8	0.6			3.9	6.1	4.2	16.4	25.5	10.2	31.7	29.0	22.7	11.4
4.54	2.6	2.1	0.6			2.6	3.2	2.8	10.9	16.7	8.5	23.8	22.8	18.3	9.2
5.98	4.4	3.0	0.9			3.6	3.8	3.0	11.5	21.8	12.0	27.6	27.0	21.0	10.5
11.08	2.5	1.4	1.4	1.8	1.8	3.2	5.3	3.7	12.0	16.7	5.8	21.3	17.0	15.0	7.1
19.08	1.5	1.3	0.4	1.1	1.0	2.0	2.4	1.7	6.3	10.6	4.8	12.7	11.5	9.4	4.6
21.62	1.8	0.8	0.5	1.1	1.0	1.8	2.1	1.5	4.7	7.9	4.2	8.4	7.4	5.4	2.7
27.07	0.8	0.4	2.2	1.8	2.0	2.8	2.8	2.6	2.8	3.9	2.3	5.0	4.6	3.1	1.6

NB!! De extractierendementen waren voor het particulier materiaal te laag (1^o pentaan-extractie)

S	PAKs in ng/L						PAKs in ng/g					
	FLA	BBF	BKF	BAP	IP	BP	FLA	BBF	BKF	BAP	IP	BP
0.58	53.7	0.8		0.7			460.4	440.0	179.6	364.7	579.9	622.4
1.07	42.7	1.2	0.7	1.4	1.7	0.8	552.9	512.9	214.9	367.1	668.5	616.1
1.56	31.6	0.9					370.9	308.0	114.9	205.6	424.0	423.6
2.41	24.6						430.5	427.7	176.1	318.1	595.4	547.3
4.54	22.6				0.7		325.7	382.8	154.2	273.9	485.2	476.0
5.98	19.0				1.0	0.7	431.3	370.9	189.9	275.5	451.9	439.6
11.08	15.3						128.9	302.3	125.7	220.4	370.5	356.9
19.08	8.0						213.4	220.2	86.3	137.8	257.9	233.0
21.62	5.5		0.4	0.5	0.7	0.5	190.8	181.3	72.7	116.4	204.6	195.6
27.07	5.1						164.7	160.8	66.2	103.2	187.5	174.6

29 december 1989

89

cruise: 15-17/04/1986

s	locatie			PCBs in water, in ng/L													
	x	y	[#18	#15	#26	#28	#31	#49	#52	#44	#101	#82	#118	#153	#138	#180
0.48	85483	359299	1.49	0.83	0.79	0.45	0.52	0.46	0.52	0.43	0.19	0.06	0.13	0.15	0.14	0.07	0.04
1.03	79033	364656		1.24	0.50	0.37	0.38	0.40	0.54	0.40	0.21	0.08	0.17	0.25	0.25	0.12	0.07
1.40	79906	365495		1.20	0.54	0.54	0.55		0.65	0.49	0.23	0.06	0.18	0.19	0.17	0.10	0.05
2.54	77257	369573	1.22	0.83	0.43	0.45	0.44	0.37	0.50	0.35	0.19	0.05	0.12	0.13	0.12	0.06	0.03
3.97	77141	372845	1.56	1.00	0.38	0.39	0.36	0.37	0.44	0.31	0.14	0.04	0.09	0.09	0.08	0.04	0.02
4.96	75799	374075	1.71	0.84	0.32	0.53	0.53	0.78	0.53	0.43	0.16	0.04	0.11	0.10	0.08	0.04	0.02
5.90	73320	376849	1.15	0.66	0.29	0.30	0.29	0.32	0.39	0.29	0.14	0.04	0.08	0.09	0.08	0.04	0.02
7.78	72570	379269	1.17	0.73	0.30	0.41	0.42	0.40	0.45	0.37	0.15	0.04	0.09	0.10	0.09	0.04	0.02
14.23	60261	382667	0.55	0.34	0.15	0.20	0.20	0.19	0.22	0.17	0.10	0.04	0.07	0.08	0.07	0.04	0.02
21.02	40597	376598	0.24	0.13	0.06	0.09	0.09	0.11	0.09	0.07	0.04	0.02	0.04	0.04	0.04	0.01	0.01
25.50	28079	383098	0.23	0.14	0.07			0.25	0.09	0.06	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	

s	PCBs in zwevend slib in ng/g														
	#18	#15	#26	#28	#31	#49	#52	#44	#101	#82	#118	#153	#138	#180	#170
0.48	2.7	1.9	0.8	2.2	2.2	4.0	6.0	4.2	18.6	28.7	12.9	39.5	36.7	30.0	14.1
1.03	3.8	2.3	0.8	2.8	2.5	5.1	6.7	4.5	16.9	27.8	13.2	35.7	31.4	23.8	10.7
1.40	4.3	3.3	1.7	3.6	3.4	6.1	9.5	6.2	19.6	26.7	14.5	31.9	29.2	22.8	10.7
2.54	4.9	5.1	1.4	4.5	3.6	6.2	8.9	6.3	20.3	29.3	15.4	33.4	31.2	22.5	11.5
3.97	5.0	0.9	6.2	8.1	6.6	11.2	15.9	15.6	28.4	40.7	18.8	49.3	44.6	36.0	16.5
4.96	1.9	1.5	1.1	2.2	1.8	2.9	4.4	2.7	9.2	9.2	5.1	15.3	14.4	10.4	5.0
5.90	3.0	2.5	1.0	2.6	2.2	4.5	7.1	4.3	16.5	18.0	9.3	28.9	25.9	19.5	9.2
7.78	2.7	2.0	1.0	2.2	1.9	4.0	6.4	3.9	14.7	16.9	8.0	25.0	23.2	17.2	8.5
14.23	1.7	2.2	0.8	1.3	1.1	2.5	2.9	1.8	6.8	10.7	5.3	12.7	11.9	8.4	4.5
21.02	1.0	0.8	0.7	1.2	1.2	2.0	1.5	1.3	3.1	4.5	2.7	5.8	5.4	4.0	2.2
25.50	0.6	0.5	0.7	0.8	0.8	2.1	0.9	1.1	1.9	2.7	1.8	3.2	2.9	1.8	0.9

NB!! De extractierendementen waren voor het particulier materiaal te laag (1* pentaan-extractie)

29 december 1989

90

cruise: 13-15/05/1986

locatie			[PCBs in water, in ng/L]														
s	x	y	#18	#15	#26	#28	#31	#49	#52	#44	#101	#82	#118	#153	#138	#180	#170
0.55			1.10	0.92	0.08	0.36	0.32	0.67	0.56	0.43	0.27	0.18	0.14	0.16	0.14	0.08	0.04
1.51			0.81	0.74	0.08	0.25	0.17	0.35	0.35	0.27	0.13	0.06	0.05	0.07	0.06	0.04	0.02
3.00	81531	362737	1.13	0.89	0.13	0.41	0.29	0.50	0.60	0.47	0.24	0.14	0.12	0.14	0.11	0.06	0.03
4.64	79218	363989	1.06	0.97	0.07	0.38	0.34	0.42	0.55	0.45	0.16	0.10	0.10	0.06	0.06	0.04	0.01
6.01	77275	372269	0.68	0.54	0.05	0.24	0.20	0.31	0.36	0.27	0.16	0.10	0.07	0.10	0.08	0.04	0.02
9.21	73312	377224	0.52	0.54	0.04	0.24	0.20	0.28	0.30	0.20	0.14	0.10	0.06	0.08	0.08	0.04	0.02
15.15	60706	381486	0.28	0.43	0.04	0.12	0.12	0.22	0.17	0.14	0.10	0.06	0.05	0.08	0.07	0.05	0.02
21.03	40665	376650	0.23	0.18	0.03	0.12	0.11	0.21	0.15	0.11	0.07	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03	0.01
25.58	27826	382983	0.14	0.09	0.01	0.08	0.09	0.13	0.08	0.08	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01

s	[PCBs in zwevend slib in ng/g]														
	#18	#15	#26	#28	#31	#49	#52	#44	#101	#82	#118	#153	#138	#180	#170
0.55	12.2	7.7	2.5	10.8	8.4	16.5	19.4	13.6	38.1	50.6	30.8	60.0	59.3	35.8	17.9
1.51	8.1	8.5	1.5			11.1	14.8	9.1	30.7	40.3	25.2	53.9	48.6	35.0	17.5
3.00	7.7	6.1	1.5			10.9	15.0	9.9	30.0	40.6	24.3	51.4	46.7	32.0	16.8
4.64															
6.01	7.3	5.4	1.3	7.8	6.5	10.1	14.0	8.7	27.0	37.0	22.6	47.4	43.7	27.2	14.4
9.21	4.1	3.7	0.9			6.7	9.1	6.3	20.6	25.2	14.3	32.0	29.8	20.2	10.3
15.15	3.0	3.7	0.6			4.0	3.9	3.2	8.8	9.8	6.7	13.7	12.9	8.8	4.5
21.03	2.1	2.2				2.8	2.2	2.6	4.4	5.3	4.1	6.8	6.2	3.6	2.1
25.58	6.4	2.1	3.2			6.3	4.0	4.2	5.6	6.5	5.2	7.8	6.7	3.8	2.3

NB!! slibextractie: 2* met pentaan.

=====

29 december 1989

91

cruise: 10-12/06/1986

s	locatie		[PCBs in water, in ng/L]														
	x	y	#18	#15	#26	#28	#31	#49	#52	#44	#101	#82	#118	#153	#138	#180	#170
0.48	84808	358266	1.09	0.82	0.14	0.35	0.36	0.46	0.46	0.33	0.21	0.15	0.09	0.15	0.14	0.06	0.03
1.73	85016	365010	0.94	0.71	0.07	0.35	0.35	0.39	0.41	0.38	0.17	0.10	0.07	0.07	0.09	0.02	0.01
3.25	81344	362821	0.85	0.64	0.06	0.32	0.30	0.34	0.38	0.29	0.16	0.10	0.06	0.08	0.07	0.02	0.01
5.47	79508	364961	0.84	0.69	0.09	0.30	0.28	0.33	0.37	0.26	0.16	0.11	0.08	0.09	0.09	0.03	0.02
7.85	73402	376862	0.80	0.60	0.09	0.28	0.25	0.28	0.35	0.25	0.15	0.08	0.08	0.10	0.10	0.05	0.04
12.03	69713	377521	0.70	0.53	0.05	0.27	0.25	0.28	0.35	0.25	0.14	0.07	0.05	0.07	0.06	0.04	0.02
18.19	60511	380815	0.30	0.24	0.03	0.15	0.18	0.15	0.20	0.15	0.09	0.07	0.06	0.06	0.06	0.03	0.02
23.22	50444	376295	0.25	0.15	0.02	0.10	0.11	0.11	0.10	0.09	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.01
27.31	27838	383905	0.20	0.13	0.02	0.09	0.09	0.12	0.10	0.08	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
34.30	-2103	419045	0.15	0.08	0.01	0.09	0.09	0.08	0.09	0.08	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	

s	[PCBs in zwevend slib in ng/g]														
	#18	#15	#26	#28	#31	#49	#52	#44	#101	#82	#118	#153	#138	#180	#170
0.48	8.1	5.2	3.6	5.0	3.5	14.5	18.5	11.9	42.6	67.6	24.1	80.9	68.7	59.1	27.6
1.73	4.6	3.0	1.1	3.5	3.0	7.7	11.9	6.6	27.6	45.3	17.5	55.7	46.7	42.2	20.0
3.25	5.0	3.8	1.2	4.7	3.6	8.0	12.2	7.6	28.5	40.9	17.2	49.8	43.6	36.2	18.5
5.47	5.3	4.1	1.4	4.9	3.2	9.2	13.8	8.3	29.0	37.7	16.6	46.2	40.2	31.1	14.9
7.85	3.6	3.0	1.0	3.8	3.0	5.9	9.4	6.2	21.8	25.1	12.1	34.4	30.5	22.5	11.4
12.03	2.2	1.6	0.5	3.2	2.9	6.2	7.8	6.5	13.8	15.5	8.6	20.2	17.9	11.4	6.4
18.19	1.7		0.5			3.3	4.7	3.0	11.9	9.9	7.0	13.5	11.4	6.8	3.6
23.22	0.8		0.4			1.5	1.3	0.9	3.6	3.9	3.0	4.7	3.9	2.6	1.4
27.31	1.2	0.2	0.7	1.7	1.2	2.2	2.1	1.4	5.3	5.6	4.8	7.0	4.8	3.1	1.5
34.30	0.7	0.7				0.4	0.6	0.5	0.8	0.9	1.0	1.9	1.7	0.8	0.4

NB!! Slibextractie: 2* met pentaan.

s	[PAKs in ng/L]						[PAKs in ng/g]					
	FLA	BBF	BKF	BAP	IP	BP	FLA	BBF	BKF	BAP	IP	BP
0.48	1.2	0.6		0.5	0.7		754	276	281	557	569	401
1.73	5.9						675	245	257	560	611	51
3.25	7.7			0.3			638		225	461	423	
5.47	7.3						612		228	466	480	360
7.85	5.5	0.6		0.4			452	246	208	426	520	325
12.03	5.2	0.2		0.1			536	552	188	446	483	37
18.19	2.1						296	208	103	174	208	137
23.22	3.4						178	145	66	116	158	103
27.31	4.2	0.2	0.1	0.1	0.1		132		50	83	83	99
34.30	1.6	0.1					10	10	3			

FILE: SAWS.WK1

ALLE CONCENTRATIES IN NG/GII
AUGUSTUS 1987

sal	x	y	pcb 26	pcb 28	pcb 31	pcb 44	pcb 49	pcb 52	pcb 101	pcb 118	pcb 138	pcb 153	pcb 170	pcb 180
0.55	81000	354200	3.6	14.8	15.3	18.5	24.1	27.1	49.5	33.7	69.5	80.3	31.8	57.7
1.48	81300	362800	2.2	9.4	9.3	12.9	14.0	18.6	31.0	20.5	38.8	45.6	16.6	28.8
2.83	80400	366100	1.6	7.2	6.5	9.9	11.0	15.9	27.5	18.4	35.4	42.8	16.5	27.9
4.43	78200	368500	1.4	5.7	4.9	8.2	8.9	12.9	22.3	16.0	31.4	35.3	14.5	24.5
6.02	77400	370700	1.8	6.4	7.7	10.4	11.2	15.2	24.6	16.4	31.4	36.8	14.4	24.4
11.57	72300	379200	0.8	3.4	3.6	4.5	5.3	7.2	11.5	8.2	14.3	17.2	6.4	10.7
17.91	56800	383100	1.3	6.6	6.7	4.9	5.6	5.7	7.5	5.7	9.8	11.8	4.4	7.0
21.08	42300	375200	0.8	3.4	4.6	3.1	5.0	3.9	5.6	4.4	7.1	8.8	3.0	4.8
23.99	35300	382900	0.3	1.9	2.1	1.6	3.2	2.4	3.3	2.7	4.1	5.2	1.9	2.6

sal	acen	flu	fen	ant	fla	pyr	baa	chr	bep	bbf	bkf	bap	bghip	dba	ip	foc
0.55	581	328	932	254	2114	2222	873	565	635	951	373	823	524	42	616	0.101
1.48	285	160	564	155	854	1111	434	269	443	658	295	542	373	37	389	0.096
2.83	259	141	473	139	814	976	384	361	426	666	293	539	378	43	403	0.076
4.43	248	136	427	147	743	928	383	357	422	619	292	539	377	37	396	0.066
6.02	168	121	385	130	788	860	407	270	449	689	293	615	409	44	479	0.063
11.57	185	103	369	80	393	363	182	167	192	291	138	228	176	21	197	0.052
17.91	189	120	523	70	368	306	165	176	170	262	120	192	159	15	172	0.049
21.08	133	81	345	56	332	273	150	146	139	219	86	161	134	14	151	0.045
23.99	72	42	172	39	227	174	114	108	103	164	75	117	96	13	115	0.035

DECEMBER 1987

sal	x	y	pcb 26	pcb 28	pcb 31	pcb 44	pcb 49	pcb 52	pcb 101	pcb 118	pcb 138	pcb 153	pcb 170	pcb 180
0.44	80900	355100	3.7	15.5	18.3	43.7	26.9	72.8	148.7	109.3	203.2	206.0	96.2	157.7
0.90	84100	358000	4.2	14.3	19.3	37.1	24.8	58.4	111.4	79.1	146.8	153.7	65.5	114.8
1.42	84800	358400	3.7	15.0	16.9	23.5	18.2	35.8	60.3	40.9	73.4	81.9	31.4	53.3
3.30	80100	363300	2.3	7.4	9.5	13.4	12.2	20.5	34.9	23.7	44.4	52.3	19.3	34.6
4.39	80400	366100	1.8	7.3	7.0	12.3	11.6	18.4	32.3	21.5	42.0	49.4	19.2	33.1
5.86	77200	372900	2.0	7.1	8.8	11.4	11.5	16.0	24.1	16.5	32.0	40.5	15.6	27.2
8.98	72800	378800	1.6	7.7	6.7	9.0	9.4	12.9	18.4	13.6	25.8	30.6	11.8	21.2
12.58	61000	378600	1.3	6.0	6.0	6.5	8.8	9.4	14.2	10.6	19.0	23.4	8.4	15.1
14.12	59700	383600	1.3	6.1	6.2	6.8	7.8	8.2	11.9	9.0	16.4	19.3	7.6	12.3
17.50	54300	377200	0.9	4.1	3.7	4.3	7.5	5.9	9.9	7.7	13.4	16.6	6.1	10.1
22.83	40700	375900	1.0	5.3	4.9	3.4	8.4	4.7	6.4	5.5	8.4	10.3	3.8	5.8

sal	acen	flu	fen	ant	fla	pyr	baa	chr	bep	bbf	bkf	bap	bghip	dba	ip	foc
0.44	2058	2735	12490	3438	13636	8414	4715	3803	2227	3673	1771	1836	1797	234	2227	0.087
0.90	800	993	4920	1462	6249	3964	2239	1329	1142	1892	906	1623	939	128	1107	0.063
1.42	502	365	1721	351	2279	2899	835	789	718	951	432	937	628	58	586	0.052
3.30	420	366	1653	475	2145	1695	866	751	606	948	392	809	543	74	605	0.046
4.39	405	262	1250	367	1857	2359	870	755	667	949	462	893	615	61	581	0.054
5.86	379	201	841	194	1021	1465	483	450	466	639	315	575	428	39	401	0.058
8.98	273	154	607	150	787	744	359	342	355	543	213	436	329	36	346	0.051
12.58	376	171	744	130	685	1376	321	305	354	484	217	392	340	29	294	0.049
14.12	275	132	639	103	584	1234	283	285	310	406	184	335	300	23	245	0.040
17.50	194	101	379	92	515	428	242	231	249	403	151	293	242	32	247	0.046
22.83	261	132	731	75	498	942	235	228	249	347	154	269	258	22	207	0.040

29 december 1989

95

FILE: POH.WK1

* = berekend.

feb86

sal	O2	zw.st.	POC(X) T	chfl-a	feof.	PON(X)	13C	POC	tot. pigm.	C/N
			*					(mg/L)	*	*
0.59	1.5	228	8.3	1.6				18.9		
1.28	2.9	117	11.3	2.0				13.2		
2.51	3.7	124	8.4	2.1				10.4		
2.55	3.2	415	7.1	1.8				29.6		
4.96	5.3	630	7.3	2.2				45.7		
7.74	6.8	445	6.5	1.7				29.1		
15.14	10.4	88	6.0	0.7				5.3		
20.34	10.5	111	5.3	1.2				5.9		
26.15	10.5	81	5.4	1.5				4.4		
31.26	10.5	58	5.2	1.9				3.0		

maa 86

sal	O2	zw.st.	POC(X) T	chfl-a	feof.	PON(X)	13C	POC	tot. pigm.	C/N
			*					(mg/L)	*	*
0.58	0.1	143	14.7	4.2				21.0		
1.07	0.1	89	18.9	3.5				16.8		
1.56	0.1	91	4.8	3.3				4.4		
2.41	0.2	216	15.6	2.8				33.7		
4.54	1.4	81	9.6	2.6				7.8		
5.98	2.5	36	12.7	2.7				4.6		
11.08	6.7	184	9.7	2.1				17.9		
19.08	10.8	83	6.3	0.9				5.2		
21.62	11.1	90	3.4	0.5				3.1		
27.07	11.4	65	4.3	0.5				2.8		

epr86

sal	O2	zw.st.	POC(X) T	chfl-a	feof.	PON(X)	13C	POC	tot. pigm.	C/N
			*					(mg/L)	*	*
0.48	0.0	113	9.3	7.5				10.5		
1.03	1.3	36	8.9	7.5				3.2		
1.40	0.0	234	8.4	7.7				19.6		
2.54	0.6	54	7.8	7.9				4.2		
3.97	2.3	57	5.4	8.1				3.1		
4.96	3.4	266	6.5	7.5				17.2		
5.90	4.5	96	6.1	7.7				5.9		
7.78	5.9	95	6.1	7.0				5.8		
14.23	8.3	46	4.3	6.1				2.0		
21.02	9.0	44	4.3	5.7				1.9		
25.50	9.9	42	10.0	5.3				4.2		

mei 86

sal	O2	zw.st.	POC(X) T	chfl-a	feof.	PON(X)	13C	POC	tot. pigm.	C/N
			*					(mg/L)	*	*
0.55	0.0	16	17.5	15.5	26.09	1.62	-31.03	2.8	27.71	
1.51	0.0	59	8.6	15.0	23.13	2.71	-29.23	5.1	25.84	
3.00	0.0	25	10.0	14.7	16.00	1.68	-30.08	2.5	17.68	
4.64	0.0	471	6.7	14.5	18.36	4.78	-27.15	31.4	23.14	
6.01	0.0	93	6.8	14.4	9.92	2.18	-27.20	6.3	12.1	
9.21	3.4	29	6.9	12.4	2.83	0.60	-26.92	2.0	3.43	
15.15	6.5	25	6.0	12.3	4.08	0.35	-26.09	1.5	4.43	
21.03	7.5	15	6.6	11.6			-24.61	1.0		
25.58	8.5	13	10.0	11.0	14.85	0.29	-22.33	1.3	15.14	

jun 86

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC (mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.48	0.1	27	13.7	15.8	18.39	1.01			3.7	19.4	
1.73	0.3	102	8.2	16.2	22.39	1.41			8.4	23.8	
3.25	0.3	141	7.2	16.4	21.45	0.76			10.1	22.21	
5.47	0.7	92	7.6	16.5	16.88	1.18			7.0	18.06	
7.85	2.2	75	7.7	16.1	11.10	0.88			5.8	11.98	
12.03	6.3	22	9.1	15.5	18.11	0.71			2.0	18.82	
18.19	9.2	11	11.8	14.9	17.47	0.35			1.3	17.82	
23.22	8.7	36	6.1	14.6	8.62				2.2	8.62	
27.31	8.7	10	8.5	14.2	14.35	0.49			0.8	14.84	
34.30	8.6	1	35.0	12.3	4.32			-22.91	0.3	4.32	

febr 87

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC (mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.59	1.9	101	6.3	4.2	2.64	0.41	0.40		6.4	3.05	15.75
1.04	0.2	27	7.8	4.6	1.78	0.21	0.52		2.1	1.99	15.00
1.26	0.3	133	6.9	4.5	2.17	0.42	0.32		9.2	2.59	21.56
2.94	1.1	79	6.5	4.3	1.28	0.34	0.30		5.1	1.62	21.67
4.34	2.3	194	6.0	4.2	1.27	0.38	0.31		11.6	1.65	19.35
6.10	3.9	239	5.8	3.8	1.39	0.46	0.34		13.9	1.85	17.06
9.90	7.4	81	6.0	3.0	1.14	0.40	0.31		4.9	1.54	19.35
12.85	9.0	95	5.1	2.7			0.25		4.8		20.40
14.89	9.6	108	3.5	2.5	0.43	0.14	0.17		3.8	0.57	20.59
17.95	10.2	94	3.0	2.2			0.15		2.8		20.00
20.95	10.7	26	3.9	2.3			0.23		1.0		16.96
25.85	10.7	27	3.4	2.4	0.64		0.22		0.9	0.64	15.45

apr 87

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC (mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.51	2.7	67	7.0	8.2	15.79	0.67	0.43		4.7	16.46	16.28
0.95	2.2	146	5.7	8.3	12.01	1.45	0.31		8.3	13.46	18.39
1.45	2.5	114	6.0	8.3	6.43	0.64	0.28		6.8	7.07	21.43
2.76	3.5	231	4.2	8.0	5.49	1.47	0.23		9.7	6.96	18.26
4.76	5.4	156	5.0	7.3	5.59	1.38	0.28		7.8	6.97	17.86
6.23	6.5	203	6.0	6.8	1.98	0.53	0.27		12.2	2.51	22.22
8.72	7.9	99	5.1	6.3	2.19	0.53	0.23		5.0	2.72	22.17
12.60	8.9	106	4.0	5.8	2.52	0.35	0.25		4.2	2.87	16.00
16.50	9.6	226	2.3	5.3	3.37	0.33	0.14		5.2	3.7	16.43
18.00	9.8	32	4.3	5.2	2.81	0.18	0.37		1.4	2.99	11.62
20.90	10.0	58	4.3	5.1	5.03	0.35	0.35		2.5	5.38	12.29
23.70	10.3	47	3.8	4.9	6.19	0.22	0.37		1.8	6.41	10.27

mei 87

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC (mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.90	0.1	223	6.6	14.3	30.60	1.44	0.68		14.7	32.04	9.71
1.01	0.2	138	5.6	14.5	31.30	1.47	0.65		7.7	32.77	8.62
1.46	0.1	209	5.2	14.2	28.30	2.11	0.41		10.9	30.41	12.68
2.96	0.4	50	6.6	14.1	17.80	1.15	0.58		3.3	18.95	11.38
4.56	0.4	46	6.6	13.9	15.70	1.46	0.53		3.0	17.16	12.45
6.06	0.2	112	5.4	13.8	11.80	1.38	0.41		6.0	13.18	13.17
9.13	3	205	6	13	9.74	0.94	0.35		12.3	10.68	17.14
11.95	7.2	26	6.4	12.3	15.30	0.52	0.62		1.7	15.82	10.32
15.34	10.2	13	10.7	11.8	38.50	0.54	1.06		1.4	39.04	10.09
17.75	11.5	10	13.5	11.6	42.70	0.50	1.24		1.4	43.2	10.89
23.05	11.0	8	15.2	11.1	33.90	0.55	1.56		1.2	34.45	9.74
27.39	10.7	11	11.7	10.6	21.00	0.39	1.22		1.3	21.39	9.59

jul 87

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC *(mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.98	0.1	80	7.4	21.4	53.08	6.46	0.44		5.9	59.54	16.82
1.51	0.1	163	6.6	20.9	17.72	3.45	0.29		10.8	21.17	22.76
2.99	0.3	74	7.4	20.7	38.16	2.97	0.42		5.5	41.13	17.62
4.33	0.2	31	8.7	20.5	40.95	3.42	0.59		2.7	44.37	14.75
6.03	0.3	36	7.9	20.5	21.16		0.5		2.8	21.16	15.80
8.99	2.0	15	10.2	20.3	22.50	3.15	0.99		1.5	25.65	10.30
11.90	4.5	33	7.6	20.2	16.82	2.17	0.70		2.5	18.99	10.86
15.23	5.9	45	5.6	19.8	8.88	1.40	0.38		2.5	10.28	14.74
17.85	7.0	7	10.8	19.6	15.28	0.61	0.84		0.8	15.89	12.86
23.63	7.0	38	5.0	18.7	18.66	2.06	0.41		1.9	20.72	12.20
28.64	8.9	6	6.3	18.1	14.90	0.58	0.90		0.4	15.48	7.00

aug87

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC *(mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.55	0.1	36	10.1	20.0	7.10	0.23	0.59	-30.91	3.6	7.33	17.12
1.48	0.3	33	9.6	20.1	11.70	0.23	0.49		3.2	11.93	19.59
2.83	0.3	70	7.6	20.0	8.31		0.40		5.3	8.31	19.00
4.43	0.3	167	6.6	20.1	10.16	0.31	0.29		11.0	10.47	22.76
6.02	0.5	127	6.3	20.2	7.27	0.21	0.31		8.0	7.48	20.32
8.66	3.5	27	6	19.8	8.22	0.26	0.33		1.6	8.48	18.18
11.57	4.8	23	5.2	19.8	3.35	0.45	0.25		1.2	3.8	20.80
15	5.8	30	5.4	19.5	2.55	0.45	0.23		1.6	3	23.48
17.91	6.3	18	4.9	19.4	3.03		0.28		0.9	3.03	17.50
21.08	6.8	24	4.5	19.3	3.79		0.28		1.1	3.79	16.07
23.99	7.3	69	3.5	19.1	7.39		0.21		2.4	7.39	16.67
26.73	8.1	16	3.9	19.0	4.08		0.34		0.6	4.08	11.47

okt87

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC *(mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.42	0.2	96	6.5	12.9	11.1	0.4	0.53		6.24	11.5	12.26
1.01	0.3	57	6.1	13.5	21.7	0.4	0.42		3.477	22.1	14.52
1.5	0.3	171	5.5	13.6	18.6	0.4	0.36		9.405	19	15.28
3.02	0.35	107	5.3	13.8	13.6	0.2	0.35		5.671	13.8	15.14
4.21	0.5	138	4.7	14	11.7	0.3	0.31		6.486	12	15.16
5.9	1.75	39	4.9	13.8	6.9	0.2	0.34		1.911	7.1	14.41
9.3	5.3	35	4.2	13.3	3.4	0.1	0.29		1.47	3.5	14.48
11.94	6.35	17	3.9	13.2	3.9	0.1	0.31		0.663	4	12.58
14.85	7.2	34	3.2	13.2	3.4	0.1	0.26		1.088	3.5	12.31
17.73	7.4	76	3	13.2	3.3		0.23		2.28	3.3	13.04
23.34	7.8	25	3.1	13.5	3.2		0.28		0.775	3.2	11.07
29.1	8	15	2.5	13.2	2.4		0.3		0.375	2.4	8.33

dec87

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC (mg/L)	tot. pig	C/N *
0.44	0.0	76	8.7	3.8	0.39	0.30	0.39	-26.66	6.6	0.69	22.31
0.90	1.1	59	6.3	4.1	0.40	0.05	0.42		3.7	0.45	15.00
1.42	1.8	11	5.2	4.5	0.17	0.26	0.45		0.6	0.43	11.56
3.30	3.4	62	6.3	5.2	0.50	0.72	0.31		3.9	1.22	20.32
4.39	4.1	117	5.4	5.5	0.25	0.17	0.22		6.3	0.42	24.55
5.86	5.3	66	5.8	5.0	0.29	0.52	0.26		3.8	0.81	22.31
8.98	6.7	58	5.1	4.6	0.16	0.10	0.23		3.0	0.26	22.17
12.58	7.8	28	4.9	4.4	0.27	0.17	0.23		1.4	0.44	21.30
14.12	7.9	26	4.0	4.4	0.51	0.11	0.19		1.0	0.62	21.05
17.50	8.6	16	4.6	4.6	0.44		0.23		0.7	0.44	20.00
22.83	8.9	17	4.0	5.0	0.37	0.21	0.22		0.7	0.58	18.18
27.92	9.6	15	3.7	5.5	0.39	0.14	0.27		0.6	0.53	13.70

feb88

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC *(mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.32	3.7	116	4.2	5.6	1.75	0.50	0.35	-26.66	4.9	2.25	12.00
0.52	4.4	44	5.1	5.9	1.89	0.40	0.29	-27.04	2.2	2.29	17.59
0.96	5.4	170	4.3	6.2	3.80	0.88	0.28	-26.83	7.3	4.68	15.36
1.54	6.4	193	4.3	6.0	2.29	0.57	0.22	-26.76	8.3	2.86	19.55
3.02	7.7	212	3.7	5.7	1.02	0.28	0.20	-26.68	7.8	1.3	18.50
4.35	8.4	126	3.4	5.5	1.32	0.37	0.18	-26.50	4.3	1.69	18.89
5.73	8.8	140	2.8	5.4	1.00	0.27	0.17	-26.43	3.9	1.27	16.47
9.14	9.3	60	2.7	5.3	1.19	0.58	0.21	-25.93	1.6	1.77	12.86
11.88	9.8	76	2.3	5.2	0.99	0.30	0.16	-25.38	1.7	1.29	14.37
14.75	10.5	28	2.7	5.2	0.71		0.21	-24.43	0.8	0.71	12.86
17.65	10.5	77	2.6	5.2	1.23	0.48	0.21	-23.82	2.0	1.71	12.38
21.56	10.6	44	2.1	5.3	0.92	0.30	0.21	-23.28	0.9	1.22	10.00

apr88

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC *(mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.42	1.2	82	8.4	10.5				-28.11	6.9		
0.49	1.8	63	7.9	10.4					5.0		
1.01	3.4	31	8.3	10.1					2.6		
1.72	4.2	51	7.2	10.1					3.7		
3.00	5.2	104	6.5	9.7					6.8		
4.50	6.0	201	6.0	9.4					12.1		
6.33	6.8	108	5.9	9.0					6.4		
8.00	7.5	98	5.8	8.8					5.7		
11.84	9.2	30	5.2	8.6					1.6		
15.32	9.6	17	6.7	8.4					1.1		
17.96	9.8	22	6.2	8.3					1.4		
22.47	9.8	20	6.0	8.1					1.2		

jun88

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC *(mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.51	0.0	44	9.8	18.5	26.94			-30.91	4.3	26.94	
0.97	0.0	112	8.2	18.1				-29.82	9.2		
1.48	0.0	50	8.0	18.0				-31.04	4.0		
3.06	0.0	154	6.9	17.8				-28.80	10.6		
4.42	0.0	425	5.8	17.7				-27.88	24.6		
5.97	0.0	317		17.7				-27.66			
8.71	1.5	108	7.1	17.3	5.31			-27.66	7.7	5.31	
11.89	4.8	43	7.4	17.1				-27.64	3.2		
15.28	6.6	14	8.4	16.7	5.11				1.2	5.11	
18.66	7.1	43	5.5	16.3				-25.10	2.4		
22.01	6.9	23	7.6	16.1				-24.15	1.7		
26.84	7.1	23	5.9	15.6	1.70			-24.06	1.4	1.70	

jan89

sal	O2	zw.st.	POC(%)	T	chl-a	feof.	PON(%)	13C	POC *(mg/L)	tot. pigm. *	C/N *
0.43	0.0	86	7.2	6.4					6.2		
1.00	0.0	18	7.3	6.8					1.3		
1.53	0.3	47	6.0	7.0					2.8		
3.01	0.5	80	6.2	7.4					5.0		
4.10	0.9	157	5.3	7.6					8.3		
6.20	2.6	93	6.1	7.3					5.7		
8.85	5.2	140	4.4	6.9					6.2		
11.44	7.3	36	5.0	6.4					1.8		
15.17	9.0	60	4.4	6.4					2.6		
18.25	9.5	28	7.0	6.3					2.0		
21.07	9.6	41	5.0	6.4					2.0		
25.15	9.7	46	3.4	6.5					1.6		

HOOFDSTUK 4

OCCURRENCE AND BEHAVIOUR OF SEVERAL GROUPS OF ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN THE SCHELDT ESTUARY

R. van Zoest and G.T.M. van Eck

INHOUDSOPGAVE

ABSTRACT	100
4.1. Introduction	101
4.2. Materials and methods	101
4.2.1. Sampling	101
4.2.2. Analysis	102
4.3. Results and discussion	103
4.3.1. Occurrence and behaviour	103
4.3.2. Ecotoxicology	106
References	107
Tables	109
Figures	113
Bijlage: Analyse resultaten overige organische microverontreinigingen	116

ABSTRACT

Between May 1986 and January 1989, samples were taken at three occasions in the heavily polluted Scheldt estuary, in order to determine pathways and fate of organic micropollutants. One group parameter (cholinesterase inhibition activity, CHOL) and 30 individual compounds (including chlorobenzenes, chloronitrobenzenes, volatile halocarbons and pesticides) were detected at least once. Another 10 organic pollutants were identified and quantified by GC/MS analysis. Many other, as yet unidentified, compounds were also present. The river Scheldt appeared to be the major source for most pollutants, although emissions along the estuary were also detected.

Most pollutants were removed from the water during estuarine mixing (non-conservative behaviour) probably due to various processes, such as volatilization, degradation and photolysis. The fractional loss for most volatile halocarbons was approximately 75%, but sometimes 100% (e.g. trichloromethane). The fractional loss for CHOL was seasonally dependent: 5-10% in winter, and 35-40% in summer months.

For most compounds reasonable agreement was found when observed sediment-water partition coefficients (K_{oc}) were compared to predicted values. Pronounced deviations were present, however, indicating non-equilibrium conditions, probably because of slow sorption kinetics.

The concentrations measured in the inflowing freshwater were compared with recently published ecotoxicological freshwater quality objectives. The results show that some organic pollutants (e.g. hexachlorobenzene, CHOL, lindane, 1,1,1-trichloroethane) always exceeded the published ecotoxicological risk values, suggesting that these pollutants may have an impact on the ecosystem of the Scheldt estuary.

4.1. Introduction

The Scheldt estuary is a coastal plain estuary, situated in the South-West Netherlands and North-West Belgium (Fig. 1). The Scheldt estuary is well-mixed under conditions of average freshwater discharge. The residence time of the estuarine water is two to three months. Both the fluvial and upper estuary are heavily polluted, as a result of large waste water discharges. This causes, for example, low or even zero oxygen concentrations in the upper estuary.

Monthly measurements in unfiltered water on the Dutch-Belgian border indicate the occurrence of many organic micropollutants (Rijkswaterstaat, 1985). Many of these pollutants appear on the priority list of the European Community (Dekker, 1983). Pathways and fate, and possible ecotoxicological effects are, however, poorly documented.

During a period of approximately three years (May 1986 - January 1989), the Scheldt estuary was frequently sampled in order to study the behaviour of organic micropollutants. Considerable attention was given to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) (Van Zoest & Van Eck, submitted). These two groups of organic micropollutants unquestionable have an impact on marine organisms (e.g. Reijnders, 1980). The occurrence of other groups of organic pollutants in the Scheldt estuary was also investigated in order to:

- assess the present concentration levels of these pollutants, as well as their variation in time and space,
- determine their behaviour, and
- compare the measured concentrations with recently published ecotoxicological values (Van de Gaag et al., 1989) in order to evaluate possible effects on the ecosystem.

In the present study the following organic micropollutants, for which readily available analytical procedures exist, were investigated: chlorinated benzenes (CBs), the group parameter cholinesterase inhibition activity (CHOL), pentachlorophenol (PCP), volatile C₁, C₂ and C₃ halogenated hydrocarbons (VCHs), mono-chloronitrobenzenes (CNBs), hexachlorocyclohexanes (HCHs), dieldrin, endrin and α -endosulfan. Besides, a sample was analyzed by GC/MS for the identification of as many compounds as possible.

To our knowledge, this study is the first detailed report on the occurrence and behaviour of these pollutants in the Scheldt estuary.

4.2. Materials & methods

4.2.1 Sampling

A survey of the three different sampling campaigns with the compounds analyzed is given in Table 1.

Firstly, in May 1986 one water sample was taken at the Dutch-Belgian border (buoy 87, Fig.1) for GC/MS analysis. Secondly, in June 1986 nine samples were taken over the entire estuary to determine the presence of HCHs, mono-CNBs, dieldrin, endrin and α -endosulfan. The samples were pressure-filtered with very pure nitrogen, using a teflon-coated filtration apparatus equipped with

pre-weighed glass-fibre filters (ϕ 29 cm). The filtrated water was transported to the laboratory in stainless steel drums. The filters were deep frozen until analysis. Thirdly, from August 1987 to February 1989 four stations (Fig. 1) were sampled five times for VCHs, PCP, CHOL and CBs. The samples for VCHs, PCP and CHOL were stored in dark brown glass bottles. The samples for CHOL were preserved with dichloromethane (5:1, v/v). For CBs, up to 1000 dm³ water was centrifuged with a continuous-flow centrifuge equipped with removable teflon plates. The water samples were kept cool in dark brown glass bottles. The particulate matter samples were frozen until analysis. At Hoboken and Vlissingen duplicate samples were always taken. Salinity, temperature, dissolved oxygen and pH were continuously recorded during each cruise.

4.2.2. Analysis

The organic micropollutants from the 10 dm³ water sample were concentrated on an XAD-4 resin and subsequently extracted with dichloromethane. The concentrated extract (with added internal standards) was routinely analyzed for 74 compounds by GC/MS. Detection limits ranged from 0.01-0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, depending on the compound.

The samples collected in June 1986 were treated as described by Duinker & Hillebrand (1983). Briefly, the water was extracted with n-hexane using a continuous liquid-liquid extractor. The oven-dried (60 °C) filters with suspended matter were weighed and Soxhlet extracted with n-pentane for 16 hours. After concentration and clean-up with Al₂O₃, PCBs (not reported here) and the organic compounds reported here, were separated by eluting the 1 cm³ extract on a silica gel column. The detection limit was 0.1 ng·dm⁻³ for dissolved and 0.1 ng·g⁻¹ for particulate compounds. Recoveries, as determined by re-extraction of the sample, were always better than 80%.

In the samples taken during the third sampling campaign, VCHs were determined according to Van de Meent et al. (1986) and PCP was determined as described by Wegman & Van den Broek (1983). Detection limits for VCHs and PCP were 0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. CHOL was determined according to procedures from the Netherlands Normalisation Institute (NEN 6526, 1987). The detection limit was 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. The inhibition activity is expressed in paraoxon-equivalents. Dissolved CBs were extracted twice with petroleum ether. The (wet) particulate matter was extracted first with acetone and subsequently with petroleum ether. The petroleum ether was decanted and a subsample injected into a capillary gas chromatography with electron capture detection. Detection limits for dissolved CBs were 80-130 ng·dm⁻³ for DiCBs, 15-25 ng·dm⁻³ for TriCBs, 25-45 ng·dm⁻³ for TetraCBs (TeCBs) and 25 ng·dm⁻³ for PentaCB (PeCB) and HexaCB (HCB). Detection limits for particulate CBs were dependent on the amount of extracted particulate matter and were 3-15 for DiCBs, 0.6-1.0 for TriCBs, 0.9-1.8 for TeCBs and 1.0 ng·g⁻¹ for PeCB and HCB. The reproducibility of the CHOL, PCP, VCHs and CBs analyses, as determined with the duplicate samples from Hoboken and Vlissingen was satisfactory. Precision was generally better than 10% , with the exception of particulate CBs (15%).

4.3. Results and discussion

4.3.1. Occurrence and behaviour

The concentrations of the compounds determined in the 10 dm³ water sample by GC/MS are given in Table 2. A summary of the results for dissolved and particulate organic compounds (CNBs, HCHs, dieldrin, endrin and α -endosulfan), determined in the second sampling campaign, is given in Table 3. The results for CHOL, PCP, VCHs and CBs for the four sampling stations of the third sampling campaign are summarized in Table 4. Some examples of salinity (S)-concentration plots are shown in Fig. 2a-d.

GC/MS analysis. Eleven of the 74 routinely monitored organic micropollutants were identified and quantified by GC/MS (Table 2). The group of 11 compounds covers several chemical applications: insecticides (e.g. simazine), intermediates (e.g. mono-CB) and solvents (e.g. tetrachloroethene). To our knowledge, measurements of these compounds are scarce or absent in the literature. Weber & Ernst (1983), however, reported similar concentration levels of tributylphosphate in three German estuaries.

In the Scheldt sample, a great number of other peaks could not be identified. Further effort is needed to quantify these unknown chemicals and to elucidate their environmental fate. One would expect that certain compounds, measured during the two subsequent sampling campaigns, would also have been detected by GC/MS. Only tetrachloroethene, however, was identified. Other compounds such as CBs and CNBs, expected to be identified by GC/MS, were not detected, indicating that their concentrations were well below the detection limit for GC/MS.

CNBs, HCHs, dieldrin, endrin and α -endosulfan. Most compounds were detected throughout the entire salinity interval, except particulate CNBs (Table 3). Lindane (γ -HCH) was found in remarkably high concentrations (up to 125 ng.dm⁻³), indicating its present use in the watershed of the Scheldt. In three German estuaries, Weber & Ernst (1983) reported lindane concentrations of up to 100 ng.dm⁻³. Dieldrin and endrin were still present in measurable concentrations (Table 3) despite the ban on their use since 1981 (EEC, 1979).

In general, dissolved concentrations (except for CNBs) decreased with increasing salinities, indicating that the river Scheldt is the major source for these compounds. Dissolved γ -HCH behaved conservatively, whereas dissolved CNBs showed maximum concentrations at S = 8-12 (Fig. 2a). Dissolved endrin and α -HCH also had peaks at S = 8-12, though somewhat less pronounced. The maxima in the concentration plots may be caused by emissions or desorption. It can be calculated, however, that desorption alone cannot explain these maxima, since the particulate organic compound, as well as the suspended matter concentrations, were too low to cause an increase of approximately 1 ng.dm⁻³ for dissolved CNBs (Fig. 2a). An emission of industrial waste water at Bath is therefore probably responsible for the maxima. Another maximum of dissolved CNBs was found at S = 23, near Ternauzen, where water from a canal and industrial waste water are discharged into the estuary.

Particulate concentrations of these group of compounds generally decreased with increasing salinities as a result of the mixing of riverine with (rela-

tively) unpolluted marine particulates. (Van Zoest & Van Eck, submitted).

CBs, VCHs, CHOL and PCP. Dissolved 1,3-DiCB, 1,3,5-TriCB, Tetra-, Penta- and HexaCBs could never be detected (with the exception of 1,2,3,4-TetraCB in December 1987), and are therefore not included in Table 4. The concentrations of the other dissolved CBs were also very low: 89% of all measurements in the estuary were below detection limits. The S-concentration plots that could be drawn indicated firstly, that the Scheldt river was the major source and secondly, non-conservative behaviour.

Particulate CBs could be detected more often, although 47% of all measurements were below detection limits. The PeCB and HCB concentrations in the river Scheldt were considerably higher than those reported by Duinker et al. (1984). Particulate CBs generally decreased with increasing salinities, primarily because of the mixing of riverine and marine particulates.

Both dissolved and particulate CB concentrations varied considerably in time. Particulate CB concentrations in winter were higher than in summer (e.g. 1,2,4-TriCB, Fig. 2b), and in summer, dissolved CBs could only be detected at Hoboken. Three processes may explain these observations: microbial degradation, photolysis, both thought to be more important in summer, and volatilization, of which it is not clear whether it predominates in summer or winter. It can be argued that volatilization will be higher in summer, since Henry's Law Constant is positively correlated to the temperature (e.g. Gossett, 1987). In winter, however, the average wind speed is considerably higher and this also favours volatilization (Southworth, 1979). Of the three processes just mentioned, volatilization was found to be the most important removal process in Lake Ontario (Oliver, 1987) and in marine mesocosms (Wakeham et al., 1986). Biodegradation appeared to be relatively unimportant for (^{14}C -labelled) mono-CB, 1,4-DiCB and 1,2,4-TriCB. (Wakeham et al., 1986).

Table 4 shows that tetrachloromethane always had low concentrations. 1,1,1-trichloroethane, trichloromethane, trichloroethene and tetrachloroethene always showed strongly decreasing concentrations when the salinity increased, suggesting the river Scheldt as the major source. 1,1,1-Trichloroethane once showed highest concentrations at buoy 87, indicating a possible source for this compound in the upper estuary. Concentrations of 1,2-dichloropropane, dibromochloromethane, tribromomethane and bromochloromethane were generally below detection limits, although measurable concentrations were sometimes encountered in the estuary, probably as a result of emissions.

VCHs have low sediment-water partition coefficients (e.g. Sabljic, 1984). It can be shown that VCHs in the Scheldt estuary largely occur in the dissolved phase (e.g. the dissolved fraction of trichloroethene is always higher than 95%). Thus, the S-VCH plots in Fig. 2c (with tetrachloroethene as an example) may be evaluated in terms of the behaviour of dissolved concentrations.

Fig. 2c indicates non-conservative behaviour of VCHs in the Scheldt estuary. Variabilities in the riverine concentrations cannot explain the pattern observed, since concentration levels always decreased with increasing salinities. The removal of VCHs may be explained by volatilization, microbial degradation and/or photolysis. In a similar study in the Back estuary, Helz &

Hsu (1978) concluded that volatilization and biodegradation were the dominant removal processes for VCHs. Concentration levels in the Back estuary, however, were up to 10 times higher than in the Scheldt estuary.

An estimation of the fractional loss may be obtained using the S-concentration plots. One can determine the extrapolated riverine concentration from the linear section of the plot, and thus the fraction removed in the estuary (cf. Officer, 1979). The fractional loss averaged approximately 75% for most VCHs, independent of the sampling cruise. However, trichloromethane, for example, was detected only once at Vlissingen (January 1989) and the fraction usually removed may be considered to be 100 %.

The behaviour of VCHs is very similar, which is not surprising considering the resemblance within the group: Henry's Law Constants vary only slightly (Gosset, 1987). No major differences in the fractional loss were observed between summer and winter months. This may indicate that for VCHs the volatilization rate is relatively high in both summer and winter, because of the relation between Henry's Law Constants and the temperature (summer) and high wind speeds (winter).

PCP, which is still intensively used as a biocide, was mainly detected in the estuary in winter (only once in summer at Hoboken). Weber & Ernst (1983) also reported PCP concentrations up to 100 ng.dm^{-3} in three German estuaries. PCP is removed very fast in the Scheldt estuary (Table 4). Biodegradation and photolysis are probably the most important removal mechanisms (Pignatello et al., 1983).

The organic micropollutants that determine the cholinesterase inhibition activity (CHOL) consist mainly of organophosphates and carbamates, which are used as pesticides. Both groups have low octanol-water partition coefficients and relatively high water solubilities (Karickhoff, 1981). CHOL is also removed in the upper estuary (Fig.2d), but much less than VCHs. The fractional loss was 5-10% in winter months, and 35-40% in summer months. The most important removal mechanisms are probably biodegradation and hydrolysis. These two processes both influence the environmental fate of organic compounds to a larger extent during periods with higher temperatures. Volatilization is probably of less importance, because of the formation of hydrogen bonds with water molecules.

Partition coefficients. The data from the second sampling campaign and the CBs from the third allow us to calculate sediment-water partition coefficients. Karickhoff (1981) has shown that the partition coefficients, normalized to particulate organic carbon (i.e. K_{OC}), are fairly constant and that K_{OC} can be predicted by the octanol-water partition coefficient (K_{OW}) of the hydrophobic compound.

In Fig.3, our $\log K_{OC}$ values (median and range) are plotted as a function of $\log K_{OW}$, and compared to the predicted $\log K_{OC}$, according to Karickhoff's empirical relation. It appears that the K_{OC} values observed are fairly well predicted by the empirical relation, although ranges of the observed K_{OC} are rather high (up to a factor of 5, except for 1,2 DiCB: 10). The agreement with the predicted values, using Karickhoff's relation, did not improve when

summer and winter, or lower and upper estuarine samples were separated. Moreover, deviations tend to be higher with low log K_{oc} values (e.g. γ -HCH, CNBs). Oliver & Charlton (1984) found a similar trend for CBs in Lake Ontario.

We suggest that deviations are caused by non-equilibrium conditions in the Scheldt estuary, especially for the more reactive compounds. Due to volatilization from the dissolved phase and slow desorption (desorption half-lives averaged about 40 days at 20°C for some CBs (Oliver, 1985)), equilibrium is not achieved. This is supported by the fact that K_{oc} 's were always considerably lower at Hoboken than at buoy 87 (data not shown). The observed low K_{oc} values for γ -HCH cannot be explained at the present time.

4.3.2 Ecotoxicology

Very recently, new water quality objectives for surface fresh water based on ecotoxicological knowledge were published in the Netherlands (DBW/RIZA, 1989; Van der Gaag, 1989). The "ecotoxicological risk" values are based on No-Effect-Concentrations (NOEC) and LC₅₀ levels published in the literature, while also synergistic and antagonistic effects were taken into account. The published risk values are for normalized water samples, i.e. for water samples with a particulate matter concentration of 30 mg.dm⁻³ with 10% organic carbon. Risk values were determined for 118 organic micropollutants and eight heavy metals.

It was possible to compare the results for Hoboken for 16 compounds with the published risk values. The result of the comparison is given in Table 5. Table 5 shows that some compounds (1,1,1-trichloroethane, HCB, CHOL and γ -HCH) always had higher concentrations at Hoboken than the risk values, suggesting that these pollutants may have an impact on the freshwater ecosystem of the Scheldt. Other pollutants like e.g. PCP and TriCBs sometimes exceeded the risk values.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was carried out for the Tidal Waters Division of the Ministry of Transport and Public Works under contract DGW-865 by the Institute of Earth Sciences of the University of Utrecht.

We wish to thank the crews of MS "Argus" and "Delta" for their skilful assistance during the three sampling campaigns. The analyses of PCP and CHOL were performed by DBW/RIZA, CBs by KIWA, VCHs by RIVM, and CNBs, HCHs and pesticides by W. Pot (Tidal Waters Division). We gratefully acknowledge the work done by these laboratories. We would also thank F. v. Aalst (DBW/RIZA) for performing the GC/MS analysis. We thank Prof. C.H. Van der Weijden (Institute of Earth Sciences) and Dr. R.W.P.M. Laane (Tidal Waters Division), who made critical comments on the manuscript.

References

- DBW/RIZA, 1989. Kansen voor waterorganismen. Notanr. 89.016, DBW/RIZA, Lelystad, the Netherlands, p. 178 (in Dutch).
- De Bruijn, J., F. Busser, W. Seinen and J. Hermens, 1989. Determination of octanol/water partition coefficients for hydrophobic organic chemicals with the "slow-stirring" method. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8: 499-512.
- Dekker, R.H., 1983. Zwarte-lijststoffen; stand van zaken in de Europese Gemeenschappen. *H₂O*, 16: 274-279 (in Dutch).
- Duinker, J.C. and M.T.J. Hillebrand, 1983. Determination of selected organochlorines in seawater. In: K. Grasshoff, M. Ehrhardt and K. Kremling (Eds), *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie Weinheim, New York, pp. 290-309.
- Duinker, J.C., J.P. Boon and M.T.J. Hillebrand, 1984. Organochlorines in the Dutch Wadden Sea. Netherlands Institute for Sea Research. Publication series, 10: 211-228.
- EEC, 1979. Council Directive of 21 December 1978, 79/117/EEC.
- Gossett, J.M., 1987. Measurement of Henry's Law Constants for C₁ and C₂ chlorinated hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 202-208.
- Helz, G.R. and R.Y. Hsu, 1978. Volatile chloro- and bromocarbons in coastal waters. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 858-869.
- NEN 6526, 1987. Water-Bepaling van de cholinesteraseremmende activiteit, Nederlands Normalisatie Instituut, Delft, the Netherlands, p. 8 (in Dutch).
- Karickhoff, S.W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10: 833-846.
- Officer, C.B., 1979. Discussions of the behaviour of nonconservative dissolved constituents in estuaries. *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 9: 91-94.
- Oliver, B.G., 1985. Desorption of chlorinated hydrocarbons from spiked and anthropogenically contaminated sediments. *Chemosphere*, 14: 1087-1106.
- Oliver, B.G., 1987. Fate of some chlorobenzenes from the Niagara River in Lake Ontario. In: R.A. Hites and S.J. Eisenreich (Eds), *Sources and fates of aquatic pollutants*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 471-489.
- Oliver, B.G. and M.N. Charlton, 1984. Chlorinated organic contaminants on settling particulates in the Niagara River vicinity of Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 903-908.
- Pignatello, J.J., M.M. Martinson, J.G. Steiert, R.E. Carlson and R.L. Crawford, 1983. Biodegradation and photolysis of pentachlorophenol in artificial freshwater streams. *Appl. Environ. Microbiol.*, 46: 1024-1031.
- Reijnders, P.J.H., 1980. Organochlorine and heavy metal residues in harbour

seal (*Phoca vitulina*) population in the Dutch Wadden Sea. *Neth. J. Sea Res.*, 14: 30-65.

Rijkswaterstaat, 1985. Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren, DBW/RIZA, Lelystad, the Netherlands (in Dutch).

Sabljić, A., 1984. Predictions of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants by molecular topology. *J. Agric. Food Chem.*, 32: 243-246.

Southworth, G.R., 1979. The role of volatilization in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic environments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 21: 507-514.

Van de Meent, D., H.A. den Hollander, W.G. Pool, M.J. Vredenburg, H.A.M. van Oers, E. de Greef and J.A. Luyten, 1986. Organic micropollutants in Dutch coastal waters. *Water Sci. Technol.*, 18: 73-81.

Van der Gaag, M.A., P.B.M. Stortelder and L.A. van der Kooy, 1989. Ecotoxicologische aspecten van het begrip basiskwaliteit voor water: een pragmatische benadering. *H₂O*, 22: 322-324 (in Dutch).

Van Zoest, R. and G.T.M. van Eck. Behaviour of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Scheldt estuary. *Neth. J. Sea Res.* (in press).

Wakeham, S.G., E.A. Canuel and P.H. Doering, 1986. Geochemistry of volatile organic compounds in seawater: mesocosm experiments with ¹⁴C-model compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 1163-1172.

Weber, K. and W. Ernst, 1983. Vorkommen und Fluktuation von organischen Umweltchemicalien in deutschen Astuarien. *Vom Wasser*, 61: 111-123.

Wegman, R.C.C. and H.H. van den Broek, 1983. Chlorophenols in river sediment in the Netherlands. *Water Res.*, 17: 227-230.

Tables and figures

TABLE 1. Survey of the results of the three sampling campaigns

sampling date	n ¹	location ²	compounds analyzed ³	sampling mode ⁴
1. 26/5/86	1	buoy 87	74 compounds (routinely monitored)	10 dm ³ unfiltered water
2. 10-12/6/86	9	longitudinal gradient (0.5 - 27)	3 HCHs, 3 mono-CNBs, dieldrin, endrin, α -endosulfan	25-100 dm ³ water for dissolved and some grams of spm ⁵ for particulate compounds.
3. 25-26/8/87	4	Hoboken	9 VCHs, PCP,	1 dm ³ unfiltered
15-16/12/87	4	(0.45)	CHOL and 11 CBs	water for VCHs, PCP
17-18/2/88	4	buoy 87		and CHOL. 4 dm ³ water
15-16/6/88	4	(6.1)		for dissolved CBs
23-24/1/89	4	Hansweert (13.4) Vlissingen (25.8)		and some grams of spm ⁵ for particulate CBs

1: number of samples.

2: salinity between brackets. For 3. average of the five cruises.

3: abbreviations used:

HCHs: α -, β - and γ -hexachlorocyclohexanes.

CNBs: 2-, 3- and 4-chloronitrobenzenes.

VCHs: volatile C₁, C₂ and C₃ halogenated hydrocarbons.

PCP : pentachlorophenol.

CHOL: cholinesterase inhibition activity (group parameter).

CBs : chlorinated benzenes.

4: sampling depth always 3 m below water surface.

5: suspended particulate matter.

TABLE 2. Concentration of several organic micropollutants quantified by GC/MS at buoy 87 in the Scheldt estuary (May 1986).

Compound	concentration $\mu\text{g.dm}^{-3}$
Tetrachloroethene	0.25
Mono-chlorobenzene	0.09
1,2,3,-trichloropropane	0.03
Benzaldehyde	0.03
Nitrobenzene	0.13
Isochinoline	0.55
2-methylchinoline	0.08
α -nitronaphtalene	0.01
Tributylphosphate	0.15
1,4-dibutoxybenzene	0.02
Simazine	0.05

TABLE 3. Particulate (in ng.g^{-1}) and dissolved (in ng.dm^{-3}) concentrations of organic micropollutants in the Scheldt estuary measured during the June 1986 cruise (number of samples: 9).

Compound		median	min.	max.
α -HCH	ng.g^{-1}	0.1	-	0.3
	ng.dm^{-3}	1.0	0.5	1.4
β -HCH	ng.g^{-1}	0.6	-	1.7
	ng.dm^{-3}	0.7	0.1	1.1
γ -HCH	ng.g^{-1}	2.5	0.3	6.0
	ng.dm^{-3}	82	17	125
2-CNB	ng.g^{-1}	-	-	1.9
	ng.dm^{-3}	1.3	0.5	2.1
3-CNB	ng.g^{-1}	0.2	-	1.5
	ng.dm^{-3}	0.3	0.1	1.3
4-CNB	ng.g^{-1}	0.3	-	1.9
	ng.dm^{-3}	1.4	0.5	2.5
Dieldrin	ng.g^{-1}	3.7	1.2	6.7
	ng.dm^{-3}	0.8	0.3	1.4
Endrin	ng.g^{-1}	2.8	0.8	5.9
	ng.dm^{-3}	0.4	-	1.0
α -Endosulfan	ng.g^{-1}	1.0	0.4	1.9
	ng.dm^{-3}	0.7	0.1	1.2

-: concentration below the detection limit (0.1 ng.g^{-1} and 0.1 ng.dm^{-3} for particulate and dissolved compounds respectively)

TABLE 4. Concentrations of CBs, VCHs, PCP and CHOL in the Scheldt estuary (August 1987-January 1989).

Sampling station	HOBOKEN					BUOY 87			HANSWEERT			VLISSINGEN		
	Compound	unit	n ¹	median	min.	max.	median	min.	max.	median	min.	max.	median	min.
1,2-DICB	ng.g ⁻¹	2	46	20	72	22	18	26	8	-	16	7	-	14
1,2-DICB	ng.dm ⁻³	2	108	-	215	-	-	30	-	-	-	-	-	-
1,3-DICB	ng.g ⁻¹	2	18	9	28	15	9	20	4	-	9	36	7	64
1,4-DICB	ng.g ⁻¹	2	91	83	99	68	48	88	50	29	70	39	-	79
1,4-DICB	ng.dm ⁻³	2	158	-	315	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3-TrICB	ng.g ⁻¹	4	19	-	52	4	-	22	-	-	20	-	-	6
1,2,3-TrICB	ng.dm ⁻³	4	25	-	220	13	-	65	-	-	-	-	-	30
1,2,4-TrICB	ng.g ⁻¹	4	87	36	233	45	17	103	27	6	40	14	4	23
1,2,4-TrICB	ng.dm ⁻³	4	45	-	320	45	-	90	-	-	-	-	-	80
1,3,5-TrICB	ng.g ⁻¹	4	1	-	4	2	-	5	1	-	5	1	-	12
1,2,3,4-TetraCB	ng.g ⁻¹	4	11	6	113	4	-	10	5	-	10	5	-	19
1,2,3,4-TetraCB	ng.dm ⁻³	4	-	-	135	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,5-TetraCB	ng.g ⁻¹	4	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4,5-TetraCB	ng.g ⁻¹	4	-	-	21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PentaCB	ng.g ⁻¹	4	12	-	13	-	-	-	-	-	1	-	-	4
HexaCB	ng.g ⁻¹	4	76	15	121	13	1	106	1	-	124	-	-	51
Tetrachloromethane	µg.dm ⁻³	5	0.01	-	0.29	0.02	-	0.03	0.01	-	0.02	-	-	0.01
1,1,1-trichloroethane	µg.dm ⁻³	4	4.34	2.60	4.55	1.77	0.11	5.19	0.23	-	0.56	0.01	-	0.02
Trichloromethane	µg.dm ⁻³	5	0.35	0.14	1.64	0.24	0.10	0.58	-	-	0.20	-	-	0.19
Trichloroethene	µg.dm ⁻³	5	0.29	0.12	1.57	0.09	-	0.28	0.02	-	0.05	0.02	-	0.04
Tetrachloroethene	µg.dm ⁻³	5	1.40	0.93	3.52	0.49	0.08	1.56	0.16	0.02	0.25	0.02	-	0.02
1,2-dichloropropane	µg.dm ⁻³	5	-	-	0.54	-	-	0.50	-	-	0.34	-	-	0.32
Dibromochloromethane	µg.dm ⁻³	5	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	0.01
Tribromomethane	µg.dm ⁻³	5	-	-	0.53	-	-	0.06	-	-	0.31	-	-	0.07
Bromochloromethane	µg.dm ⁻³	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.59
PCP	µg.dm ⁻³	3	0.10	0.02	1.10	0.18	-	0.35	0.02	-	0.15	0.02	-	0.07
CHOL	µg.dm ⁻³	5	1.24	1.10	2.00	1.17	0.55	1.26	0.62	0.48	1.00	0.38	0.29	0.80

¹: number of observations.

-: concentration below the detection limits:

80-130 ng.dm⁻³ for dissolved and 3-15 ng.g⁻¹ for particulate DICBs;

15-25 ng.dm⁻³ for dissolved and 0.6-1.0 ng.g⁻¹ for particulate TriCBs;

25-45 ng.dm⁻³ for dissolved and 0.9-1.8 ng.g⁻¹ for particulate TeCBs;

25 ng.dm⁻³ for dissolved and 1.0 ng.g⁻¹ for particulate PeCB and HCB;

0.01 µg.dm⁻³ for PCP and VCHs;

0.1 µg.dm⁻³ for CHOL.

TABLE 5. Total micropollutant¹ concentrations at Hoboken (June 1986 - January 1989) compared with "ecotoxicological risk" values for freshwater (Van der Gaag et al., 1989).

compound	ecotoxicological risk value (in $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) for freshwater	total concentration ¹ at Hoboken (in $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	result ²
Tetrachloromethane	13	<d.l.- 0.29	-
Trichloroethene	2.2	0.12 - 1.57	-
Tetrachloroethene	4.9	0.93 - 3.52	-
1,1,1-trichloroethane	0.6	2.60 - 4.55	++
Σ -DiCB	2.2	<d.l.- 0.53	-
Σ -TriCB	0.43	<d.l.- 0.55	+
Σ -TetraCB	0.16	<d.l.- 0.14	-
PentaCB*	0.27	<d.l.- 0.013	-
HexaCB*	0.004	0.015- 0.121	++
Aldrin + dieldrin*	0.04	0.005	-
Endrin*	0.04	0.006	-
α -Endosulfan + -sulfate	0.01	0.002	-
τ -HCH	0.10	0.125	++
PCP	0.38	0.02 - 1.10	+
CHOL	0.5	1.10 - 2.00	++
Σ -mono-CNB	12	0.002	-

¹: Total concentration for the water phase normalized to a particulate matter concentration of $30 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ with 10% organic carbon.

²: ++ = Concentration always higher; + = concentration sometimes higher; - = concentration always lower than published risk value.

*: for the compounds with * no risk values for the waterphase were available. For these compounds particulate concentrations are compared to the published values for (benthic) sediment.

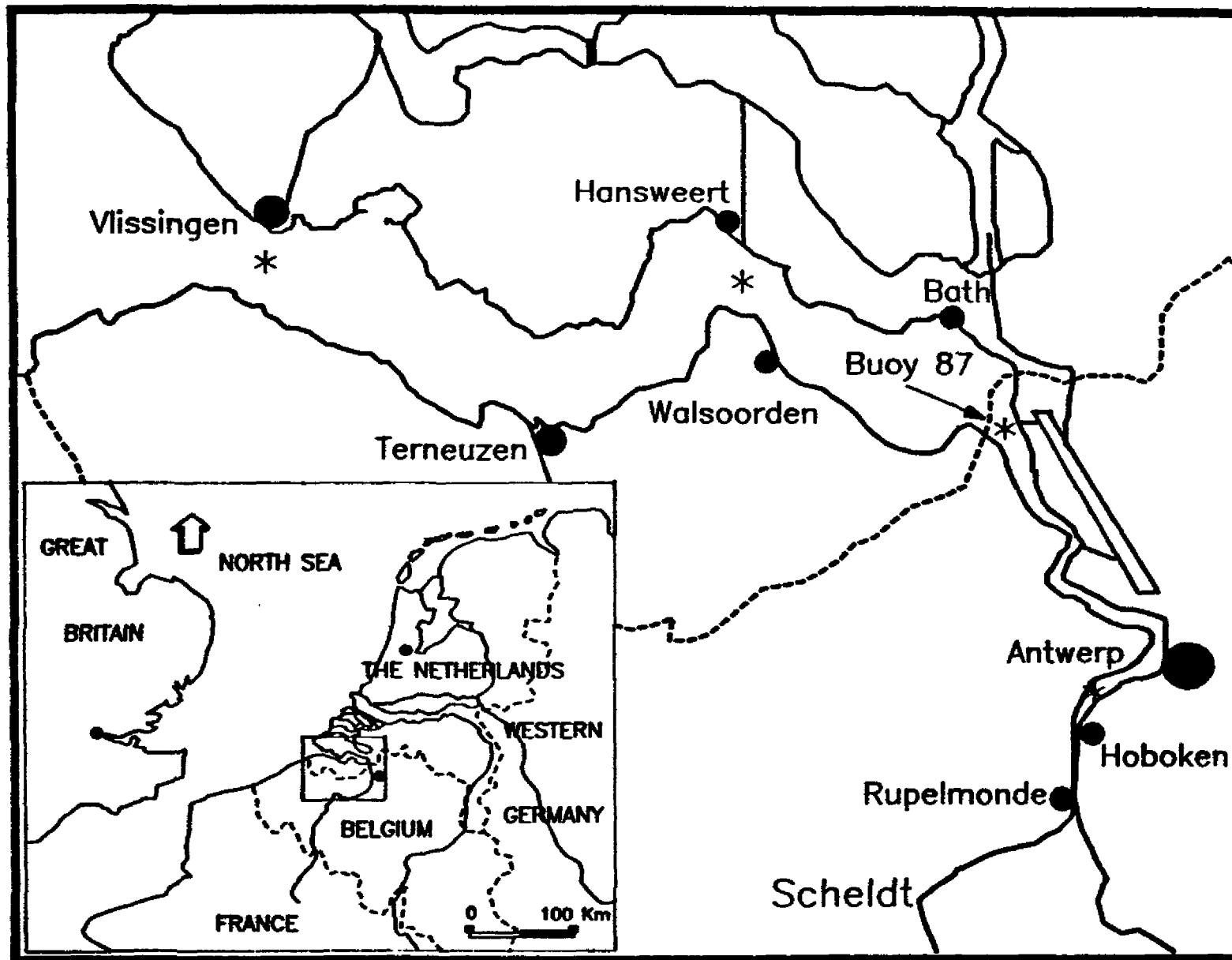


Fig. 1: The Scheldt estuary. The sampling stations are indicated by an asterisk.

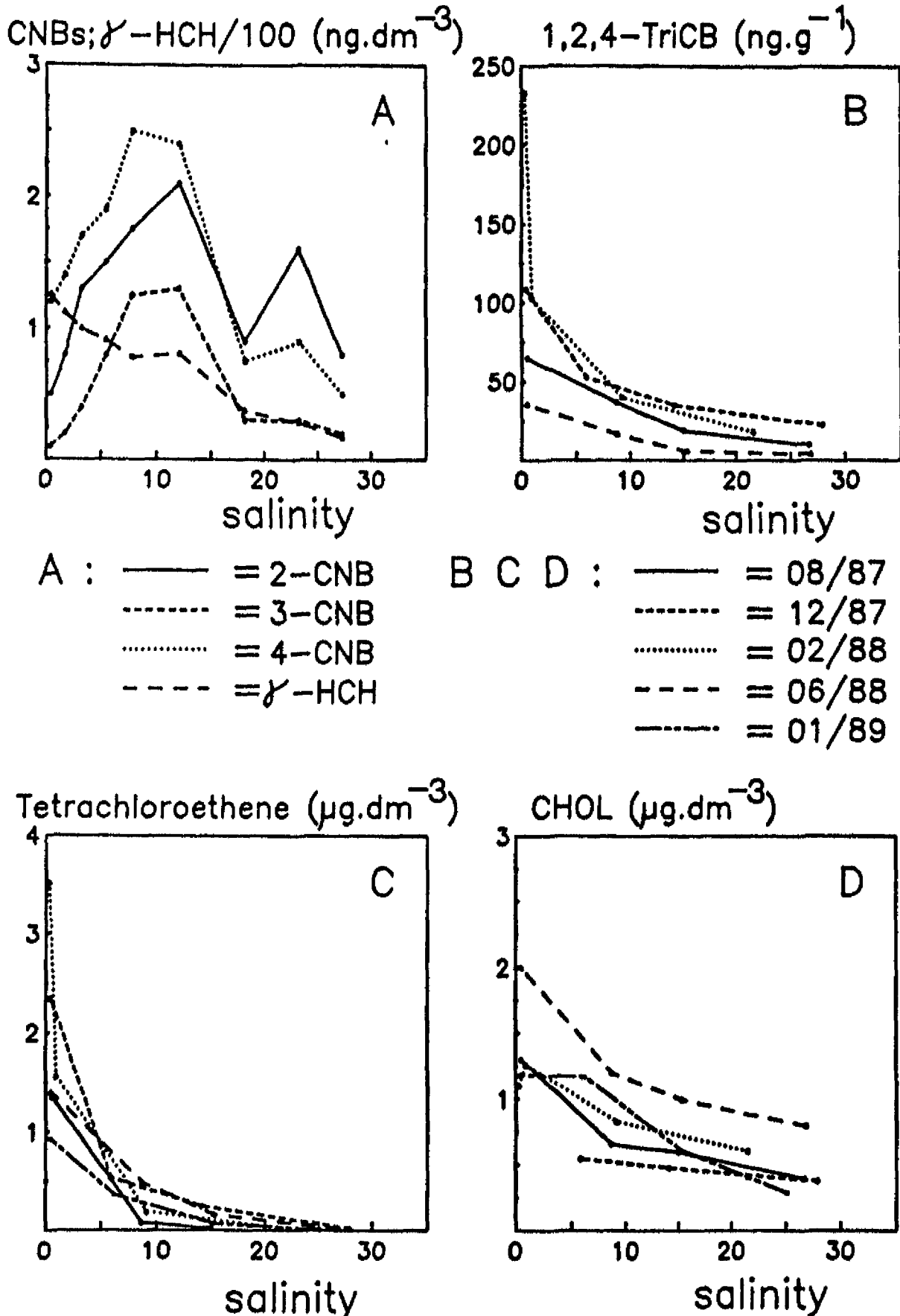


Fig. 2: Salinity-concentration plots for several organic pollutants in the Scheldt estuary. a.) Dissolved CNBs and γ -HCH/100 (in ng.dm⁻³) in June 1986, b.) Particulate 1,2,4-TriCB (in ng.g⁻¹) during 4 cruises, c.) Tetrachloroethene (in μ g.dm⁻³) and d.) CHOL (in μ g.dm⁻³) during 5 cruises.

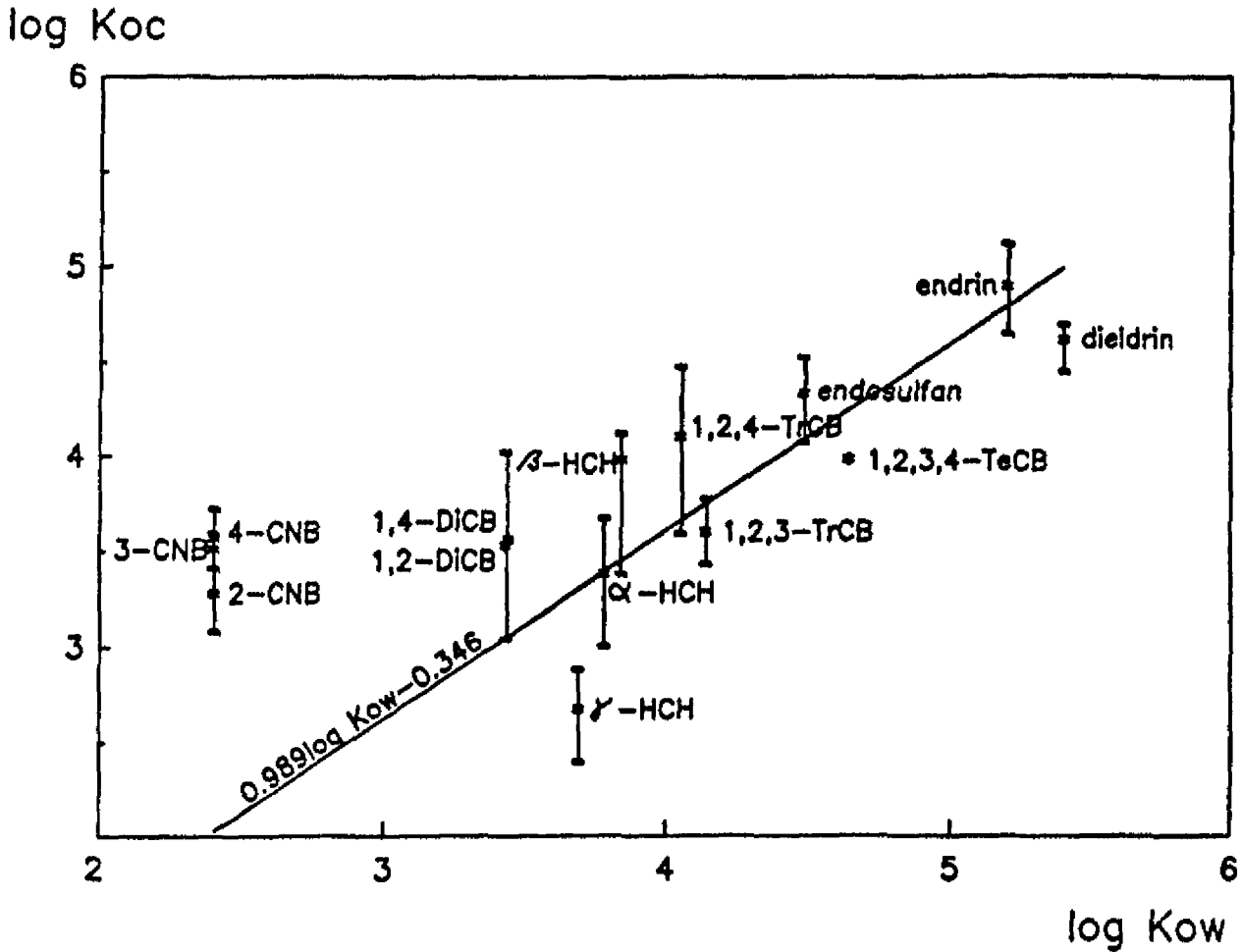


Fig. 3: Log K_{oc} values (median and range) as a function of log K_{ow} (from: De Bruijn et al., 1989; DBW/RIZA, 1989), and compared to the empirical relation of Karickhoff (1981).

Bijlage: Analyse resultaten overige organische microverontreinigingen.
Tevens zijn enkele andere waterkwaliteitsmetingen genoemd.

FILE: OMIVE.WK1

cruise: 26-26/08/1987

sal	O2	pH	T	zw.st.	DOC	Foc	chl-a	locatie
							ug/L	
26.73	8.1	8.0	19.0	16	2.54	3.9	4.08	Songa
15.00	5.7	7.5	19.5	18	4.16	5.4	2.55	Hansweert
8.66	3.4	7.4	19.8	24	5.04	6.0	8.22	Boei 87
0.55	0.1	7.5	20.1	36	5.79	10.1	7.10	Hoboken

[CBs in water, in ng/g]												
sal	CHOL	13-DCB	14-DCB	12-DCB	135-TrCB	124-TrCB	123-TrCB	1234-TeCB	PeCB	HCB	1245-TeCB	1235-TeCB
	ug/L											
26.73	0.40	64			1.1	10				0.3		
15.00	0.60		29		2.0	19			0.9			
8.66	0.66	20	48	26	2.9	37	3.7			1.3		
0.55	1.30	28	83	72	4.4	65	29.0	6.1	12.2	80		

[CBs in water, in ng/g]						[VCHs in ug/L]						
sal	14-DCB	12-DCB	13-TrCB	123-TrCB	1234-TeCB	CHCl4	TrClEe	CHCl3	TrClEe	TeClEe	CHBr3	PCP
												ug/L
26.73			80	30								
15.00								0.04		0.02		
8.66								0.11	0.10	0.08		
0.55								4.24	0.14	0.12	1.35	

cruise: 15-16/12/1987

sal	O2	pH	T	zw.st.	DOC	Foc	chl-a	locatie
							ug/L	
27.92	9.58	7.98	5.5	16	1.95	3.7	0.39	Songa
14.12	8.47	7.63	4.4	26	4.15	4.0	0.51	Hansweert
5.86	5.33	7.44	5.0	66	5.70	5.8	0.29	Boei 87
0.44	0	7.43	3.8	76	6.70	8.7	0.39	Hoboken

[CBs in water, in ng/g]												
sal	CHOL	13-DCB	14-DCB	12-DCB	135-TrCB	124-TrCB	123-TrCB	1234-TeCB	PeCB	HCB	1245-TeCB	1235-TeCB
	ug/L											
27.92	0.38	7.3	78.6	13.7	11.6	22.6	5.5	19.3	3.6	50.8		
14.12	0.48	8.9	70.2	15.7	5.1	35.1	20.0	9.5		124.3		
5.86	0.55	9.4	88.2	18.2	4.7	52.9	21.8	8.8		105.9		
0.44		8.6	98.9	119.8	2.6	108.7	52.1	113.1	13.3	120.7	20.6	3

[CBs in water, in ng/g]						[VCHs in ug/L]						
sal	14-DCB	12-DCB	124-TrCB	123-TrCB	1234-TeCB	CHCl4	TrClEe	CHCl3	TrClEe	TeClEe	CHBr3	PCP
												ug/L
27.92									0.02	0.02		
14.12			30			0.01	0.56		0.04	0.25		
5.86		30	90	65		0.01	5.19	0.27	0.13	0.54		
0.44	315	215	320	220	135	0.01	4.55	1.64	0.58	2.35		

cruise: 17-18/02/1988

sal	O2	pH	T	zw.st.	DOC	Foc	chl-a ug/L	locatie
21.56	10.63	7.9	5.27	46	3.05	2.1	0.92	Songa
9.14	10.34	7.7	5.25	60	4.95	2.7	1.19	Hansweert
0.96	6.33	7.3	6.16	170	6.00	4.3	3.80	Boei 87
0.32	4.14	7.1	5.63	116	5.95	4.2	1.75	Hoboken

sal	CHOL ug/L	[CBs in water, in ng/g]		[PCBs in slib, in ng/g]		[PCBs in water, in ng/g]		PeCB	NCB	1245- TeCB	1235- TeCB
		13- DCB	14- DCB	12- DCB	135- TrCB	124- TrCB	123- TrCB				
21.56	0.61					18	9.3				
9.14	0.83					40	9.5		2.6		
0.96	1.26					103	10.3		9.3		
0.32	1.10					233	15.6		15.4		

sal	[CBs in water, in ng/g]					[VCHs in water, in ug/L]			TrClEe	TeClEe	CHBr3	PCP ug/L
	14- DCB	12- DCB	124- TrCB	123- TrCB	1234- TeCB	CHCl4	TrClEa	CHCl3				
21.56						0.01	0.02			0.02		0.07
9.14						0.02	0.20		0.01	0.19		0.15
0.96			110	25		0.03	2.74	0.58	0.28	1.56		0.35
0.32			60	50		0.02	4.43	0.37	1.57	3.52		1.10

cruise: 15-16/06/1988

sal	O2	pH	T	zw.st.	DOC	Foc	chl-a ug/L	locatie
26.84	7.1	7.89	15.6	23	2.6	5.9	1.70	Songa
15.28	6.6	7.60	16.7	14	3.8	8.4	5.11	Hansweert
8.71	1.5	7.13	17.3	108	4.9	7.1	5.31	Boei 87
0.51	0	7.34	18.5	44	5.5	9.8	26.94	Hoboken

sal	CHOL ug/L	[CBs in water, in ng/g]		[PCBs in slib, in ng/g]		[PCBs in water, in ng/g]		PeCB	NCB	1245- TeCB	1235- TeCB
		13- DCB	14- DCB	12- DCB	135- TrCB	124- TrCB	123- TrCB				
26.84	0.8					3.9					
15.28	1.0					5.7					
8.71	1.2					16.6	4		17		
0.51	2.0					35.5	8	6.9	13	71	

sal	[CBs in water, in ng/g]					[VCHs in water, in ug/L]			TrClEe	TeClEe	CHBr3	DBCM	PCP ug/L
	14- DCB	12- DCB	124- TrCB	123- TrCB	1234- TeCB	CHCl4	TrClEa	CHCl3					
26.84						0.02			0.04	0.02		0.05	
15.28						0.02	0.26		0.05	0.16			
8.71						0.02	0.79	0.24	0.09	0.49		0.06	0.01
0.51			30				2.6	0.32	0.26	1.40			0.02

cruise: 23-24/01/1989

sal	O2	pH	T	zw.st.	DOC	Foc	chl-a ug/L	locatie
25.15	9.68	7.96	6.5	46	2.5	3.4		Songa
15.17	8.99	7.83	6.4	60	3.6	4.4		Mansweert
6.20	2.61	7.45	7.3	93	5.6	6.1		Boei 87
0.43	0.00	7.54	6.4	85	6.6	7.2		Hoboken

[VCHs in ug/L]

sal	111-			12-			PCP ug/L		
	CHOL ug/L	CHCl4	TrClEe	CHCl3	TrClEe	TeClEe		CHBr3	DClPr
25.15	0.29	0.01		0.19	0.02	0.01		0.32	0.02
15.17	0.62	0.01		0.20	0.02	0.07	0.31	0.34	0.02
6.20	1.17	0.03		0.19	0.04	0.37		0.50	
0.43	1.18	0.29		0.24	0.29	0.93	0.53	0.54	0.10

cruise: 10-12/06/1986

[OMIVE in ng/L] [OMIVE in ng/g]

S	in ng/L									in ng/g								
	a-endo-sulfan	diel-drin	endrin	3-CNB	4-CNB	2-CNB	a-HCH	b-HCH	c-HCH	a-endo-sulfan	diel-drin	endrin	3-CNB	4-CNB	2-CNB	a-HCH	b-HCH	c-HCH
0.48	1.2	1.4	0.5	0.1	1.2	0.5	1.3	1.1	125.0	1.9	5.4	5.9	1.5	1.9	1.9	0.2	1.7	6.0
1.73	0.6	1.0	0.4	0.2	1.4	0.8	1.4	0.9	112.0	0.8	3.9	2.5	0.2	0.4	0.1		0.4	3.7
3.25	0.7	1.1	0.5	0.4	1.7	1.3	1.0	0.8	100.0	1.6	3.9	3.5	0.5	0.4		0.1	0.6	4.4
5.47	1.0	0.8	0.6	0.8	1.9	1.5	0.9	0.7	91.0	1.5	6.7	3.4	0.3	0.6	0.3	0.2	0.7	5.2
7.85	0.8	1.0	1.0	1.3	2.5	1.8	1.3	0.5	82.0	1.5	3.1	3.5	0.5	0.3		0.1	0.4	2.5
12.03	0.8	0.8		1.3	2.4	2.1	1.0	0.7	81.0	1.0	3.7	2.8				0.3	0.8	1.0
18.19	0.3	0.4	0.2	0.3	0.8	0.9	0.6	0.3	35.0	0.7	1.6	0.8					0.9	1.0
23.22	0.2	0.5	0.1	0.3	0.9	1.6	0.6	0.3	28.0	0.4	1.2	0.8						0.3
27.31	0.1	0.3	0.1	0.2	0.5	0.8	0.5	0.1	17.0	1.0	1.2	1.6				0.2	0.5	0.7
34.30		0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3		3.6		1.2	0.9				0.2		0.7

HOOFDSTUK 5

HISTORICAL INPUT AND BEHAVIOUR OF HEXACHLOROBENZENE, POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN TWO DATED SEDIMENT CORES FROM THE SCHELDT ESTUARY

R. van Zoest and G.T.M. van Eck

INHOUDSOPGAVE

ABSTRACT	120
5.1. Introduction	121
5.2. Materials and methods	122
5.3. Results and discussion	123
5.3.1. Input	123
5.3.2. Behaviour	124
5.3.2.1. PCBs	125
5.3.2.2. PAHs	126
5.4. Conclusions	127
References	128
Tables	131
Figures	133
Bijlage: Analyse resultaten PCBs en PAKs Konijnenschor en Emanuelshor	136

ABSTRACT

HCB and individual PCB congener and PAH compounds were measured in the $<63\mu\text{m}$ fraction of two dated sediment cores from the salt marshes in the eastern part of the Scheldt estuary in order to determine their historical input and behaviour.

The recent input of PCBs and PAHs (e.g. $80\text{-}280\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ for PCB 153 and $2\text{-}7\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ for fluoranthene) is 2-3 times lower than the maximum input in the mid 1960s. The atmospheric contribution is small (about 1%) compared to the sediment flux. Organic micropollutant concentrations in one core are two times higher than in the other one, although at both locations approximately the same sediment is being deposited. The reason for this difference has not been cleared up completely. Dumping of dredged marine sediment with lower organic pollutant concentrations at one location and of fluvial sediment with higher concentrations at the other location is probably the cause.

The PCBs show post-depositional congener-selective mobilization caused by advective transport (tailing). The PCB pattern changes between 1965 and 1975 from less chlorinated to more heavily chlorinated PCBs. This shift coincides with the decrease of usage of PCBs in open systems. Contrary to PCBs, the PAHs assemblage is remarkable uniform within a core and between the cores. The PAH ratios indicate that combustion of coal is the source of PAHs in the Scheldt estuary. Only phenanthrene shows a slightly different behaviour, probably because of its mobilization.

5.1. Introduction

Estuaries near urbanized and industrialized areas receive and retain large quantities of toxic organic pollutants. Both the amount and number of organic pollutants, discharged into the estuarine environment, have increased rapidly during the past decades.

Several factors determine the retention and preservation of organic pollutants in estuarine sediments: sorption of the organic compound onto the suspended particulate matter, the stability of the organic compound both in the water column and the sediment, and the hydrodynamical conditions, of which the sedimentary depositional pattern is the most important.

The accumulation of various groups of persistent organic pollutants in lacustrine, estuarine and marine sediments has been studied in several parts of the world. This has provided information on the historical input and on post-depositional mobility and reactivity of these compounds (e.g. Gschwend & Hites, 1981; Barrick & Prahl, 1987; Pavoni et al., 1987; Readman et al., 1987; Oliver et al., 1989). Most studies show that post-depositional mobility and reactivity are not very important. Therefore most times some information is obtained about the historical input. Rapaport & Eisenreich (1988) and Oliver et al. (1989) for example found depositional patterns of some pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorobenzenes, which were largely in agreement with the known production records in the United States. Readman et al. (1987) found that the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) assemblage in a core from the Tamar estuary was very uniform. This suggests that no processes such as degradation and mobilization, which should act compound-selectively, affected the PAH distribution in the sediment. Pruell & Quinn (1985), however, found that the historical record of organic pollutants may be disturbed by smearing because of bioturbation and by dumping and dredging. Finally, some pollutants can be transformed anaerobically (e.g. p,p'-DDT to p,p'-DDD; Oliver et al., 1989).

The Scheldt estuary has proven to be severely polluted by various groups of organic pollutants (Van Zoest & van Eck, 1990a; Van Zoest & van Eck, 1990b). These studies show that, within the North Sea area, concentration levels of particulate PCBs and PAHs are the highest in the Scheldt river. Moreover, it was estimated that approximately 90% of the PCB and PAH river input was accumulated in the estuarine sediments. This fraction may re-enter the aquatic environment because of changes in the hydrological and/or geomorphological regime in the future.

In this study we examine the vertical distributions of hexachlorobenzene (HCB), PCBs and PAHs in two dated sediment cores, in order to assess the historical input of these organic pollutants as well as to investigate their post-depositional behaviour. From this some understanding is also gained of the former concentrations in the water column and possible ecotoxicological risks. Perhaps some conclusions can than be drawn in the future concerning the question if the strong decline of the fauna in the Western Scheldt estuary after World WarII is due to organic micropollutants or not. Details on the dating of the sediment cores and the historical input and diagenetic processes concerning heavy metals are presented in two accompanying papers (respectively Berger & Van Eck and Zwolsman & van Eck, this volume).

5.2. Materials and methods

Berger & Van Eck (this volume) described and dated three sediment cores (Konijnenschor, Saeftinghe and Emanuelschor, further abbreviated as K, S and E) from the salt marshes in the eastern part of the Scheldt estuary (see Fig. 1 of Berger and Van Eck, this volume). A large part of the highly polluted fluvial sediments accumulates in this area. The average sedimentation rate for K was 1.7 cm.yr^{-1} during the last 25 years based on the ^{137}Cs profile and 1.3 cm.yr^{-1} before 1963 based on the ^{210}Pb profile. The average sedimentation rate for E was 0.87 cm.yr^{-1} , based on both ^{210}Pb and ^{137}Cs profiles.

A separate core was taken at K and E (S was not analyzed for organic pollutants) within the immediate vicinity of the dated cores for the study of organic pollutants. The plastic core liners were pre-cleaned with hot water. The cores were frozen at -20°C in the laboratory after collection. They were thawed slightly and sectioned as described by Berger & Van Eck (this volume). Both cores were approximately 85 cm long, corresponding with respectively 55 and 95 years of deposition for K and E.

The cores taken at K and E came from sites 3.0 and 2.6 meters above mean sea level. The sites are flooded respectively 25 and 175 times a year. A rather dense vegetation was present at both sites. The E core contained more fine-grained material, which corresponded with higher particulate organic carbon (POC) concentrations (Berger & Van Eck, this volume). The cores were rather uniform, the K core contained some sandy layers below 60 cm. The sediments at K were anoxic below 15 cm and at E below 30 cm.

Selected samples were wet-sieved on a $63\mu\text{m}$ teflon sieve, according to the method of Klamer et al. (1990). Besides some samples were subdivided into three grain size classes ($>63\mu\text{m}$, $20\text{-}63\mu\text{m}$ and $<20\mu\text{m}$). All fractions were weighed and frozen until further treatment. The samples $<63\mu\text{m}$ and some subdivided samples were freeze-dried and subsequently homogenized. A subsample was gravimetrically analyzed for particulate organic carbon (POC) using a Coleman C-analyzer.

The analytical methods for PCBs, HCB and PAHs have been described previously (Van Zoest & Van Eck, 1990a). Briefly, separate (for chlorinated and non-chlorinated compounds) sediment subsamples were extracted during 4 hours with hexane-acetone (3/1, v/v) using a Soxhlet apparatus. The clean-up procedure for PCBs was carried out on a combined column with SiO_2 and Al_2O_3 (with Na_2SO_3 and NaOH burden for sulphur removal, Japenga et al., 1987), and on a column with solely Al_2O_3 (with also Na_2SO_3 and NaOH) for PAHs.

PCB analyses were performed on a Hewlett-Packard gas chromatograph equipped with two, temperature programmed, fused silica, capillary columns (SE 54 and CPsil19 CB, both of 0.32 mm internal diameter and 50 m length) connected to the same injection port, and two ^{63}Ni electron capture detectors.

PAH analyses were performed on a Hewlett-Packard 1090 liquid chromatograph equipped with a reversed phase column (Vydac 201 tpb-5, $4.6 \times 250 \text{ mm}$) and two Hewlett-Packard 1046a fluorescence detectors.

The 13 PCBs determined were the IUPAC numbers 28, 31, 44, 49, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 170, 180 and 187 (nomenclature according to Ballschmiter & Zell, 1980). The 13 PAH compounds determined were: phenanthrene (PHE),

anthracene (ANT), fluoranthene (FLA), pyrene (PYR), benz(a)anthracene (BAA), chrysene (CHR), benzo(e)pyrene (BEP), benzo(b)fluoranthene (BBF), benzo(k)fluoranthene (BKF), benzo(a)pyrene (BAP), benzo(ghi)perylene (BPE), dibenz(ah)anthracene (DBA) and indeno(1,2,3-cd)pyrene (INP). The detection limits were 0.1 ng.g^{-1} for PCBs and HCB and $1-5 \text{ ng.g}^{-1}$ for PAHs, dependent on the compound and the amount extracted.

Recoveries of added standards were always better than 90%. Analyses of duplicate samples indicated, that the precision for all compounds was always better than 15%.

5.3. Results and discussion

Analytical results for the two cores K and E are summarized in Fig. 1a, 1b and 1c. Fig. 1a shows total PCB (sum of 13 congeners) concentrations as well as two representative PCB congeners PCB 52 and PCB 138, Fig. 1b shows total PAH (sum of 13 compounds) concentrations as well as two representative PAH compounds fluoranthene and benzo(a)pyrene and Fig. 1c shows HCB concentrations as a function of sediment depth and age. Sediment concentrations are given in ng.g^{-1} , not in ng.g^{-1} POC, because of the breakdown of POC in the sediments. The results confirm the status of the Scheldt estuary as highly polluted (see Van Zoest and Van Eck, 1990a).

All organic pollutant concentrations rapidly decreased 2-3 times after the peak concentration except for the two uppermost samples of the K core. The two high concentrations of the K core can fully be attributed to the high, non-typical, organic carbon content for these samples (4.2% compared to $3.0 \pm 0.6\%$ for the entire core in the fraction $<63\mu\text{m}$). They are not the result of a recent increase in the discharges.

5.3.1. Input

The peak concentrations for PCBs and PAHs occurred in the mid 1960s, whereas the HCB peak concentration is found in 1972. Unfortunately, no usage data are available for the Scheldt watershed to confirm this.

The results for PCBs are in agreement with other areas (e.g. the Waddensee, TNO, 1984; the lagoon of Venice, Pavoni et al, 1987; Lake Ontario, Oliver et al, 1989). Peak concentrations were found 5-10 years later in some other studies (e.g. Charles & Hites, 1987; Rapaport & Eisenreich, 1988). In all cases however, fast increases in PCB discharges were recorded after 1945-1950, which is in agreement with PCB production and usage records in the US (Rapaport & Eisenreich, 1988).

A more various input history (worldwide) is reported in the literature for PAHs. The comparison of the Scheldt estuary with other areas is therefore more difficult. Hites et al. (1980) and Barrick et al. (1987) found maximum PAH concentrations in the US in the early 1950s, suggesting that the decrease afterwards reflected the change from coal to oil and gas as the home heating fuels. In Europe, Pavoni et al. (1987) and Readman et al. (1987) found peak PAH concentrations in respectively 1960 and 1980. This variety of input histories probably reflects more specific, region dependent discharge patterns, in contrast to PCBs.

Less information is available for HCB. In the US, peak concentrations found in sediment cores, were established in 1965-1970 (Rapaport & Eisenreich, 1988; Oliver et al, 1989), somewhat earlier than in the Scheldt estuary.

It can be calculated that the atmospheric contribution to the annual input of organic pollutants is small compared to the sedimentary flux. The atmospheric flux in 1986 for e.g. PCB 153 is approximately $0.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ and for FLA 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ (KNMI-RIVM, 1986). They are relatively small compared to the present-day sediment flux in the two cores of the Scheldt estuary (respectively 80 and $280 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ for PCB 153 and 2 and $7 \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ for FLA in E and K). The atmospheric PCB 153 flux in the Scheldt estuary is of the same magnitude as the fluxes recently measured in the US in peat cores (Rapaport & Eisenreich, 1988).

5.3.2. Behaviour

Some characteristics calculated from Fig. 1 are given in Table 1 and are discussed below.

Table 1 shows that the PCB pattern (e.g. PCB 138/PCB 52 in K and E) and the PAH assemblage in the most recently deposited sediment is identical. There is no reason to assume that this was not the case in the past. Thus, alterations in the vertical distribution of PCBs and PAHs are attributed to processes rather than variations in the pollution source(s).

Table 1 also shows that the absolute concentrations (e.g. PCB 52 K/ PCB 52 E) between the K and E core vary by a factor 2. An explanation for this difference is difficult to find. The two core locations have approximately the same distance to the main pollution source, i.e. the river Scheldt and more or less the same sediment should therefore be deposited at both K and E (Van Zoest & van Eck, 1990a).

A possible explanation is that the E core contains, contrary to our expectations, relatively more fine sediments of marine origin with consequently lower organic micropollutant concentrations than the K core. We indeed found indications from former dredging and dumping activity statistics that near E probably sediments from more marine locations have been dumped and near K sediments from more fluvial locations. An argument against this explanation is the rather constant sedimentation rate found, since we expected that the dumping of dredged material would cause a more irregular sedimentation pattern.

The differences can not be explained by differences in organic carbon content, because E has a higher organic carbon content than K. This increases instead of decreases the difference between E and K if the concentrations are expressed in $\text{ng}\cdot\text{gPOC}^{-1}$.

Grain-size differences are not responsible for the difference because the concentrations reported (concentrations in the fraction $<63\mu\text{m}$) are already corrected for grain-size differences. The fraction $<63\mu\text{m}$ is thought to be the most effective sorbent (e.g. Karickhoff et al., 1979).

A differentiation within the fraction $<63\mu\text{m}$ between K and E is also not responsible, because the fraction $<20\mu\text{m}$ in K (60%) is smaller than in E (80%). Correction for this difference increases the difference between K and E, instead of decreasing it, if it is assumed, which is a general belief, that the concentrations in the fraction $<20\mu\text{m}$ are higher than in the fraction 20-63 μm .

PCBs and PAHs concentrations were also determined in some samples which were sub-divided into three grain-size classes ($>63\mu\text{m}$, $20-63\mu\text{m}$ and $<20\mu\text{m}$) The results (see Table 3), surprisingly, show that the concentrations in the $>63\mu\text{m}$ fraction are higher than in the $<63\mu\text{m}$ fraction. This is remarkable, because it is generally assumed that organic pollutant concentrations in the fine fraction are much higher than in the coarse fraction. The same phenomenon for PAHs was found by Readman et al. (1984). They found the highest PAH concentrations in particulates of the Tamar estuary in the $53-100\mu\text{m}$ fraction. PAH concentrations were substantially lower in the finer fractions, up to an order of magnitude in the $<53\mu\text{m}$ fraction. The coarse fraction consisted of low density organic debris and they concluded that the occlusion of PAH into the particulates rather than surface area dependent sorption was probably responsible for the difference.

5.3.2.1. PCBs

Inspection of the general PCB pattern in both cores indicates that the PCB pattern changes between 1965 and 1975. Typical changes in the percentages of tetra-, penta-, hexa- and heptachlorobiphenyls are shown in Table 2. The less chlorinated congeners are less abundant after 1975 than before 1965. A shift in usage pattern from less chlorinated to more heavily chlorinated PCBs in more recent years is probably responsible for this observation. The shift coincides with the decrease of usage of PCBs in open systems (around 1972 in Western Europe), in which less chlorinated congeners were relatively abundant (De Voegt, pers. commun., 1989).

The PCBs are also mobilized after deposition. The post-depositional mobilization of PCBs becomes clear if one realizes that PCBs are produced since 1929 (Oliver et al., 1989), while Fig. 1 shows that PCBs in the E core are present in the sediment deposited before 1929 and that PCB concentrations in the K core are already quite high (higher than in E) in the early 1930s. Moreover, the peaks of PCB 138 are sharper than the PCB 52 peaks (being representative examples for respectively more and less chlorinated congeners). It can be calculated that in E in the sediment older than 1965 approximately 22% of the total amount of PCB 52, and 11% of PCB 138 is found in sediment older than 1929. This indicates that the process, causing the PCB tailing in the Scheldt cores, is compound-selective. When comparing the PCB congeners (and HCB), the amount found in E before 1929 tends to increase with increasing solubilities (Opperhuizen et al., 1988; Fig. 2). The period 1930-1965 was only used for this calculation because of the change in PCB pattern around 1965.

The tailing of PCBs in sediment cores has also been reported by Rapaport & Eisenreich (1988) and Oliver et al. (1989). Theoretically, two processes may cause these observations: 1. reworking of the sediment by e.g. bioturbation with subsequent selective degradation of the higher congeners, and 2. migration of PCBs through diffusion and/or advection.

Berger and Van Eck (this volume) found no indications for bioturbation. The migration of PCBs can also not be explained by diffusion. Diffusion of particulate PCBs is impeded by sorption and their high sediment-water distribution coefficients (K_d). The mean distance (l) that a particle tracer will migrate in the sediment during a certain period (t) is $\sqrt{D_{\text{eff}} \cdot t}$. In this equation D_{eff} is the effective diffusion coefficient, which is inversely

related to K_d (Capel, 1986). D_{eff} is $< 1.10^{-10}$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$ for more chlorinated congeners (Capel, 1986). The mean distance that a PCB congener will migrate in the Scheldt cores in 50 years is therefore only 0.4 cm.

Pore water advection could be more effective to mobilize PCBs in sediments (Tucker et al, 1975). The migration of PCBs is then dependent on the mean water infiltration rate, the solubility and desorption kinetics. Boderie (pers. commun., 1989) measured chlorinity profiles at a salt marsh in the vicinity of our K core and concluded indeed that the measured profiles could only be explained if a rather high advective transport was assumed.

5.3.2.2. PAHs

The composition of the PAH assemblage is remarkably uniform within a core and between the cores (Table 4). The percentage of an individual PAH compound to the total PAH concentrations is very constant over the vertical (i.e. small coefficients of variation) and is (nearly) identical in K and E. The constancy of the PAH assemblage with depth suggests that processes which are to be expected to act compound-selectively (e.g. biodegradation) are not important in the Scheldt cores.

These results also indicate that the mobilization process, which affects PCBs, is less effective for PAHs. The reason for this is not clear at a glance, because low molecular weight PAHs should migrate to the same extent as some PCB congeners, since solubilities are of the same magnitude (Miller et al., 1985). Readman et al (1987), however, also found no mobilization of PAHs and they explained this non-equilibrium behaviour of PAHs by a chemically inert bounding of PAHs.

Finally, the source of the PAHs in the Scheldt estuary can be determined by calculating, according to Gschwend & Hites (1981), individual PAH ratios. The ratios applicable to this study are PHE/ANT, FLA/PYR and BEP/BAP. Plots of these ratios (Fig.3) confirm the uniform composition of the PAH assemblage throughout the cores. The slopes of the plots (PHE/ANT = 2.3-3.4; FLA/PYR = 1.4; BEP/BAP = 0.9) have been found before in other sediments and indicate that the most important PAH source in the Scheldt estuary is the combustion of coal (ratios respectively: 3; 1.3 and 0.84; Gschwend & Hites, 1981). Other sources, such as carbonized coal products (creosote), street-dust runoff and/or fossil fuel combustion are less important in the Scheldt estuary but were found to be important in other lacustrine and estuarine sediments (Merrill & Wade, 1985; Wakeham et al., 1980; Pruell & Quinn, 1985; Readman et al., 1987).

The PHE/ANT plot has two populations (Fig.3). The ratio in the uppermost E sediments exceeds 3, whereas in a downward direction, the ratio decreased. Two processes may explain the depletion of PHE in the E core: 1. the migration of PHE like the PCBs due to percolating groundwater, and 2. the biodegradation of PHE.

Microbial degradation of PAHs under anoxic conditions is seldomly reported in literature. According to Karickhoff et al (1979) and Bruggeman et al (1982), but in contrast to Miller et al (1985), PHE is the most water-soluble compound of the PAHs considered here. Thus, PHE may be the only PAH compound which is mobilized to a measurable extent in the sediment cores.

5.4. Conclusions

From our research the following conclusions can be drawn:

1. The recent input of PCBs and PAHs (e.g. 80-280 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ for PCB 153 and 2-7 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ for fluoranthene) is 2-3 times lower than the maximum input in the mid 1960s. The results for PCBs are in agreement with other areas, for PAHs the comparison with other areas is more difficult.
2. The atmospheric contribution is small (about 1%) compared to the sedimentary flux.
3. The recent concentrations in K are two times higher than the concentrations in E although at both locations approximately the same sediment is being deposited. The reason for this difference has not been cleared up completely. Dumping of dredged marine sediment with lower organic pollutant concentrations at one location and of fluvial sediment with higher concentrations at the other location is probably the cause.
4. The organic micropollutant concentrations in the $>63\mu\text{m}$ fraction are higher than in the $<63\mu\text{m}$ fraction. The same phenomenon has been found by Readman et al (1984). The occlusion of organic pollutants into particulates rather than surface area dependent sorption is probably responsible for this observation.
5. The PCB pattern changes between 1965 and 1975 from less chlorinated to more heavily chlorinated PCBs. This shift coincides with the decrease of usage of PCBs in open systems.
6. The PCBs show post-depositional congener selective mobilization caused by advective transport (tailing).
7. The PAHs assemblage is remarkable uniform within a core and between the cores. Only phenanthrene shows a slightly different behaviour probably caused by mobilization.
8. The PAH ratios indicate that combustion of coal is the source of PAHs in the Scheldt estuary.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank drs. F. Steyaert and drs. L. van Geldermalsen for setting up this research. We thank J.J. Sierveld and C.J. Joosse for the sampling and description of the two sediment cores and ing. W. Schreurs, W.H. Pot and W. Wilts for analyzing the samples. We also thank dr. R.W.P.M. Laane and Prof. dr. C.H. van der Weijden for their valuable comments. The research was carried out by the University of Utrecht by order of the Tidal Waters Division under contract DGW-965.

References

- Ballschmiter, K. and Zell, M., 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 302:20-31.
- Barrick, R.C. and Prahl, F.G., 1987. Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region-III. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 25:175-191.
- Berger, G. and Van Eck, G.T.M., 1990. Sedimentation and mixing rates in two salt marshes from the Scheldt estuary as determined by $^{134/137}\text{Cs}$ and ^{210}Pb . (this volume).
- Bruggeman, W.A., Van der Steen, J.M.D. and Hutzinger, O., 1982. Reversed phase thin-layer chromatography of polynuclear hydrocarbons and chlorinated biphenyls. Relationship with the hydrophobicity as measured by aqueous solubility and octanol-water partition coefficients. *Journal of Chromatography*, 238:335-346.
- Capel, P.D., 1986. Distributions and diagenesis of chlorinated hydrocarbons in sediments. Thesis Graduate School of the University of Minnesota, 209 pp.
- Charles, M.J. and Hites, R.A., 1987. Sediment as archives of environmental pollution trends. In: R.A. Hites and S.J. Eisenreich (Editors). Sources and fates of aquatic pollutants. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 365-389.
- Gschwend, P.M. and Hites, R.A., 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45:2359-2367.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E., Windsor Jr., J.G., Farrington, J.W. and Deuser, W.G., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, U.S.A.). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44:873-878.
- Japenga, J., Wagenaar, W.J., Smedes, F. and Salomons, W., 1987. A new, rapid clean-up procedure for the simultaneous determination of different groups of organic micropollutants in sediments; application in two European estuarine sediment studies. *Environmental Technology Letters*, 8:9-20.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S. and Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13:241-248.
- Klamer, J.C., Hegeman, W.J.M. and Smedes, F., 1990. Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia* (in press).
- KNMI/RIVM, 1987. Chemical composition of precipitation over the Netherlands. Annual report 1986. KNMI, De Bilt and RIVM, Bilthoven, the Netherlands.

Merrill, E.G. and Wade, T.L., 1985. Carbonized coal products as a source of aromatic hydrocarbons to sediments from a highly industrialized estuary. *Environmental Science and Technology*, 19:597-603.

Miller, M.M., Wasik, S.P., Huang, G.L., Shiu, W.Y. and MacKay, D., 1985. Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. *Environmental Science and Technology*, 19:522-529.

Oliver, B.G., Charlton, M.N. and Durham, R.W., 1989. Distribution, redistribution and geochronology of polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in Lake Ontario sediments. *Environmental Science and Technology*, 23:200-208.

Opperhuizen, A., Gobas, F.A.P.C., Van der Steen, J.M.D. and Hutzinger, O., 1988. Aqueous solubility of polychlorinated biphenyls related to molecular structure. *Environmental Science and Technology*, 22:638-646.

Pavoni, B., Sfriso, A. and Marcomini, A., 1987. Concentration and flux profiles of PCBs, DDTs and PAHs in a dated sediment core from the lagoon of Venice. *Marine Chemistry*, 21:25-35.

Pruell, R.J. and Quinn, J.G., 1985. Geochemistry of organic contaminants in Narragansett Bay sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 21:295-312.

Rapaport, R.A. and Eisenreich, S.J., 1988. Historical atmospheric inputs of high molecular weight chlorinated hydrocarbons to eastern north America. *Environmental Science and Technology*, 22:931-941.

Readman, J.W., Mantoura, R.F.C. and Rhead, M.M., 1984. The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic systems. *Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie*, 319:126-131.

Readman, J.W., Mantoura, R.F.C. and Rhead, M.M., 1987. A record of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution obtained from accreting sediments of the Tamar estuary, U.K.: evidence for non-equilibrium behaviour of PAH. *The Science of the Total Environment*, 66:73-94.

TNO, 1984. De bepaling van polychloorbifenylen in sedimenten met behulp van gaschromatografie. TNO rapport 1984-07-18. TNO, Delft, the Netherlands. 88pp. (in Dutch).

Tucker, E.S., Litschgi, W.J. and Mees, W.M., 1975. Migration of polychlorinated biphenyls in soil induced by percolating water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 13:86-93.

Van Zoest, R. and Van Eck, G.T.M., 1990a. Behaviour of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Scheldt estuary. *Netherlands Journal of Sea Research* (in press).

Van Zoest, R. and Van Eck, G.T.M., 1990b. Occurrence and behaviour of several groups of organic micropollutants in the Scheldt estuary. *The Science of the Total Environment* (in press).

nota GWAO-89.023

29 december 1989

130

Wakeham, S.G., Schaffner, C. and Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments -I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44:404-413.

Zwolsman, J.J.G. and Van Eck, G.T.M., 1990. Historical input, postdepositional mobility and retention of major and trace elements in two dated sediment cores from the Scheldt estuary (S.W. Netherlands): (this volume).

Tables and Figures

TABLE 1: Ratios of some selected PCB congeners and some selected PAH compounds between and within the most recently deposited sediments at K and E.

compound ratio	1986- 1987
PCBs	
138 _K /138 _E *	2.05
52 _K /52 _E	2.06
(138/52) _K	3.07
(138/52) _E	3.09
PAHs	
FLA _K /FLA _E	2.41
BAP _K /BAP _E	2.40
(FLA/BAP) _K	1.76
(FLA/BAP) _E	1.75

* 138_K/138_E = ratio PCB 138 concentration K and PCB 138 concentration E.

TABLE 2: Percentages of tetra-, penta-, hexa-, and heptachlorinated biphenyls between 1945-1965 and after 1975 in the two dated sediment cores K and E

core interval	tetra chlorinated	penta	hexa	hepta
	biphenyls			
K after 1975 (n = 7)*	13.9%	22.8%	36.1%	27.3%
1945-1965 (n = 4)	19.5%	27.4%	32.7%	20.4%
E after 1975 (n = 5)	13.3%	24.1%	35.5%	27.1%
1945-1965 (n = 4)	17.4%	24.1%	35.6%	23.0%

n= number of sediment samples

TABLE 3: Grain-size distribution and total PCB concentration (sum of 13 congeners) of three grain-size classes of recently deposited sediments at K and E.

Grain-size	percentage		total PCB concentration ng.g ⁻¹	
	E 4-5cm	K 2-3cm	E 4-5cm	K 2-3cm
63-100µm	26	17	95.1	257.4
20-63µm	17	30	107.4	120.6
<20µm	57	53	68.9	140.2

TABLE 4: Percentage of some individual PAHs to total PAHs (sum of 13 compounds) in the two dated sediment cores K and E.

Core	Compound							
	PHE	ANT	FLA	BAA	BEP	BBF	BAP	BPE
K mean	10.1	3.5	15.1	7.2	6.9	11.3	8.0	6.3
s.d.	1.0	.7	1.1	.2	.5	1.0	.7	.4
E mean	11.8	3.2	15.0	7.3	6.4	10.7	7.1	6.9
s.d.	1.2	.4	1.2	.4	.3	1.2	.5	.7

s.d. = standard deviation

KONIJNENSCHOR

EMANUELSCHOR

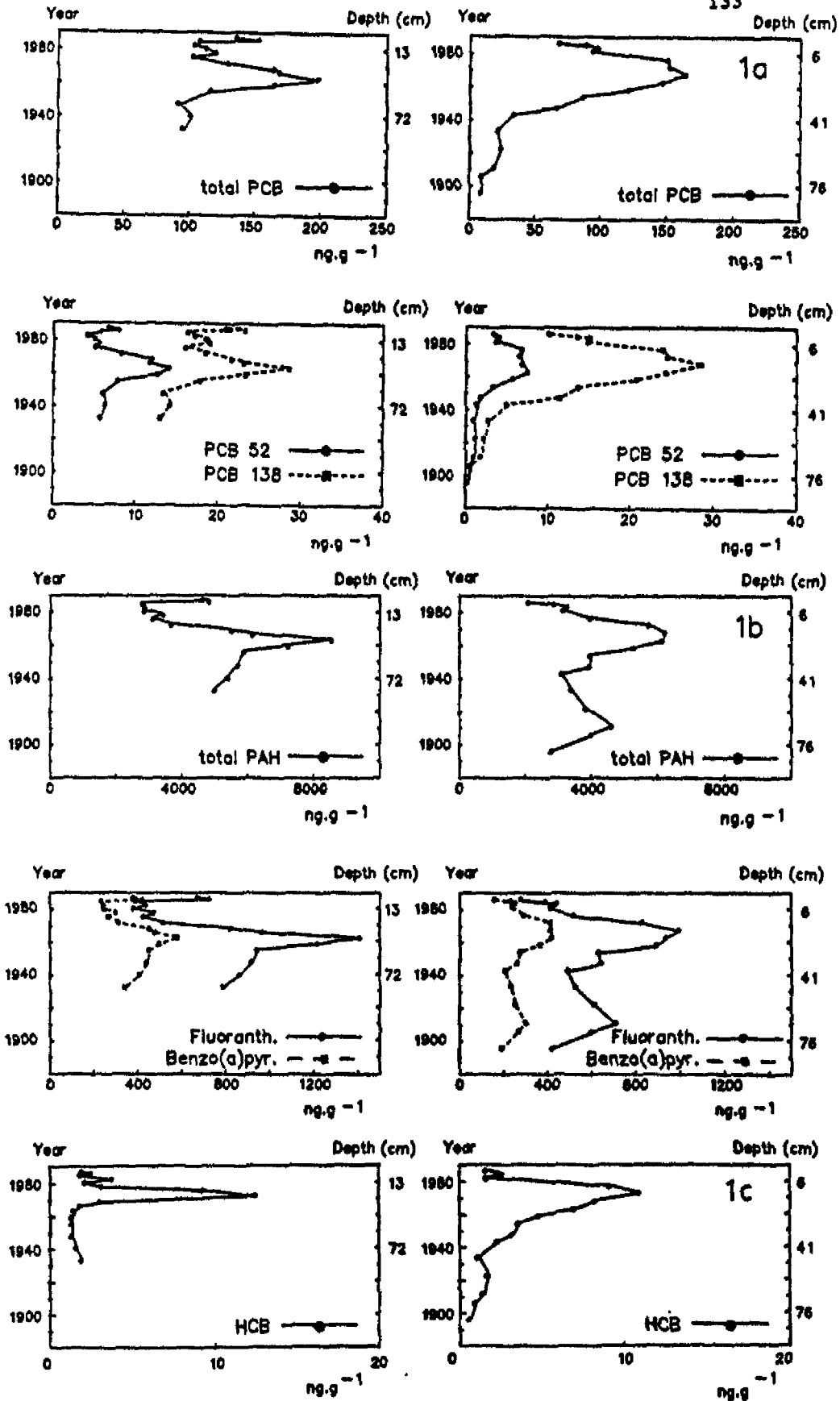


Fig.1a Total PCB (sum of 13 congeners), PCB 52, PCB 138, (1b) total PAH (sum of 13 compounds), fluoranthene, benzo(a)pyrene and (1c) hexachlorobenzene (HCB) concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) vs. sediment depth and age in two dated sediment cores (Konijnenschor and Emanuelshor) from the Scheldt estuary.

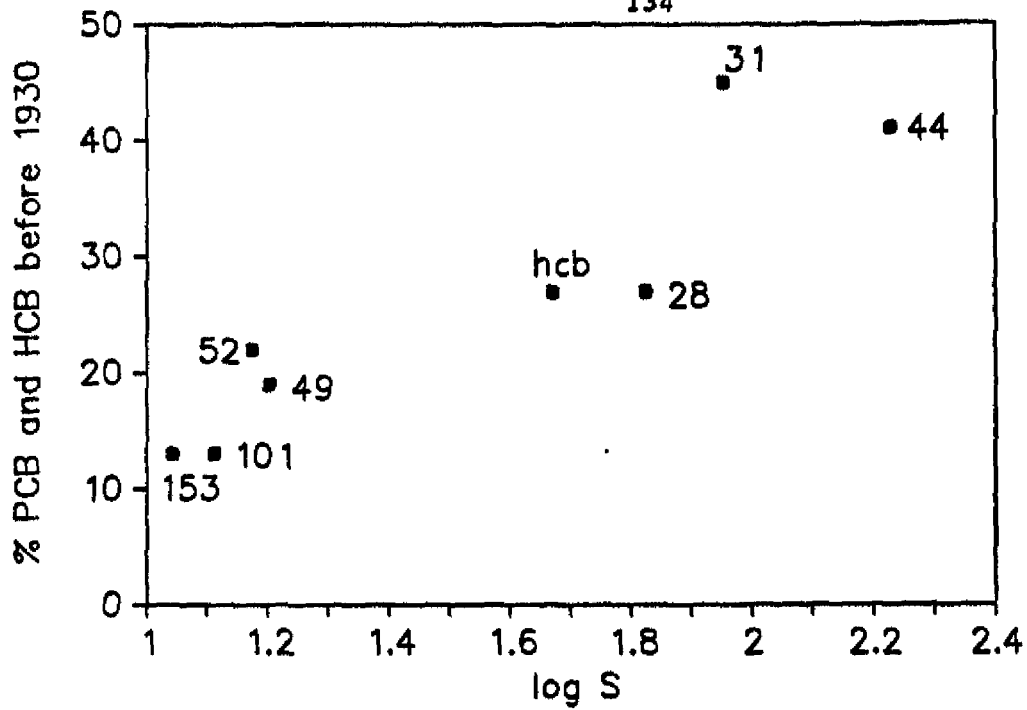
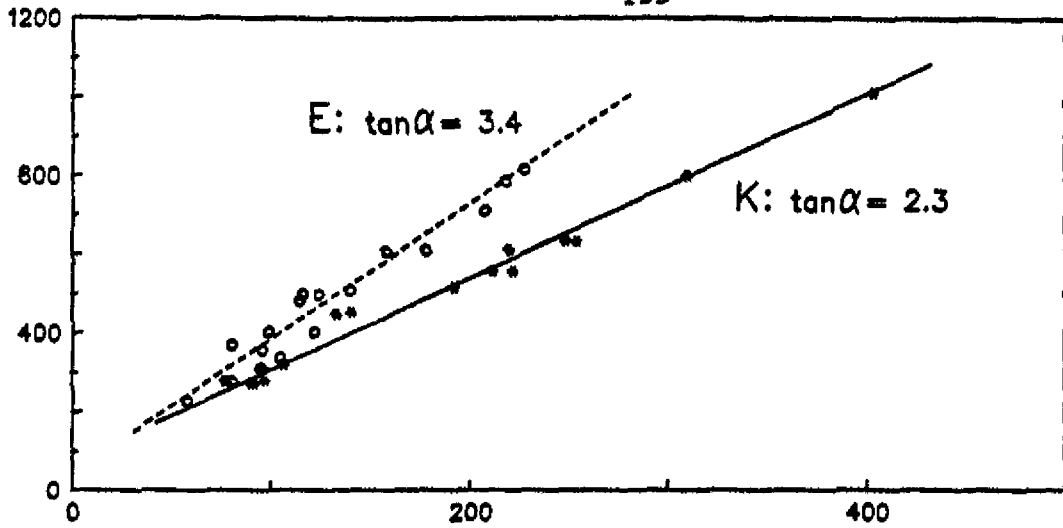


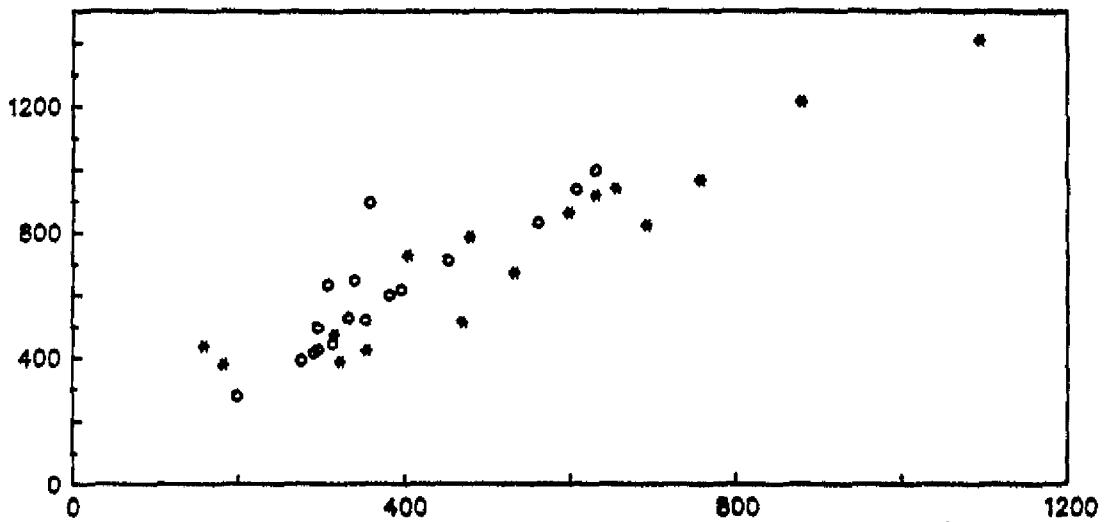
Fig.2 The fraction of HCB and some PCB congeners present in Emanuelshor sediments deposited before 1929 vs. solubility (log S) (S in $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ from Opperhuizen et al.,1988). The fraction is related to the total amount present in the sediments deposited before 1965.

Phenanthrene (ng.g^{-1})



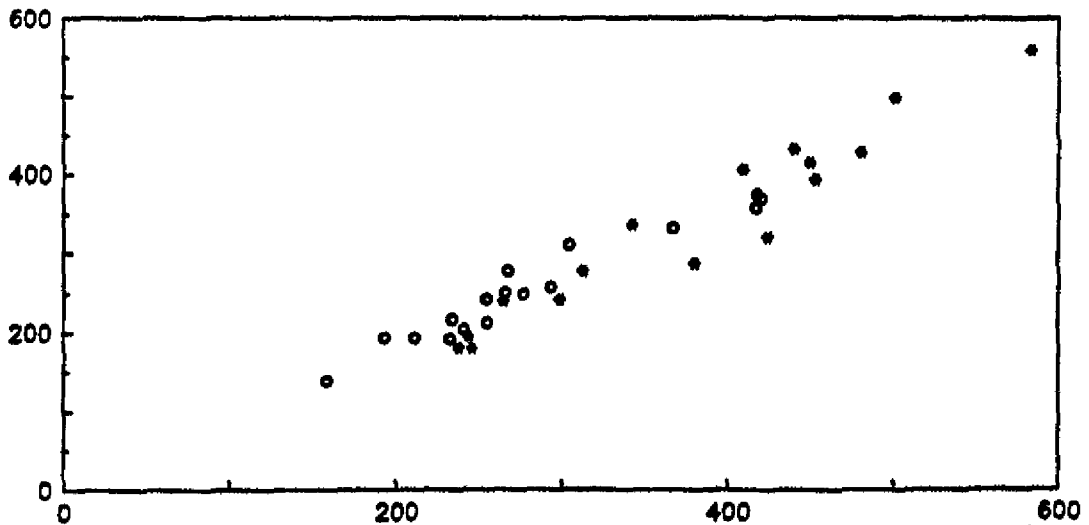
Anthracene (ng.g^{-1})

Fluoranthene (ng.g^{-1})



Pyrene (ng.g^{-1})

Benzo(e)pyrene (ng.g^{-1})



Benzo(a)pyrene (ng.g^{-1})

Fig.3 Plot of phenanthrene vs. anthracene, fluoranthene vs. pyrene and benzo(e)pyrene vs. benzo(a)pyrene in two dated sediment cores Konijnenschor (*) and Emanuelschor (o) from the Scheldt estuary.

29 december 1989

136

Bijlage: Analyse resultaten PCBs en PAKs Konijnenschor en
Emanuelshor

FILE: CORES.WK1

ALLE CONCENTRATIES IN NG/GI
KONIJNESCHOR

code	diepte	jaar	Fen	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	Bap	BghPe	DBahA	InP	foc
k01-02	1.5	1987.1	450	133	672	532	326	341	288	561	259	381	278	41	348	0.0385
k03-04	3.5	1985.9	454	141	728	404	358	358	321	612	272	425	308	45	402	0.0450
k05-06	5.5	1984.8	279	77	391	323	196	204	181	323	162	238	177	15	235	0.0250
k09-10	9.5	1982.4	281	97	440	158	214	221	180	362	188	246	163	15	306	0.0340
k12-14	13.0	1980.4	274	90	380	182	209	215	195	372	182	245	187	24	306	0.0280
k16-18	17.0	1978.0	311	97	474	315	260	264	242	428	213	299	212	22	320	0.0260
k20-22	21.0	1975.6	274	92	425	354	224	218	240	336	176	265	217	35	284	0.0350
k26-28	27.0	1972.1	321	107	517	470	262	243	278	374	204	314	252	31	333	0.0240
k32-34	33.0	1968.6	519	193	825	693	389	329	395	612	280	454	357	54	446	0.0260
k36-38	37.0	1966.2	636	254	969	758	427	352	429	611	306	481	392	65	468	0.0290
k40-45	42.5	1963.0	1013	404	1410	1095	583	453	559	960	367	584	492	42	581	0.0300
k45-50	47.5	1959.2	802	310	1216	879	507	411	499	818	315	502	410	58	494	0.0200
k50-55	52.5	1955.4	638	249	941	655	434	354	416	608	267	450	385	49	437	0.0280
k60-65	62.5	1947.8	560	222	918	630	436	349	432	593	270	441	375	59	440	0.0270
k70-75	72.5	1940.3	560	212	865	598	389	327	407	556	260	410	375	55	403	0.0330
k80-85	82.5	1932.7	614	220	788	480	347	323	337	518	240	343	331	56	398	0.0250

code	diepte	jaar	hcb	pcb 28	pcb 31	pcb 44	pcb 49	pcb 52	pcb101	pcb105	pcb118	pcb138	pcb153	pcb170	pcb180	pcb187
k 01-02	1.5	1987.1	1.9	3.0	2.3	4.3	7.6	6.8	13.8	7.8	9.1	20.9	25.1	9.3	16.1	9.3
k 03-04	3.5	1985.9	2.4	2.8	2.8	4.9	9.0	8.0	16.1	9.2	9.7	23.3	28.2	10.3	18.1	10.1
k 05-06	5.5	1984.8	1.8	2.4	3.0	3.2	6.3	5.9	10.9	6.2	6.9	16.3	19.8	7.1	12.4	7.3
k 09-10	9.5	1982.4	3.7	2.7	1.8	2.7	5.1	4.1	9.3	6.0	6.1	17.1	20.5	7.4	12.7	8.3
k 12-14	13.0	1980.4	2.0	2.2	2.6	3.0	5.9	5.0	10.2	6.4	7.0	18.5	21.9	8.0	13.7	8.5
k 16-18	17.0	1978.0	3.1	2.9	1.4	3.8	6.0	5.6	11.8	4.6	8.7	19.1	23.3	8.3	15.4	9.5
k 20-22	21.0	1975.6	9.2	3.0	1.8	3.5	5.8	5.1	10.6	4.2	8.2	16.0	18.8	6.7	12.0	7.2
k 26-28	27.0	1972.1	12.5	4.7	2.7	5.6	7.4	8.4	13.7	5.2	10.6	18.5	21.9	7.6	14.1	8.3
k 32-34	33.0	1968.6	3.0	8.5	4.6	8.8	14.6	12.1	16.5	7.6	13.6	21.7	24.4	8.6	14.6	8.4
k 36-38	37.0	1966.2	1.8	8.6	5.2	8.1	14.0	11.8	17.7	7.1	14.0	23.3	26.1	8.9	15.5	8.2
k 40-45	42.5	1963.0	1.4	8.3	5.6	9.0	11.7	14.2	24.8	8.1	16.8	28.7	31.9	10.6	18.6	10.0
k 45-50	47.5	1959.2	1.2	6.4	4.6	7.8	10.0	12.7	21.6	7.1	14.9	23.3	26.4	7.9	14.0	7.9
k 50-55	52.5	1955.4	1.2	2.4	1.7	4.5	8.4	7.8	14.6	5.1	10.7	17.8	20.0	6.3	10.8	6.1
k 60-65	62.5	1947.8	1.2	1.4	1.2	3.5	8.9	6.1	11.5	4.2	8.5	13.4	15.0	4.8	8.5	4.8
k 70-75	72.5	1940.3	1.5	2.0	1.6	4.0	12.4	6.4	11.8	4.1	8.6	14.3	15.8	5.2	9.1	5.2
k 80-85	82.5	1932.7	1.8	2.8	2.3	3.7	12.1	5.7	9.8	3.8	7.6	13.0	14.8	5.0	9.1	5.0

EMANUELSCHOR

code	diepte	jaar	Fen	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	Bap	BghIpe	DBaHA	InP	foc
e1-2	1.5	1986.2	228	58	279	198	140	151	140	261	115	159	149	22	200	0.037
e2-3	2.5	1985.0	279	81	393	276	202	224	192	347	159	233	203		294	0.042
e3-4	3.5	1983.8	359	96	446	313	226	244	213	391	172	256	237		331	0.058
e5-6	5.5	1981.5	312	95	415	290	220	242	205	373	188	242	242		344	0.043
e9-10	9.5	1976.7	405	122	521	354	276	289	258	519	219	294	275	30	428	0.048
e12-14	13.0	1972.5	612	178	832	561	431	455	358	648	287	417	365	46	534	0.045
e16-18	17.0	1967.8	817	228	997	631	485	492	375	618	290	419	357	26	486	0.039
e20-22	21.0	1963.0	787	218	937	607	462	486	370	630	290	421	372	55	496	0.032
e24-26	25.0	1958.6	713	208	895	357	426	447	332	498	261	367	291	39	441	0.038
e28-30	29.0	1954.1	500	124	633	307	314	343	249	449	195	277	229	33	328	0.036
e34-36	35.0	1947.4	501	116	647	339	304	349	250	423	180	266	236	19	308	0.031
e38-40	39.0	1943.0	371	80	496	295	243	274	193	339	142	212	181	35	247	0.031
e45-50	47.5	1933.6	405	99	528	333	252	277	217	350	155	235	214	39	292	0.029
e55-60	57.5	1922.4	484	115	618	396	290	313	242	359	168	255	249	42	313	0.026
e65-67	67.5	1911.3	609	158	713	452	324	358	311	438	206	305	325	36	385	0.032
e70-75	72.5	1905.8	510	140	600	382	285	298	278	369	187	268	285	36	356	0.032
e80-83	81.5	1895.8	339	105	426	295	200	193	194	264	139	194	205		258	0.024

code	diepte	jaar	hcb	pcb 28	pcb 31	pcb 44	pcb 49	pcb 52	pcb101	pcb105	pcb118	pcb138	pcb153	pcb170	pcb180	pcb187
e 01-02	1.5	1986.2	1.6	2.3	3.5	2.2	4.3	3.3	7.4	2.5	4.8	10.2	11.9	4.4	7.3	4.5
e 02-03	2.5	1985.0	2.3	2.3	3.0	2.4	4.7	3.8	8.8	5.2	6.3	13.6	16.0	6.1	10.0	6.8
e 03-04	3.5	1983.8	2.6	3.1	3.8	2.6	4.9	4.1	9.7	5.9	6.8	15.1	17.6	6.9	10.5	7.0
e 05-06	5.5	1981.5	1.6	2.5	2.1	2.5	5.0	3.7	8.9	5.6	6.6	14.9	16.8	7.1	10.8	7.3
e 09-10	9.5	1976.7	9.2	3.4	5.0	3.8	7.0	6.9	15.4	9.3	10.4	24.0	26.6	10.4	17.2	11.3
e 12-14	13.0	1972.5	10.9	5.2	4.9	3.7	10.9	6.6	15.4	9.7	10.4	24.5	26.7	9.5	14.8	10.0
e 16-18	17.0	1967.8	8.3	4.1	5.3	3.6	9.8	6.9	17.8	10.9	10.5	28.7	29.2	10.8	16.4	10.6
e 20-22	21.0	1963.0	7.0	2.7	5.1	4.2	10.5	7.6	18.6	8.8	10.5	24.4	24.6	8.3	13.3	8.3
e 24-26	25.0	1958.6	4.8	1.4	3.8	3.2	10.0	5.7	14.1	7.6	7.1	20.8	21.0	7.1	11.7	7.9
e 28-30	29.0	1954.1	3.6	1.8	4.1	2.5	9.6	3.4	8.5	3.9	6.0	13.7	14.3	5.3	7.9	5.8
e 34-36	35.0	1947.4	3.2	0.7	2.7	2.0	7.4	1.9	5.7	4.1	3.8	11.6	11.5	4.6	6.6	3.9
e 38-40	39.0	1943.0	2.3	0.7	3.7	2.0	2.7	1.4	2.7	1.4	1.3	5.1	5.3	2.1	3.0	2.2
e 45-50	47.5	1933.6	1.1	0.3	2.2	2.4	2.4	1.0	1.7	1.0	0.6	2.8	3.3	1.3	1.6	1.4
e 55-60	57.5	1922.4	1.7	0.8	3.0	3.5	2.9	1.3	1.7	0.9	0.5	2.3	2.7	1.4	1.5	1.4
e 65-67	67.5	1911.3	1.4	0.9	2.3	2.4	1.9	1.0	1.3	0.8	0.3	1.9	2.4	1.3	1.4	1.4
e 70-75	72.5	1905.8	0.9		2.4	0.7	0.6	0.5	0.7	0.7	0.2	0.7	1.1	1.0	0.7	0.2
e 80-83	81.5	1895.8	0.6		3.7	0.5	0.5	0.4	0.5	0.7	0.1	0.4	0.7	0.8	0.5	

HOOFDSTUK 6

DE MODELLERING VAN GESELECTEERDE ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN

IN HET SCHELDE ESTUARIUM HAALBAARHEIDSTUDIE

R. van Zoest

INHOUDSOPGAVE

SAMENVATTING	140
6.1. Inleiding	141
6.2. Invoergegevens	142
6.2.1. Schematisatie, water- en slibbeweging	142
6.2.2. Sediment	143
6.2.3. Zwevend stof	144
6.2.4. Forcing functions en algemene constanten	144
6.2.5. OMIVE: emissie-gegevens	144
6.2.6. OMIVE: initiële concentraties in de bodem	145
6.2.7. OMIVE: stofeigenschappen en procesparameters	146
6.3. Gevoeligheidsanalyse en calibratie	147
6.3.1. Gevoeligheidsanalyse	147
6.3.2. Calibratie	150
6.4. Modelresultaten	153
6.5. Algemene discussie, conclusies en aanbevelingen	153
Referenties	156
Figuren	158
Bijlage 1: De invoerfile	182
Bijlage 2: Calibratie-data	191
Bijlage 3: Procesformuleringen	206
Bijlage 4: Alternatieve vrachtberekening	210

SAMENVATTING

In deze studie werd onderzocht wat de haalbaarheid is van de beschrijving van paden en lotgevallen van enkele OMIVE (PCB 52, PCB 153, FLA, BAP en γ -HCH) in de abiotische compartimenten van het Schelde estuarium met behulp van een mathematisch model, dat ontwikkeld is door WL (DELWAQ/IMPAQT). Eén van de belangrijkste taken was na te gaan wat de beschikbaarheid is van de benodigde invoergegevens, zoals de vracht, stoffeigenschappen en procesparameters.

Het model is in principe geschikt is voor bovengesteld doel. Het bleek echter, dat zowel de kwaliteit als de kwantiteit van enkele cruciale invoergegevens (onder andere de OMIVE concentraties van de belangrijkste belastingsbron, de Schelde) onvoldoende waren om tot een nauwkeurige calibratie te komen. De procesparameter, waarvoor het model het meest gevoelig is, betrof de sediment-water verdelingscoëfficiënt.

Uit de modelresultaten bleek dat de Schelde vracht, en derhalve de verontreinigingstoestand van de waterbodem, op hetzelfde niveau is gebleven gedurende de simulatieperiode (1983-86). Modelberekeningen toonden aan dat bij een reductie van alle belastingsbronnen met 50 en 80% de concentraties in de waterkolom aanzienlijk zouden dalen. De OMIVE concentraties in de waterbodem zouden zich slechts langzaam aanpassen (maximale daling in 4 jaar 40% van γ -HCH).

De verwachting is dat een betere calibratie in de simulatieperiode 1987-88 kan worden uitgevoerd, doordat er voor die periode meer en betrouwbaardere invoergegevens (vracht, initiële bodemconcentraties) en calibratiegegevens beschikbaar zijn. Daarnaast zal het werken met een beter gefundeerde slijbbalans (concentraties in de waterkolom, valsnelheden) ook een positieve invloed uitoefenen op de modelresultaten.

6.1. Inleiding

De belangrijkste gebruiksfuncties van de Westerschelde zijn: scheepvaart, het ontvangen van afvalstoffen en energie, natuur en landschap, zandwinning, visserij en recreatie. Deze gebruiksfuncties stellen eisen aan de water- en waterbodemkwaliteit, of beïnvloeden deze. Bovendien kunnen de gebruiksfuncties met elkaar in konflikt zijn.

De Westerschelde als watersysteem is voortdurend aan veranderingen onderhevig. Enkele belangrijke ingrepen, die inmiddels zijn of in de toekomst zullen worden gerealiseerd, betreffen: lozing van Rijn/Maaswater bij Bath, verdieping van de vaargeulen en de vermindering van de belasting met zuurstofbindende stoffen.

In 1989 is het beleidsplan Westerschelde gepubliceerd. Hierin wordt een inventarisatie gemaakt van de verontreinigingstoestand van het estuarium. Bovendien wordt aangegeven welke maatregelen genomen dienen te worden voor het ontwikkelen en instandhouden van een gezond aquatisch systeem in de Westerschelde, dat een duurzaam gebruik garandeert.

Ter onderbouwing en verdere uitbreiding van deze beleidsplannen is het project SAWES (Van Eck, 1987) opgezet. Het doel van het project is: 'Het ontwerpen, implementeren en documenteren van een voor het beantwoorden van beleids- en beheersvragen bruikbaar systeemanalytisch instrumentarium voor het Schelde estuarium, dat als functie van de belasting op en ingrepen in het systeem, de paden en lotgevallen van verontreinigende stoffen en ophoping daarvan in organismen, berekent, alsmede de mogelijke effecten daarvan aangeeft' (Van Eck, 1987, p.8).

In het voorliggende rapport wordt verslag gedaan van de modellering van geselecteerde organische microverontreinigingen (OMIVE) in abiotische compartimenten van het Schelde estuarium. Hierbij is gebruik gemaakt van computerprogramma's die door WL zijn ontwikkeld en geschikt gemaakt voor het Schelde estuarium: DELWAQ/IMPAQT (Postma, 1984 ; De Vries, 1987). DELWAQ is een waterkwaliteitsmodel dat het transport van water, opgeloste stoffen en particulier materiaal berekent. IMPAQT is een fysisch-chemisch model dat de processen, die van belang zijn voor OMIVE, in aquatische systemen, simuleert. IMPAQT wordt als module toegevoegd aan DELWAQ. De uitvoergegevens van DELWAQ-IMPAQT kunnen worden gebruikt als invoer voor het model UPTAQE (De Vries & Goossens, 1987), dat de bioaccumulatie in geselecteerde organismen simuleert.

Het doel van de onderhavige studie is drieledig:

- onderzoek naar de haalbaarheid van de OMIVE modellering in het Schelde estuarium. Hierbij wordt o.a. nagegaan wat de beschikbaarheid is van de benodigde invoergegevens (OMIVE-emissie gegevens, calibratiegegevens en procesparameters),
- gevoeligheidsanalyse,
- doorrekenen van enkele scenario's.

Het tijdvak 1983-1986 wordt gebruikt voor de modelberekeningen. Zes OMIVE zijn geselecteerd voor deze studie: PCB 52, PCB 153, fluorantheen (FLA), benz(a)pyreen (BAP), pentachloorfenol (PCP) en lindaan (τ -HCH) (Van Zoest, 1988a). Deze zes stoffen komen in hoge concentraties in het Schelde estuarium voor, waarbij bovendien effecten te verwachten zijn op het ecosysteem (van

Zoest & van Eck, 1990a,b). Een ander belangrijk punt is dat genoemde zes stoffen veelvuldig in de literatuur bestudeerd zijn, zodat de beschikbaarheid van procesparameters op voorhand voldoende geacht kon worden. Uiteindelijk zijn vijf van deze zes stoffen gemodelleerd. Pentachloorfenol bleek niet te modelleren vanwege gebrek aan gegevens.

DANKWOORD

Deze studie werd uitgevoerd bij het Instituut voor Aardwetenschappen van de Rijksuniversiteit Utrecht onder contractnr. DGW-865 in opdracht van de Dienst Getijdewateren. De begeleiding bestond uit leden van de SAWES deelproject-groep Chemie: Dr. G.T.M. van Eck (projectleider), Prof. dr. C.H. van der Weijden en Drs. N.M. de Rooij.

Velen hebben bijgedragen aan de tot stand koming van dit rapport. Hiervoor wil ik hartelijk dank zeggen:

-A. Holland, J. Pieters, G. Burger, J. van Dienst (DGW, Middelburg), R. Duin (DGW, Den Haag)

-D. ten Hulscher (DBW/RIZA, Lelystad)

-H. de Vries, J. Smits, M. Kroot (WL, Delft).

6.2. Invoergegevens

Voor de modellering zijn een groot aantal gegevens nodig. De benodigde invoergegevens worden in de volgende paragrafen besproken

6.2.1. Schematisatie, water- en slibbeweging

Het Schelde estuarium is verdeeld in 14 segmenten (Figuur 1). Enkele fysische kenmerken (waterdiepte, grootte, etc.) werden door De Jong (1988) beschreven. Het water in het estuarium is goed gemengd en de verblijftijd bedraagt 30-90 dagen. Het langjarig debietgemiddelde is $105 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, terwijl nog ongeveer $45 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ zoet water elders in het estuarium geloosd wordt (kanalen, polders en afvalwater). Het debiet van de Schelde wordt gemeten door de Antwerpse Zeediensten (1988) en gepubliceerd als decade-gemiddelde. Debietgegevens van kanalen, polders en bedrijven worden door Directie Zeeland verzameld. De waterbeweging (advectief en dispersief transport) is gemodelleerd en gecali-breerd aan de hand van de chloriniteit (Postma, 1984).

De jaarlijkse hoeveelheid slib, die door de Schelde rivier naar het estuarium wordt getransporteerd, bedraagt ongeveer $0.32 \cdot 10^6$ ton. Het uitgebreide onderzoek dat is uitgevoerd naar de slibbalans van het Schelde estuarium (bijv. van Maldegem, 1987) heeft helaas niet geresulteerd in het, voor dit onderzoek, tijdig gereedkomen van een berekende slibhuishouding. Daarom is ervoor gekozen om de WAKWAL dataset te gebruiken voor DELWAQ-IMPAQT. De metingen zijn binnen de segmenten geïnterpoleerd en tussen de segmenten geëxtrapoleerd om tot maandgemiddelde slibconcentraties in elk segment te komen, en vervolgens aan het model 'opgelegd'. Daar IMPAQT rekent met partikulair organisch materiaal i.p.v. zwevend stof (OMIVE zijn gebonden aan de particulaire organische fase, Karickhoff et al, 1979) zijn de partikulair organisch koolstof metingen (POC in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) van het WAKWAL databestand gebruikt.

6.2.2. Sediment

Het sediment wordt verdeeld in drie lagen. Elke laag wordt gekarakteriseerd door een bepaalde dikte, porositeit, POC en DOC (opgelost organisch koolstof) concentratie, die gedurende de simulatie periode constant blijven. Recent onderzoek heeft uitgewezen dat de bovenste halve meter bestaat uit voornamelijk zandig materiaal, dat goed gemengd is ten gevolge van de hoge turbulentie in de waterkolom (hoge sedimentatie/resuspensieflux). Daaronder komt een dikke laag zandig sediment voor, die relatief stabiel en inert is. In het model wordt dit weergegeven door de twee bovenste lagen (ieder 25 cm) relatief snel te laten mengen (hoge vaste-stof dispersiecoëfficiënt) met daaronder een dikke sedimentlaag (9.5 m), die niet of nauwelijks wordt geresuspendeerd (lage vaste-stof dispersiecoëfficiënt).

De data voor de sedimentlagen zoals opgenomen in de IMPAQT invoerfile staan vermeld in Tabel 1. Om modeltechnische redenen is het organisch koolstof gehalte in de eerste laag van 25 cm (veel) hoger gekozen dan het werkelijke gehalte. Het werkelijke gehalte komt ongeveer overeen met het vermelde gehalte voor de tweede laag. Eén van de voorbereidingen, die voor de eigenlijke modelberekeningen verder worden uitgevoerd, is de omrekening van het percentage organisch koolstof in het sediment naar de POC concentratie in mg.L^{-1} , daar het model rekent met concentraties in de bodem op volumebasis. De porositeit in de bovenste twee sedimentlagen is vastgesteld op: 0.7 en de sedimentlaag daaronder: 0.5. In alle bodemlagen is de DOC-concentratie arbitrair gesteld op 12.5 mg.L^{-1} .

TABEL 1: Het organisch koolstofgehalte in de bodemlagen van de 14 Schelde segmenten

Segment	%OC	%OC	%OC
	laag 1 0-25 cm	laag 2 25-50 cm	laag 3 50-950 cm
1	7.00	2.20	1.98
2	6.50	4.10	3.69
3	6.50	3.90	3.51
4	5.90	2.20	1.98
5	6.10	2.50	2.25
6	6.10	1.30	1.17
7	6.10	0.60	0.54
8	5.30	2.90	2.61
9	5.30	1.80	1.63
10	5.30	1.80	1.63
11	5.30	1.80	1.63
12	5.00	1.80	1.63
13	5.00	1.80	1.63
14	5.00	1.80	1.63

6.2.3. zwevend stof

De zwevend stof concentratie wordt aan het model opgelegd. Phytoplankton wordt niet in het model beschouwd om twee redenen. Ten eerste is in het algemeen de phytoplankton bijdrage aan de totale hoeveelheid organisch koolstof gering in het Schelde estuarium. Ten tweede zijn een aantal belangrijke gegevens onbekend: de adsorptie van OMIVE aan phytoplankton ten opzichte van particulier organisch materiaal en de mortaliteit en valsnelheid van phytoplankton.

6.2.4. Forcing functions en algemene constanten

De lichtintensiteit en de temperatuur worden als forcing functions, beide als goniometrische functie, opgelegd aan het model. Hierbij wordt geen onderscheid gemaakt voor de verschillende segmenten. De weeggemiddelde windsnelheid wordt als tijdreeks in de invoerfile opgenomen.

De gemiddelde DOC concentratie en de extinctie coëfficiënt K (in m^{-1}) worden voor ieder segment als functie van het zoutgehalte (S) berekend en in het model opgenomen. De gebruikte relaties zijn:

$$DOC = -0.16 S + 6.59 \quad (\text{Van Zoest \& Laane, 1990});$$

$$K = -0.000128 [Cl^-] + 2.512 \quad (\text{J. Stronkhorst, pers. mededeling})$$

waarin S in ‰ en $[Cl^-]$ in $mg.L^{-1}$. Beide parameters worden voor ieder segment gedurende de gehele simulatieperiode constant verondersteld.

In Tabel 2 worden enkele algemene constanten vermeld, zoals deze in de nominale run worden ingevoerd.

TABEL 2: Nominale parameter-set van IMPAQT: algemene constanten.

parameter	waarde	eenheid
soortelijke massa bodemmateriaal	2500	$kg.m^{-3}$
vaste stof dispersiecoëfficiënt:		
tussen bodemlagen 1-2	$1 \cdot 10^{-4}$	$m^2.dag^{-1}$
tussen bodemlagen 2-3	$1 \cdot 10^{-5}$	$m^2.dag^{-1}$
diffusie-lengte water-bodem	0.002	m
moleculaire diffusiecoëfficiënt in lucht	1.0	$m^2.dag^{-1}$
moleculaire diffusiecoëfficiënt in water	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$m^2.dag^{-1}$

6.2.5. OMIVE: emissie-gegevens

De belastingsbronnen voor de zes OMIVE werden eerder onderzocht en beschreven (Van Zoest, 1988b). De emissies waarvan geen gegevens bekend waren, zoals de emissie in België, zijn daarbij nul verondersteld. Bronnen werden als significant beschouwd, als de bijdrage tot de totale belasting groter dan 1% bedroeg. De voornaamste bronnen bleken te zijn: de rivier de Schelde, het kanaal Gent-Terneuzen (loost op segment (s.) 13), de afvalwaterleiding Terneuzen (s.13), de polderlozingen van Bath (s.6) en de Otheense Kreek (s.13), de bedrijven DOW (s.13) en Pechiney (s.14) en de neerslag (alle

segmenten). Belangrijk is echter te vermelden dat er geen emissie-gegevens bekend zijn van Belgische bedrijven en dat lozingsvergunningen aldaar niet openbaar zijn. Recent onderzoek van de Bond Beter Leefmilieu en de Stichting Reinwater (1989) heeft uitgewezen dat, bij een steekproef, wel (voor deze studie relevante) OMIVE in diverse bedrijfsafvalwaterlozingen konden worden aangetoond.

In Figuur 2 worden de procentuele bijdragen van de verschillende FLA bronnen in 1986 gegeven. De Schelde rivier is de belangrijkste OMIVE-bron voor het estuarium. Het is helaas ook deze bron die het minst frequent bemonsterd is. In België werden nagenoeg geen OMIVE metingen uitgevoerd in de Schelde in de periode 1983-86. Er is voor gekozen om de WAKWAL dataset van Schaar van Ouden Doel te extrapoleren naar de modelrand (Van Zoest, 1988a). In het kort wordt hier beschreven hoe deze extrapolatie is uitgevoerd. De WAKWAL metingen zijn uitgevoerd in ongefiltreerde watermonsters. Het OMIVE gehalte in het water wordt echter voornamelijk bepaald door de particulier gebonden fractie. Het OMIVE gehalte wordt geheel betrokken op het zwevend stof gehalte (resultierend in een concentratie uitgedrukt in ng.g^{-1}). Vervolgens wordt aangenomen dat 1. de particuliere OMIVE concentratie aan de modelrand (per jaar) constant is, en dat 2. er een vaste verhouding bestaat tussen de particuliere OMIVE concentraties aan de grens en aan de modelrand.

De aldus berekende particuliere OMIVE concentratie aan de modelrand wordt vermenigvuldigd met de maandgemiddelde zwevend stof concentraties, gemeten bij Oosterweel (s.3), dat representatief geacht wordt voor de modelrand, en het maandgemiddelde debiet. Dit resulteert in een variabele vracht (bijv. mg.dg^{-1}), die in de invoerfile wordt opgenomen. De bijdrage van de opgeloste fractie (eigenlijk alleen van belang voor PCB 52 en γ -HCH) is hier dus al bij inbegrepen. De berekende maandgemiddelde concentratie van PCB 52 in water wordt getoond in Figuur 3. In Bijlage 4 wordt deze wijze van vrachtberekening vergeleken met een (later ontwikkeld) alternatief. Bijlage 4 laat daarbij zien dat de onzekerheid in de emissie groot is.

De andere OMIVE bronnen voor het Schelde estuarium worden berekend met behulp van de concentratiemetingen (in ongefiltreerde watermonsters) en de maandgemiddelde debieten. De depositie, echter, wordt als belasting uitgedrukt in ng.m^{-2} per maand en vermenigvuldigd met de segmentoppervlakte. Voor alle OMIVE bronnen geldt dat eventueel ontbrekende maandgemiddelde waarden met behulp van een interpolatieprogramma (van Dienst, 1989) berekend worden.

6.2.6. OMIVE: initiële concentraties in de bodem

In de IMPAQT invoerfile dienen initiële OMIVE concentraties voor de drie bodemlagen in alle segmenten opgegeven te worden (Tabel 3). De gegevens uit het databestand van Directie Zeeland zijn hiervoor aan een kritisch onderzoek onderworpen. Bruikbare metingen zijn slechts in de jaren 1984 en 1985 uitgevoerd; de verdeling van de metingen is echter niet erg uniform. Derhalve zijn interpolaties uitgevoerd voor de ontbrekende waarden (deze zijn onderstreept in Tabel 3).

TABEL 3: Initiële OMIVE concentraties in de waterbodem. De onderstreepte waarden zijn het resultaat van inter- en extrapolaties.

Segment	PCB 52 $\mu\text{g.kgOC}^{-1}$	PCB 153 $\mu\text{g.kgOC}^{-1}$	FLA $\mu\text{g.kgOC}^{-1}$	BAP $\mu\text{g.kgOC}^{-1}$	τ -HCH $\mu\text{g.kgOC}^{-1}$
1	<u>339</u>	<u>704</u>	<u>30000</u>	<u>17000</u>	<u>70</u>
2	<u>339</u>	<u>704</u>	<u>30000</u>	<u>17000</u>	<u>70</u>
3	339	704	30000	17000	70
4	416	724	<u>30000</u>	<u>16000</u>	<u>70</u>
5	337	524	30000	16000	<u>120</u>
6	272	615	19000	12000	194
7	<u>225</u>	<u>500</u>	<u>16000</u>	<u>10000</u>	<u>145</u>
8	<u>175</u>	<u>400</u>	<u>14000</u>	<u>8000</u>	90
9	125	305	11000	7000	<u>110</u>
10	<u>130</u>	<u>225</u>	<u>12000</u>	<u>6000</u>	<u>130</u>
11	136	155	13000	6000	153
12	160	<u>165</u>	<u>12000</u>	<u>5000</u>	<u>148</u>
13	<u>190</u>	<u>175</u>	<u>11000</u>	<u>5000</u>	<u>143</u>
14	183	182	10000	4000	138

In het bestand van Directie Zeeland komen veel metingen voor die zijn uitgevoerd in haventjes en baggerstortgebieden. Deze worden niet representatief geacht voor het betreffende segment en zijn daarom niet gebruikt bij de vaststelling van het segmentgemiddelde. Bovendien zijn concentraties, opgegeven onder de detectielimieten, zoals die door het DGW laboratorium gehanteerd worden, niet gebruikt (respectievelijk $0.5 \text{ } \mu\text{gOC}^{-1}$, 1.0 ng.g^{-1} voor PCBs en τ -HCH en 10 ng.g^{-1} voor PAKs). Er werd slechts één meting van de PCP bodemconcentratie aangetroffen in de literatuur: 0.7 ng.g^{-1} (Wegman & Van de Broek, 1983).

In Figuur 4a en 4b staan, als voorbeeld, de initiële bodemconcentraties van respectievelijk PCB 52 en BAP vermeld. Bovendien zijn metingen aangegeven, die bijzonder hoog zijn ten opzichte van de andere metingen in het betreffende segment ('hot spots'). De hier gepresenteerde metingen wijken af van de eerdere vastgestelde bodemconcentraties (Van Zoest, 1988b). De belangrijkste reden hiervoor is het, in tweede instantie, niet laten meetellen van monsters van twijfelachtige herkomst (bijvoorbeeld in de nabijheid van haventjes) bij de vaststelling van het segmentgemiddelde. De maximale veranderingen bedragen een factor ± 2.5 voor PCBs en een factor ± 5 voor PAKs en τ -HCH.

6.2.7. OMIVE: stoffeigenschappen en procesparameters

Hier wordt volstaan (Tabel 4) met de weergave van de tabel met de 'beste' waarde voor de stoffeigenschappen en procesparameters, zoals samengesteld door Van Zoest (1988c). Deze gegevens zijn louter gebaseerd op literatuuronderzoek. De voorkeurswaarden worden bij de nominale IMPAQT-run gebruikt, de vermelde range bij de gevoeligheidsanalyse.

TABEL 4: Voorkeurswaarde en het interval voor de gevoeligheidsanalyse van stofeigenschappen en procesparameters¹. Zie Bijlage 3.

	log K _{ow}	log K _{oc} L.kgOC ⁻¹	log K _{doc} L.kgOC ⁻¹	He(20°C) Pa.m ³ .mol ⁻¹	φ	k _b ² L(n.hr) ⁻¹
PCB 52	6.07 5.8 - 6.3	5.30 4.6 - 6.5	4.64 4.2 - 6.5	33 10 - 50	0.02 0.01 - 0.03	
PCB 153	6.90 6.1 - 7.7	6.47 5.3 - 7.7	4.65 4.2 - 7.7	11 5 - 35	0.04 0.03 - 0.05	
Fla	5.22 4.9 - 5.3	5.02 4.8 - 5.2	4.59 4.4 - 4.8	0.586 0.5 - 0.7	0.001 0.01 - 0.0001	1 10 ⁻¹³
BaP	6.10 5.9 - 6.5	5.81 5.6 - 6.3	6.10 5.6 - 6.3	0.045 0.04 - 0.06	0.001 0.01 - 0.0001	3 10 ⁻¹⁵
γ-HCH	3.70 2.9 - 3.9	3.40 3.0 - 4.0	2.50 2.0 - 3.0	0.18 0.05 - 0.5	0.03 0.01 - 0.05	1 10 ⁻¹³
PCP	5.18 4.2 - 5.9	3.8 3.0 - 5.0	3.73 3.0 - 5.0	0.20 0.05 - 0.35	0.03 0.01 - 0.05	3 10 ⁻¹²

¹: K_{ow} = octanol-water verdelingscoëfficiënt; K_{oc} = sediment-water verdelingscoëfficiënt; K_{doc} = DOC-water verdelingscoëfficiënt; He = constante van Henry; φ = kwantum opbrengst; k_b = 2^o orde biodegradatie snelheidsconstante

²: de dimensie is: L.(aantal cellen.hr)⁻¹

Log K_{ow} wordt niet gebruikt in IMPAQT, maar wordt hier echter opgenomen in verband met het grote belang van correlaties van stofeigenschappen (middels regressievergelijkingen) met de hydrophobiciteit.

De spreiding bleek in het algemeen groot te zijn. De molaire lichtabsorptie (ε), van belang voor de fotolyse, werd niet in de literatuur aangetroffen. De partiticoëfficiënten (K_{ow}, K_{oc} en K_{doc}) zijn aan elkaar gerelateerd (bijvoorbeeld Brownawell, 1986). Dit verband komt niet goed tot uiting in Tabel 4. Op grond van de literatuurgegevens is op dit moment echter geen reden om een bepaalde partiticoëfficiënt te veranderen. Er is voor gekozen om in eerste instantie deze gegevens niet te wijzigen, maar dat naar aanleiding van de resultaten van de modelsimulaties eventueel tot wijziging van bedoelde coëfficiënten overgegaan kan worden.

In de voorbereidende fase bleek spoedig, dat de beschikbaarheid van PCP gegevens uiterst summier was. De belangrijkste lacunes betroffen metingen in zwevend stof (als calibratie gegevens) en in de bodem (als model invoer). Van verdere modellering van PCP is om deze reden afgezien.

6.3. Gevoeligheidsanalyse en calibratie

6.3.1. Gevoeligheidsanalyse

Alvorens het model te calibreren is onderzocht welke parameters, die een

onzekerheidsmarge vertonen, de grootste invloed uitoefenen op de modelresultaten. Dit om het aantal variabelen voor de uiteindelijke calibratie terug te brengen tot een zo klein mogelijk aantal. Deze parameters kunnen behoren tot de algemene constanten (zie Tabel 2) en tot de gegevens die betrekking hebben op de OMIVE (bijvoorbeeld vracht, stoffeigenschappen, Tabel 4).

Een derde groep parameters wordt gevormd door de systeemkenmerken. Enkele voorbeelden hiervan zijn: de valsnelheid van slibdeeltjes, de porositeit, de dikte van de bodemlagen en de particulaire organisch koolstof concentraties in de waterkolom en in de bodem. Hoewel dit arbitrair is, is er voor gekozen om de kwaliteit van deze parameters als 'juist' te kenmerken, en hiermee wordt derhalve geen gevoeligheidsanalyse uitgevoerd. Hiervoor zijn een drietal redenen aan te voeren: 1. het belangrijkste doel van deze studie is om na te gaan wat de haalbaarheid is van deze modellering, waarbij het accent ligt op de beschikbaarheid van OMIVE gegevens (zie pagina 3); 2. de keuze van de systeemkenmerken valt buiten de verantwoordelijkheid van de SAWES-chemie deelprojectgroep en wordt door een andere groep aangeleverd. Marges om de vastgestelde waarden zijn niet bekend, en dit maakt de waarde van een eventuele gevoeligheidsanalyse onduidelijk; 3. praktisch gezien is het erg moeilijk om de systeemkenmerken, die immers voor ieder segment apart worden gedefinieerd, te variëren zonder dat de model uitvoer onoverzichtelijk wordt.

De gevoeligheidsanalyse is als volgt uitgevoerd: Eerst is een run gedraaid met daarin voor alle parameters de vooraf via literatuuronderzoek bepaalde meest waarschijnlijke waarde. Deze run is de "nominale run" genoemd. Vervolgens werd telkens de waarde van één parameter gevarieerd en wel binnen de vooraf opgestelde range. Tenslotte zijn de modeluitkomsten van de nominale run en de runs van de gevoeligheidsanalyse vergeleken op één tijdstip en in hetzelfde compartiment. Hiervoor is gekozen: dag 1022 in segment 5, waarbij de OMIVE concentraties in zwevend stof en in de bovenste sedimentlaag, beide genormaliseerd op organisch koolstof, worden onderzocht.

Bij alle runs van de gevoeligheidsanalyse wordt de modeluitvoer om de 73 dagen weggeschreven, dit in tegenstelling tot de later te bespreken resultaten van de calibratie (om de 30 dagen, hetgeen overeenkomt met de maandgemiddelde invoer). De reden hiervoor is ruimtebesparing op de harde schijf, zodat meer runs binnen een 'batch' kunnen worden opgenomen. Deze wijziging heeft geen invloed op de resultaten van de gevoeligheidsanalyse.

In Tabel 5 staan de 30 runs, die zijn uitgevoerd voor de gevoeligheidsanalyse. In Tabel 5 worden alleen de gewijzigde parameters van PCB 52 en FLA (als voorbeelden) gepresenteerd. Het accent bij de gevoeligheidsanalyse ligt op de parameters, die specifiek betrekking hebben op de OMIVE (stoffeigenschappen en procesparameters). Daarnaast zijn enige algemene constanten onderzocht (zie ook: De Vries & De Vries, 1988).

De resultaten van de gevoeligheidsanalyse worden gepresenteerd in Tabel 6. De uitkomsten van de runs zijn als volgt verwerkt (De Vries & De Vries, 1988):

$$\text{gevoeligheid} = 2 \log (c_1/c_0)$$

Hierin is c_0 de OMIVE concentratie (in zwevend stof of sediment) zoals berekend in de nominale run op dag 1022 in segment 5 en c_1 is de corresponderende concentratie in de betreffende run van de gevoeligheidsanalyse. Wanneer de nieuw berekende concentratie 2 keer hoger is dan in de nominale run,

verschijnt dit in Tabel 6 als +1, terwijl een 2 keer lagere concentratie wordt genoteerd als -1.

TABEL 5: Gevoeligheidsanalyse van IMPAQT. In de kolommen staan de gewijzigde parameters ten opzichte van de nominale run (zie Bijlage 1 voor de invoerfile) en een korte verklaring van de wijziging.

run naam	veranderde invoerdata van PCB 52 resp. FLA	opmerkingen
K _{oc} 1	4.6; 4.8	laagst mogelijke log K _{oc}
K _{oc} 2	5.0; 5.02	intermediaire log K _{oc}
K _{oc} 3	5.8; 5.02	intermediaire log K _{oc}
K _{oc} 4	6.5; 5.2	hoogst mogelijke log K _{oc}
x _{doc} 1	0.01) gewijzigde adsorptie
x _{doc} 2	0.10) efficiëntie van DOC
x _{doc} 3	0.50) t.o.v. POC
x _{doc} 4	1.00)
H1	10; 0.5	laagst mogelijke Henry constante
H2	50; 0.7	hoogst mogelijke Henry constante
displ	1 10 ⁻³) gewijzigde vaste stof dispersie-
disp2	1 10 ⁻⁵) coëfficiënten; displ en 2 gelden
disp3	1 10 ⁻⁴) voor de twee bovenste bodemlagen,
disp4	1 10 ⁻⁶) disp3 en 4 voor de twee onderste.
dc1	0.0005) wijziging van de water-sediment
dc2	0.01) diffusie lengte
d11	0.5) wijziging van de moleculaire
d12	2) diffusiecoëfficiënten in lucht
d13	7.5 10 ⁻⁵) (d11 en 2) en water (d13 en 4)
d14	3 10 ⁻⁴)
deg2	2 10 ⁻⁴ ; 6.9 10 ⁻³	overall 1 ^o afbraaksnelheid bodem
deg3	2 10 ⁻⁴ ; 6.9 10 ⁻³	overall 1 ^o afbraaksnelheid water
deg5	2 10 ⁻⁵ ; 6.9 10 ⁻⁵	overall 1 ^o afbraaksnelheid bodem
K _{oc} bod	4.6; 4.8	laagst mogelijke log K _{oc} in bodem
bod75	alle segmenten) initiële bodemconcentraties resp.
bod125	alle segmenten) 75 en 125% van de nominale
ws20		afname Schelde vracht met factor 5
ws50		afname Schelde vracht met factor 2
ws200		toename Schelde vracht met factor 2
ws500		toename Schelde vracht met factor 5

De concentraties in zwevend stof worden in het algemeen sterker beïnvloed dan de concentraties in de bodem (Tabel 6). Uit Tabel 6 blijkt dat de modelresultaten sterk afhankelijk zijn van:

- de vracht,
- de initiële bodemconcentratie,
- de verdelingscoëfficiënt (log K_{oc}) en
- de afbraak. In principe dient de calibratie in eerste instantie dus uitgevoerd te worden met deze vier grootheden.

TABEL 6: Resultaten van de gevoeligheidsanalyse.

run naam	PCB 52		Fluorantheen	
	zw.st.	sediment	zw.st.	sediment
Koc1	-1.06	-0.21	-0.33	-0.07
Koc2	-0.38	-0.07	0.00	0.00
Koc3	0.37	0.07	0.00	0.00
Koc4	0.55	0.11	0.22	0.04
xdoc1	0.04	0.03	0.06	0.04
xdoc2	0.02	0.01	0.04	0.03
xdoc3	-0.05	-0.03	-0.02	-0.01
xdoc4	-0.13	-0.09	-0.10	-0.07
H1	0.02	0.01	0.00	0.00
H2	0.00	0.00	0.00	0.00
displ	0.00	0.01	0.00	0.01
disp2	-0.01	-0.02	-0.01	-0.03
disp3	0.00	0.00	0.00	0.00
disp4	0.00	0.00	0.00	0.00
dcl	0.11	-0.04	0.08	-0.09
dc2	-0.04	0.01	-0.04	0.03
d11	0.02	0.00	0.03	0.00
d12	-0.01	0.00	-0.04	0.00
d13	0.00	0.01	-0.02	0.02
d14	0.02	-0.02	0.03	-0.03
deg2	-0.18	-0.28	-1.12	-5.67
deg3	0.00	0.00	-0.20	-0.02
deg5	-0.02	-0.03	-0.05	-0.10
Koc bod	0.26	-0.07	0.06	-0.03
ws20	-0.52	-0.11	-0.76	-0.12
ws50	-0.30	-0.07	-0.43	-0.07
ws200	0.46	0.12	0.60	0.14
ws500	1.33	0.44	1.61	0.49
bod75	-0.24	-0.37	-0.19	-0.37
bod125	0.21	0.29	0.05	-0.07

6.3.2. Calibratie

De calibratiegegevens voor alle stoffen en alle segmenten staan in Bijlage 2. Er zijn calibratiegegevens voor 3 compartimenten: totaal gehalten in water (in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), gehalten in zwevend stof en in sediment (beide in $\mu\text{g}\cdot\text{kgOC}^{-1}$). Om een viertal redenen worden de concentraties in het zwevend stof als het meest betrouwbaar beschouwd: 1. extractie met het hoogste rendement (dit geldt voor de SAWES monsters); 2. geen metingen rond de detectielimiet; 3. de WAKWAL metingen zijn weinig genuanceerd (bijvoorbeeld 1 of 2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, ertussen is afgerond); 4. inconsistenties in de WAKWAL dataset (Van Zoest, 1988a).

De vier geselecteerde grootheden van de gevoeligheidsanalyse staan niet op hetzelfde 'niveau': het is niet mogelijk de uitkomsten van de gevoeligheidsanalyse zonder meer te vergelijken. Immers, de invloed van de degradatie is weliswaar groot, maar het is helemaal niet zeker of er degradatie van de

beschouwde componenten optreedt in het Schelde estuarium (integendeel, er is vermoedelijk helemaal geen sprake van afbraak (van Zoest & van Eck, 1990a), uitgezonderd FLA in de Belgische segmenten).

De vaststelling van de vracht en de initiële bodemconcentratie zijn tot stand gekomen door (extrapolatie van) metingen (onder andere van Zoest, 1988b). De foutenmarge is niet goed bekend. Het is echter duidelijk dat er door de aannamen en extrapolaties die zijn gedaan, grote onnauwkeurigheden zijn geïntroduceerd (zie bijvoorbeeld Bijlage 4 voor een alternatieve vrachtberekening, waar de uitkomsten variëren tot een factor 3).

De uitkomst van de gevoeligheidsanalyse, nl. dat het model gevoelig is voor de vracht en de initiële bodemconcentratie is eigenlijk een 'triviale'. Modelberekeningen, zoals reconstructies (hier: 1983-86) en scenarioberekeningen (bijvoorbeeld lozingen) zijn pas zinvol wanneer de vracht goed bekend is. In het geval van reconstructieberekeningen kan dan worden nagegaan, ten eerste, wat de gevoeligheidsanalyse van het model is ten aanzien van de gekozen parameters, en ten tweede, of de modelopzet toereikend is voor de beschrijving van de processen (zijn er geen belangrijke procesformuleringen weggelaten of te sterk vereenvoudigd?).

In Figuur 5a-1 wordt het bovenstaande toegelicht voor PCB 52. De door het model berekende lijn wordt voor de nominale run en de runs, waarin één van de vier bovengenoemde parameters is veranderd vergeleken met de calibratiepunten in het zwevend stof (s.5). Het blijkt dat de nominale run zeer redelijk in de orde van grootte van de calibratiepunten uitkomt. Wanneer gepoogd wordt om de lijn nog beter door de meetpunten te laten gaan (calibratie), blijkt dat dit mogelijk is door wijziging in de log K_{OC} (een zeer belangrijke stofeigenschap), vracht en initiële bodemconcentratie ('triviaal') en de afbraakconstante ('dubieus') of door een combinatie van meer dan één factor.

Het wordt in dit stadium niet zinvol geacht om naar een combinatie van log K_{OC} , vracht en initiële bodemconcentratie te zoeken voor een optimale beschrijving van de calibratiepunten. Calibreren is zinvoller, wanneer 1. vracht en initiële bodemconcentratie beter vastgesteld zijn, 2. meer en kwalitatief betere calibratiepunten beschikbaar zijn.

De verwachting is dat de modellering van de jaren 1987-88 een beter resultaat zal opleveren, omdat er voor die periode goede metingen beschikbaar zijn voor de vracht en voor de calibratie (in zwevend stof, Van Zoest & van Eck, 1990a). Bovendien zijn er nog waterbodemonsters van de Westerschelde (s.5-14) geanalyseerd op PAKs in 1987 (Daemen, 1988). In januari 1989 zijn nog enkele waterbodemonsters op PCBs, PAKs en α -HCH geanalyseerd. Een ander probleem bij de calibratie is dat de wijziging van log K_{OC} niet in alle segmenten een verbetering van het resultaat (namelijk de beschrijving van de calibratiepunten) tot gevolg heeft. Dit wordt getoond in Figuur 6a-d. Hieruit blijkt dat de verandering van log K_{OC} van PCB 153, het resultaat in s.13 iets verbetert, terwijl het resultaat van s.14 slechter wordt.

Er is besloten om met inachtneming van bovenstaand betoog de calibratie run gelijk te stellen aan de nominale run. Een gevolg van deze keuze is dat de adsorptie-efficiëntie van DOC ten opzich-

te van POC voor de verschillende stoffen een aanzienlijke variatie vertoont (PCB 153: 0.02, BAP: 1.00, de andere stoffen 0.13-0.37). Dit is niet zo waarschijnlijk: voor bijvoorbeeld de PCBs onderling zou een grotere overeenkomst verwacht worden. Bij de modellering van de periode 1987-88 zal wellicht een grotere gevoeligheid van de modelresultaten voor deze parameter tot een betere instelling leiden (vergelijk De Vries & de Vries, 1988).

In de Figuur 7-10 worden voor alle stoffen, ten eerste, de modeluitkomsten voor enkele segmenten vergeleken en, ten tweede, het modelresultaat vergeleken met de meetpunten in s.5 en s.13. In Figuur 8 en 10 komt duidelijk tot uiting dat de Schelde rivier de belangrijkste vervuillingsbron is voor het estuarium. Ze laten ook de afname zien van de amplitude in de gehalten en van oost naar west in het estuarium.

De modelresultaten voor het totaalgehalte in de waterkolom worden in Figuur 9 vergeleken met de calibratie gegevens (WAKWAL). In het algemeen is er een goede overeenkomst in de orde van grootte in s.5 voor de PCBs, maar dit is veel slechter voor de PAKs en γ -HCH en voor alle stoffen in s.13. Het PAK concentratie verschil tussen berekend en gemeten (Figuur 7 en 9) (berekend (veel) hoger dan gemeten) komt door twee gerelateerde oorzaken: Ten eerste de hoge correctiefactor die nodig was om de PAK gehalten van Schaar van Ouden Doel te vertalen naar gehalten bij Rupelmonde (zie van Zoest 1988b). Voor deze correctiefactor zijn recente resultaten gebruikt, verkregen met de nieuwe extractietechniek (nl. hexaan-aceton in plaats van pentaan). Complicerende factoren daarbij waren de sterk variërende PAK gehalten, waarmee de correctie moest worden berekend en de invloed van de (onbekende en mogelijke) afbraak van PAKs in België. Ten tweede de gebruikte extractietechniek voor de PAKs. Deze is de afgelopen tijd sterk verbeterd (zie hiervoor). Het resultaat is dat nu voor met name de PAKs (veel) hogere gehalten worden gevonden dan vroeger. De berekende gehalten in Figuur 9c en 9d nu bijvoorbeeld zijn (veel) hoger dan de gemeten WAKWAL gehalten. Indien echter de routine WAKWAL monsters van Schaar van Ouden Doel in Figuur 9c en 9d met de huidige extractietechniek zouden zijn bepaald, zou het verschil wel eens veel kleiner kunnen zijn geweest. Voor Schaar van Ouden Doel waren verder voor 1983-1986 geen goede zwevend materiaal gegevens voor handen om Figuur 7c en 7d goed te kunnen calibreren. Aan het enige vermelde punt (momentopname) is slechts beperkte waarde toe te kennen. Een nieuwe calibratie met 1987 en 1988 moet over dit alles uitsluitsel geven.

De berekende concentraties in het sediment worden getoond in Figuur 11. De in het algemeen constant blijvende concentraties ($\pm 10\%$) duiden op een relatieve constante vracht gedurende de simulatieperiode. Grotere variaties (bijvoorbeeld sterke daling in s.13) duiden waarschijnlijk op een foutieve keuze van de initiële bodemconcentratie, omdat deze niet in evenwicht is met het zwevend stof in de bovenstaande waterkolom. De overeenkomst met de gemeten gehalten is vrij gering. Hierbij moet echter worden opgemerkt dat de vermelde sediment calibratie gehalten slechts één enkele waarneming (geen vakgemiddelde!) uit een bron buiten DGW (=andere analysetechnieken) is. Veel waarde kan daarom niet worden toegekend aan deze gehalten. Ook hier moet een nieuwe calibratie met 1987 en 1988 erbij weer uitkomst brengen.

6.4. Modelresultaten

Er zijn een drietal modelberekeningen uitgevoerd:

1. reductie van alle belastingsbronnen met 50% (50% reductie scenario),
2. reductie van alle belastingsbronnen met 80% (80% reductie scenario),
3. lozing nabij Rupelmonde op dag 517. De totaalvracht van de Schelde in de periode 1983-86 wordt hiermee ruwweg verdubbeld (rampscenario).

In Figuur 12-14 worden enkele resultaten van deze modelberekeningen gepresenteerd. Bij deze modelberekeningen zijn alle stoffeigenschappen en procesparameters ingesteld zoals bij de calibratie run.

In Figuur 12-13 blijkt dat bij een reductie van alle lozingen op het estuarium, de OMIVE concentraties in de waterkolom zich snel aanpassen (vergelijk Figuur 7-10). De ontlading van de waterbodem verloopt echter langzaam: maximaal 12% in 4 jaar voor PCB 52 en BAP, en maximaal 40% voor α -HCH (deze percentages zijn gecorrigeerd voor de concentratie veranderingen in de calibratie run). De belangrijkste reden hiervoor is dat de twee bodemlagen snel gemengd worden, terwijl deze twee lagen samen een grote 'bulk' vertegenwoordigen, die slechts nauwelijks beïnvloed wordt door het bijmengen van minder verontreinigd slib. Wanneer uit nader onderzoek zou blijken, dat in de bodem slechts een laag van 25 cm in plaats van 50 cm intensief aan de sedimentatie-resuspensie cyclus deelneemt, heeft dit tot gevolg dat deze berekende percentages aanzienlijk hoger worden.

In Figuur 14 blijkt dat het effect van de ramp in de compartimenten water en zwevend stof relatief snel verdwenen zijn. Dit geldt voor alle beschouwde componenten. Er treedt echter een accumulatie op in het sediment, waarbij alleen de bovenste twee sedimentlagen verhoogde concentraties vertonen. In de derde laag is geen effect merkbaar, hetgeen verklaard kan worden door de lage vaste stof dispersiecoëfficiënt tussen sedimentlaag 2 en 3 (er treedt nageenough geen menging op). Na het in korte tijd bereiken van de verhoogde bodemconcentratie neemt de concentratie weer af tot het niveau, waarop het evenwicht zich instelt in de calibratie run.

6.5. Algemene discussie, conclusies en aanbevelingen

In deze studie is een aanvang gemaakt van de beschrijving van paden en lotgevallen van enkele OMIVE in het Schelde estuarium met behulp van een mathematisch model, dat door WL ontwikkeld is (IMPAQT, De Vries, 1987). De resultaten leiden tot de volgende conclusies en aanbevelingen.

1. Het model IMPAQT is in principe geschikt voor de beschrijving van paden en lotgevallen van de beschouwde OMIVE in de abiotische compartimenten van het Schelde estuarium. Voor alle processen, die een rol spelen, is een procesformulering opgenomen. De beschikbaarheid van benodigde stoffeigenschappen en procesparameters is in het algemeen redelijk te noemen, de spreiding van opgegeven waarden in de literatuur is echter soms groot. Bemoedigend is dat er in de literatuur een groeiende stroom van consistente data wordt gepubliceerd.

In de praktijk zal op dit moment gekozen moeten worden om de fotolyse en de biodegradatie te beschrijven als een overall eerste orde verdwynproces. Dit is een bruikbaar alternatief voor de gebruikelijke procesformuleringen, waarvoor enkele belangrijke parameters ontbreken namelijk de molaire licht absorptie en de tweede orde snelheidsconstante voor de biodegradatie.

Een mogelijke verbetering in de procesformuleringen zal het opnemen van een niet-instantaan verlopende desorptie zijn (eerste orde desorptiesnelheidsconstante, Oliver 1985; Van Zoest & Van Eck, 1987).

2. De belangrijkste procesparameter voor beschrijving van het gedrag van de beschouwde OMIVE is de sediment-water verdelingscoëfficiënt ($\log K_{oc}$).

3. De onzekerheden in de invoerfile met betrekking tot de Schelde vracht en de initiële bodemconcentratie hebben een zeer grote invloed op de modelresultaten. De onnauwkeurigheden in de Schelde vracht worden veroorzaakt door te weinig metingen en door de extrapolaties van metingen in s.5 naar s.1. Een alternatieve vrachtberekening toont aan dat het verschil in de vracht maximaal een factor 2.5 kan bedragen voor de beschouwde OMIVE. Grotere betrouwbaarheid in de bepaling van de Schelde vracht kan worden verkregen door 1. meer metingen uit te voeren bij Hoboken en 2. de modelrand te kiezen bij s.5 (Schaar van Ouden Doel). In dit tweede geval kan worden volstaan met minder metingen, omdat de particulaire OMIVE concentraties hier relatief constant zijn (variatiecoëfficiënt 10-15%, en >50% bij Hoboken; Van Zoest & Van Eck, 1990a), terwijl de opgeloste OMIVE concentraties conservatief zijn in het Nederlandse gedeelte van het estuarium. Er moet in dit geval wel goed bekend zijn hoeveel slib over de modelrand stroomt. Een ander voordeel van deze aanpak is dat de Belgische bronnen (Bond Beter Leefmilieu & Stichting Reinwater, 1989) niet gekwantificeerd hoeven te worden. De modeluitvoer wordt beperkt tot de Nederlandse segmenten hetgeen geen bezwaar is, omdat de organismen die door de projectgroep bioaccumulatie worden gemodelleerd (bot, mossel) slechts in dit gedeelte van het estuarium voorkomen.

4. De meest geschikte calibratie data zijn de OMIVE metingen in het zwevend stof. De modelresultaten komen in het algemeen redelijk overeen met de calibratie data. Is dit (ogenschijnlijk) niet het geval, zoals voor de PAKs dan is een tegengestelde conclusie (calibratie gegevens en modelresultaten komen niet overeen) niet eenvoudig te trekken, omdat model- en calibratie gegevens niet eenvoudig met elkaar te vergelijken zijn. De modelresultaten vertonen vrij grote fluctuaties in de tijd, die worden veroorzaakt door variaties in de belangrijkste belastingsbron, de Schelde. Voor alle OMIVE is overigens geen sprake van een netto toe- of afname van de concentraties in het zwevend stof gedurende de simulatieperiode.

5. In de meeste segmenten blijft de OMIVE concentratie in het sediment redelijk constant ($\pm 10\%$), hetgeen overeenkomt met 4. Goede calibratie gegevens voor met name PAKs zijn echter schaars. Conclusies zijn daarom in het algemeen moeilijk te trekken. In enkele gevallen echter treden er wel grote veranderingen op. Dit duidt waarschijnlijk op een onjuiste initiële bodemconcentratie in de invoerfile. In de huidige opzet van het model wordt in de invoerfile aan drie bodemlagen dezelfde OMIVE concentratie opgelegd. In de Schelde is gekozen voor twee bodemlagen van 25 cm. die een snelle uitwisseling hebben met de waterkolom. De daaronder liggende laag van 9.5 m. is inert en zou eigenlijk geen OMIVE moeten bevatten.

De snelle afname van OMIVE concentraties in s.13 en s.14 (die niet realistisch is) wordt mede veroorzaakt door de hoge valsnelheid van de slibdeeltjes. Dit duidt erop dat de bodem-water uitwisseling waarschijnlijk beter moet worden bestudeerd.

6. Bij een reductie van 50% en 80% van alle OMIVE bronnen worden de PCB 52 en BAP concentraties in de bodem in 4 jaar maximaal slechts 12% lager en voor t-HCH maximaal 40%. De daling van de gehalten in de waterkolom is wel duidelijk zichtbaar en verloopt vrijwel instantaan.

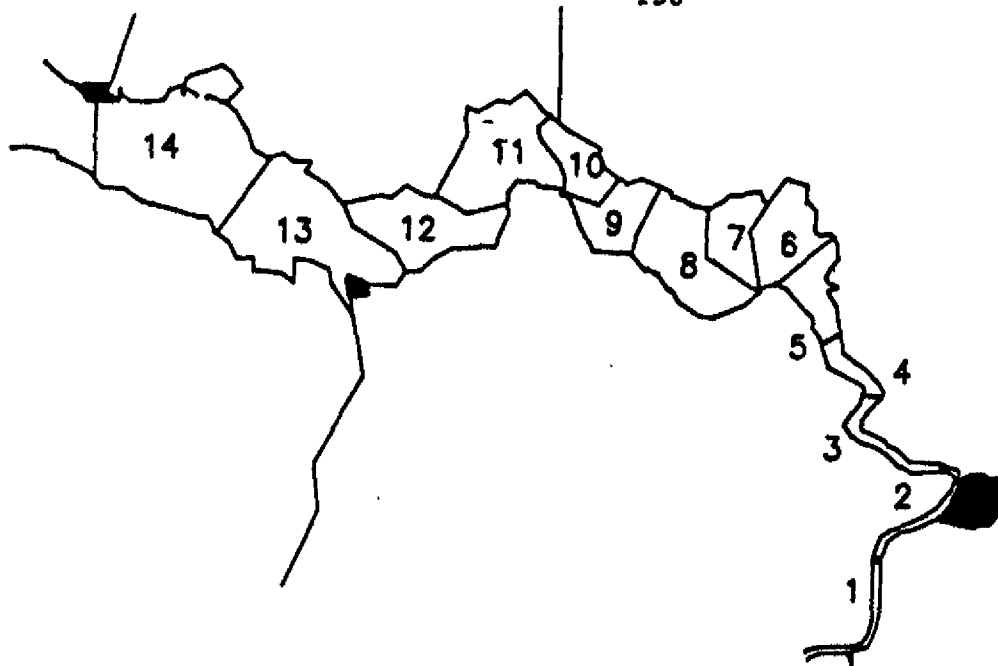
7. Het model voorziet niet in fluxberekeningen. Het zou zeer waardevol zijn om te weten welke fractie van een bepaalde OMIVE verdampt, het estuarium verlaat etc. Enerzijds is dit te gebruiken als controle (de verdwijning door verdamping moet in de orde van grootte van literatuuropgaven liggen) en anderzijds levert dit belangrijke informatie op (doorvoer naar de Noordzee).

8. Uitbreiding van het model met 1987 en 1988 lijkt zeer zinvol met name omdat er voor deze jaren veel meer geschikte calibratie gegevens zijn. Te gelijktijd kan dan de modelversie met de gemodelleerde in plaats van de nu opgelegde slibbalans worden gemaakt.

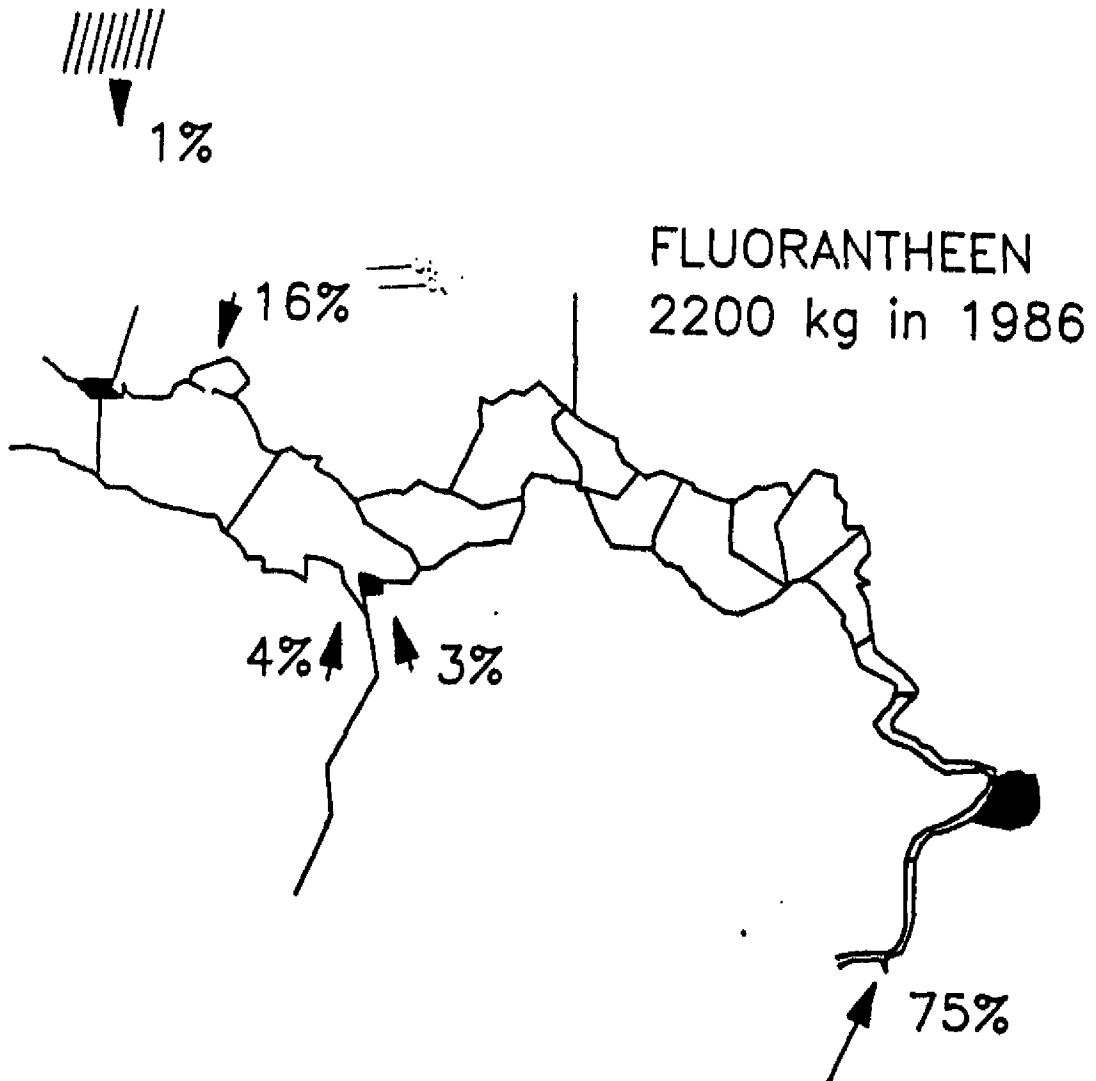
Referenties

1. Antwerpse Zeediensten, 1988. De afvoer van de Schelde in 1987. Verslag nr. AZ.88/02.
2. Bond Beter Leefmilieu & Stichting Reinwater, 1989. De Schelde. Vlaamse delta ecologisch rampgebied, 56 pp.
3. Brownawell, B.J., 1986. The role of colloidal organic matter in the marine geochemistry of PCBs. Ph.D. Thesis, MIT/WHOI, WHOI 86-19, 318 pp.
4. Daemen, E., 1988. De bodemkwaliteit van de intergetijdegebieden in de Westerschelde (najaar 1987). Directie Zeeland, notitie AXW 88.056.
5. Van Dienst, J., 1989. Beschrijving extra- en interpolatie programma EXPOL en INPOL. DGW notitie GWIO 89.504, Middelburg.
6. Van Eck, G.T.M., 1987. Projectplan SAWES. DGW nota GWAO-87.103, 29 pp.
7. IHE, 1986. Waterkwaliteitsmetingen. IHE, Gent, België.
8. De Jong, H., 1988. Berekening van inhouden en oppervlakten van de Schelde en Westerschelde t.b.v. SAWES. DGW notitie GWAO-88.1314.
9. Karickhoff, S.W., Brown, D.S. & Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res. 13, 241-248.
10. Van de Kooy, L.A., 1985. Gradiëntonderzoek Westerschelde 1983. DBW/RIZA nota 85-17, 29 pp.
11. Van Maldegem, D., 1987. 1e Benadering slibbalans Westerschelde. DGW nota GWAO-87.101.
12. Marquenie, J.M., Simmers, J.W. & Birnbaum, E., 1985. An evaluation of dredging in the Western Scheldt. TNO rapport R 85/075, 56 pp.
13. Van de Meent, D., Den Hollander, H.A., Pool, W.G., Vredenburg, M.J., Van Oers, H.A.M., De Greef, E. & Van Luyten, J.A., 1986. Organic micro-pollutants in Dutch coastal waters. Water Sci. Technol. 18, 73-81.
14. MIVEOS, 1987. Microverontreinigingen in organismen en sedimenten. Interpretatie meetgegevens zwevend materiaal 1983-1984. Instituut voor Milieuvraagstukken rapport IVM E-87/8, 30 pp.
15. Oliver, B.G., 1985. Desorption of chlorinated hydrocarbons from spiked and anthropogenically contaminated sediments. Chemosphere 14, 1087-1106.
16. Plasman, H.H., 1987. Bepalen van de temperatuursafhankelijkheid van de constante van Henry van chloorbenzenen en de interacties van deze stoffen met opgeloste humuszuren. DBW/RIZA notitie 87-042X.
17. Postma, L., 1984. A two-dimensional waterquality model application for Hongkong coastal waters. Water Sci. Technol. 16, 643-652.
18. Rijkswaterstaat, 1983-1986. Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren. DBW/RIZA, Lelystad.
19. Salomons, W. & Kerdijk, H., 1985. Contaminanten in sedimenten: uit het oog, uit het hart? Congresverslag KNCV symposium: onderwaterbodems, rol en lot. KNCV, Rotterdam.
20. De Vries, D.J., 1987. IMPAQT - a mathematical model for simulation of the fate of micro-pollutants in aquatic systems. Model description. TOW-IW T 250, WL Delft, 33 pp.
21. De Vries, M.B. & Goossens, H., 1987. UPTAQE - a model for calculating transfer of hydrophobic organic micro-pollutants in aquatic food chains. Model description. TOW-IW T 250, WL Delft, 49 pp.
22. De Vries, D.J. & De Vries, M.B., 1988. Modelling the fate of HCB and PCB 153 in the lakes Ketelmeer and IJsselmeer. T 250, WL Delft, 69 pp.
23. Wegman, R.C.C. & Van den Broek, A.W.M., 1983. Chlorophenols in river sediment in the Netherlands. Water Res. 17, 227-230.
24. WL, 1988. Microverontreinigingen in sedimenten van de Noordzee. WL

- rapport T 307, 22 pp.
25. Van Zoest, R. & Van Eck, 1987. Behaviour of polychlorinated biphenyls in the Scheldt estuary. Intern DGW rapport, 29 pp.
 26. Van Zoest, R., 1988a. OMIVE modellering in het Schelde estuarium. DGW notitie GWAO-88.2212.
 27. Van Zoest, R., 1988b. OMIVE-invoerfiles voor DELWAQ/IMPAQT, deel 1. DGW-notitie GWAO-88.2233.
 28. Van Zoest, R., 1988c. OMIVE-invoerfiles voor DELWAQ/IMPAQT, deel 2: stofeigenschappen en procesparameters. DGW-notitie GWAO-88.2245.
 29. Van Zoest, R. & Laane, R.W.P.M., 1990. Behaviour of dissolved organic carbon and nitrogen in the Scheldt estuary. Aangeboden aan Neth. Journal of Sea Research.
 30. Van Zoest, R. & Van Eck, G.T.M., 1990a. Behaviour of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Scheldt estuary. Netherlands Journal of Sea Research (in press).
 31. Van Zoest, R. & Van Eck, G.T.M., 1990b. Occurrence and behaviour of several groups of organic micropollutants in the Scheldt estuary. The Science of the Total Environment (in press).

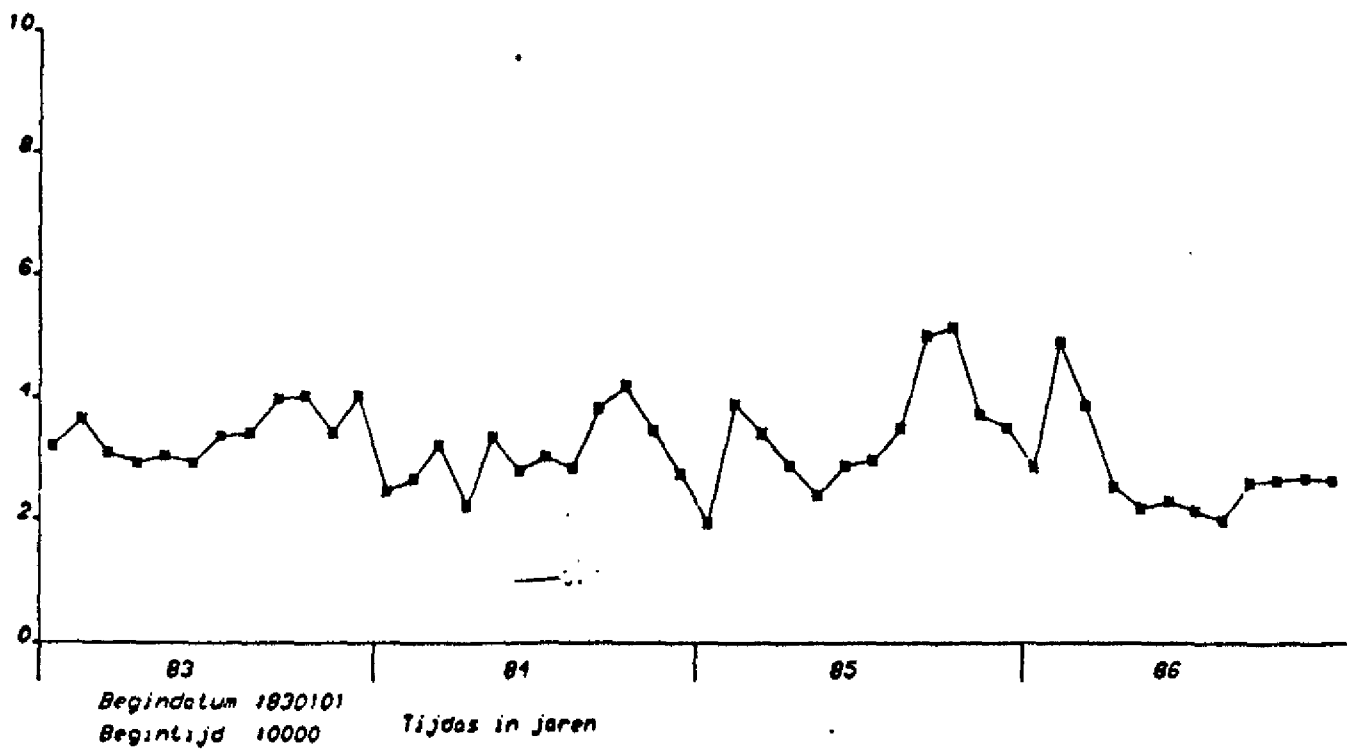


Figuur 1: De verdeling van het Schelde estuarium in 14 segmenten.

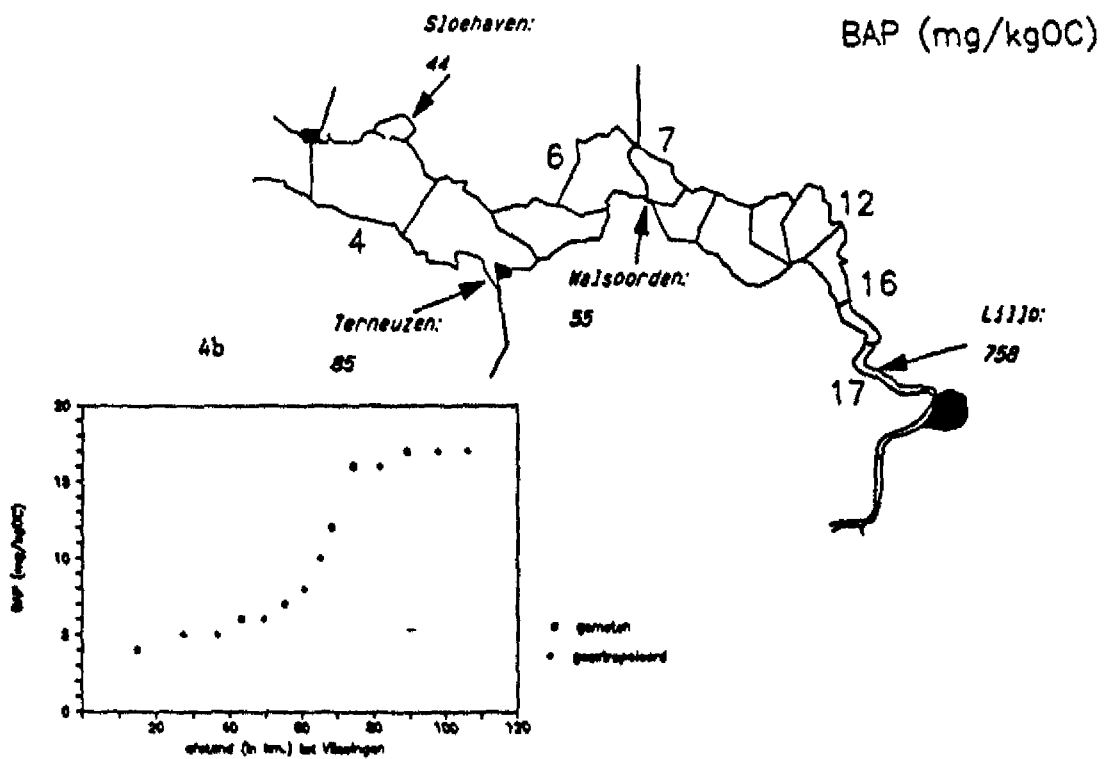
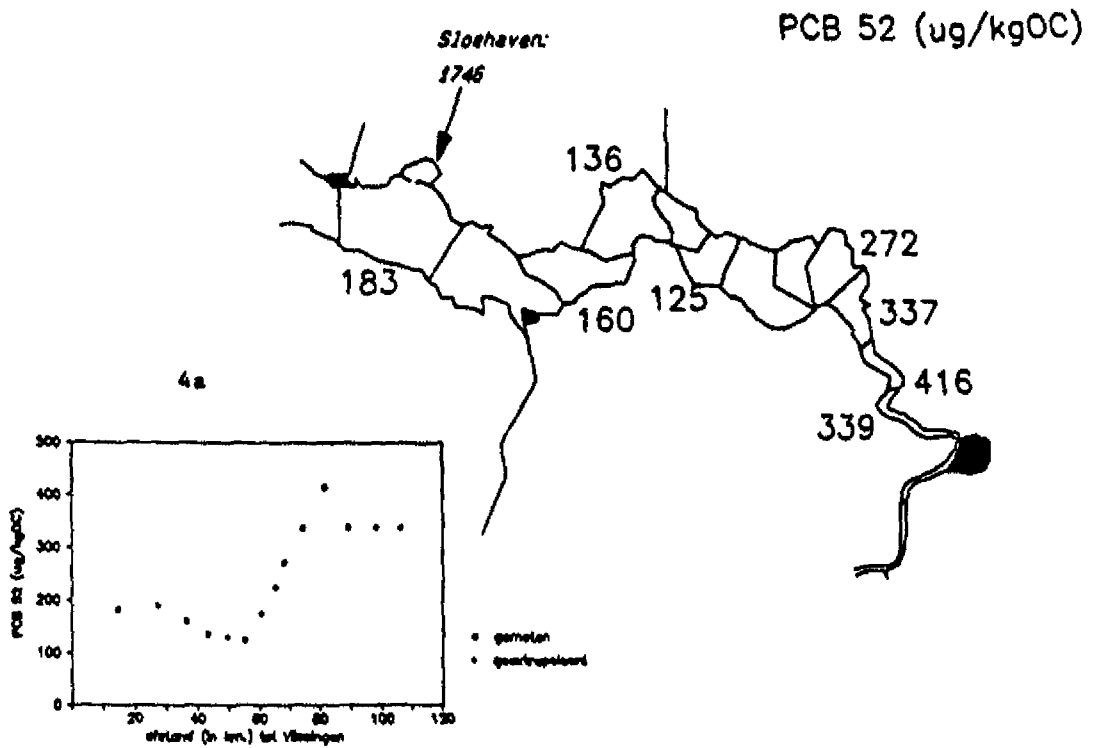


Figuur 2: Alle bronnen voor fluorantheen in 1986 (in kg), die ten minste 1% aan de totale belasting bijdragen.

PCB 52 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

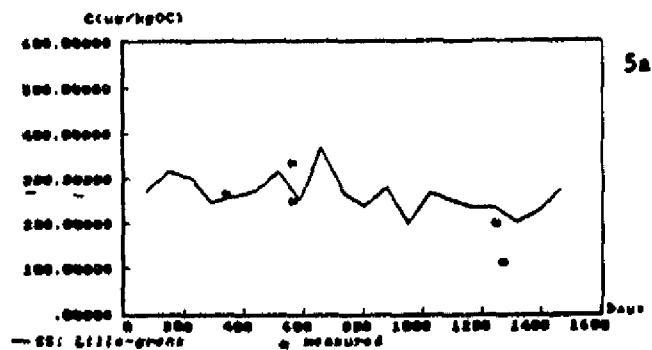


Figuur 3: De berekende PCB 52 concentratie (in $\mu\text{g.L}^{-1}$) in de Schelde in de periode 1983-86. Deze concentraties worden met het debiet vermenigvuldigd om de maandgemiddelde vracht te berekenen.

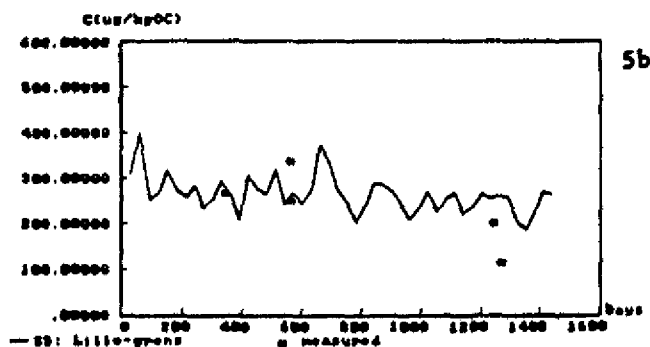


Figuur 4: De segmentgemiddelde concentraties (in $\text{mg}\cdot\text{kgOC}^{-1}$) van PCB 52 (a) en benz(a)pyreen (b), respectievelijk in $\mu\text{g}\cdot\text{kgOC}^{-1}$ en $\text{mg}\cdot\text{kgOC}^{-1}$, in de bodem van het Schelde estuarium. Alleen die segmenten zijn aangegeven, waarvan metingen in de periode 1983-1986 beschikbaar waren. Van 'hot spots' zijn de locatie en de hoogte van de concentratie in cursief aangegeven.

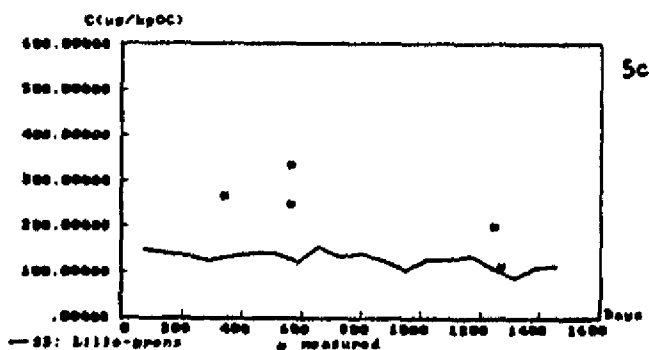
IMPACT simulation : w973non
 PCB 52 : Concentrations in suspended solids



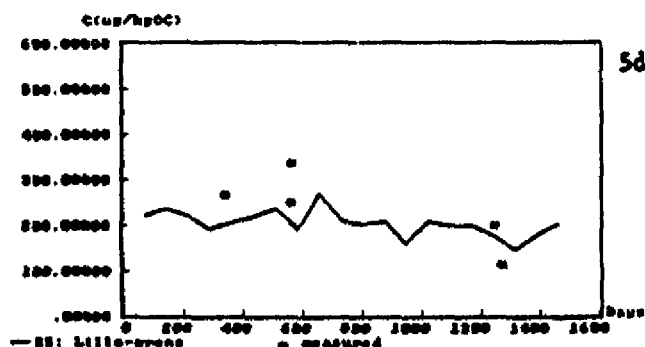
IMPACT simulation : w973non
 PCB 52 : Concentrations in suspended solids



IMPACT simulation : w973hep1
 PCB 52 : Concentrations in suspended solids



IMPACT simulation : w973hep2
 PCB 52 : Concentrations in suspended solids



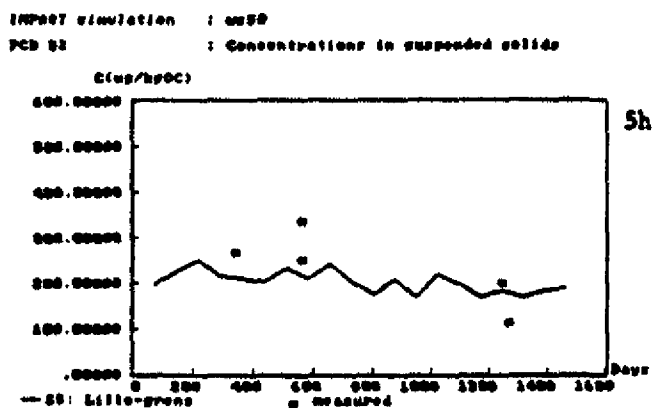
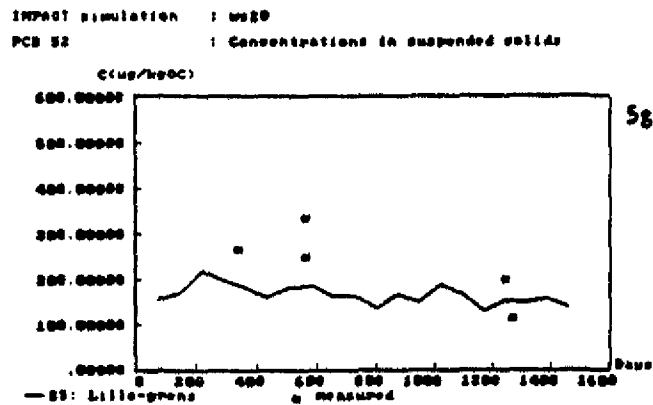
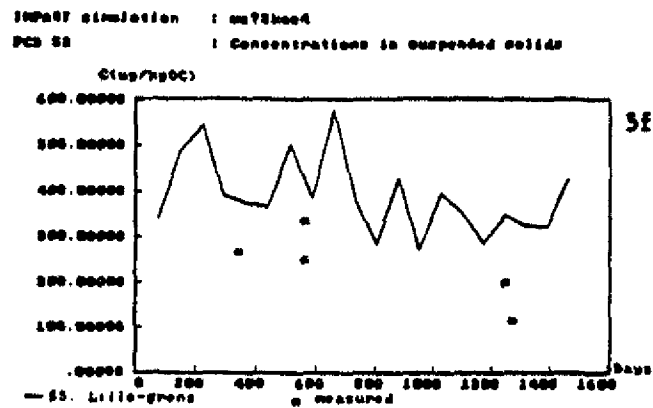
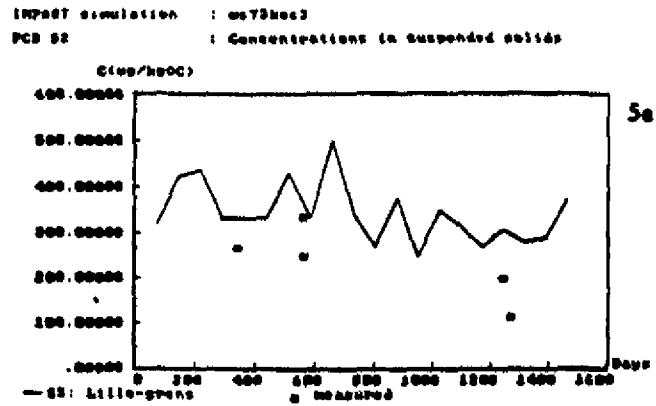
Figuur 5: De invloed van enkele invoergegevens op de modelresultaten, met de concentratie van PCB 52 in zwevend stof in s.5 als voorbeeld.

Figuur 5a: Nominale run met uitvoer om de 73 dagen

Figuur 5b: Nominale run met uitvoer om de 30 dagen

Figuur 5c: $\log K_{oc} = 4.6$

Figuur 5d: $\log K_{oc} = 5.0$



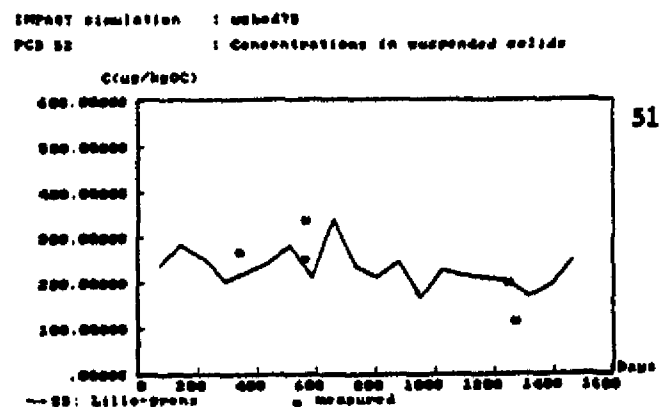
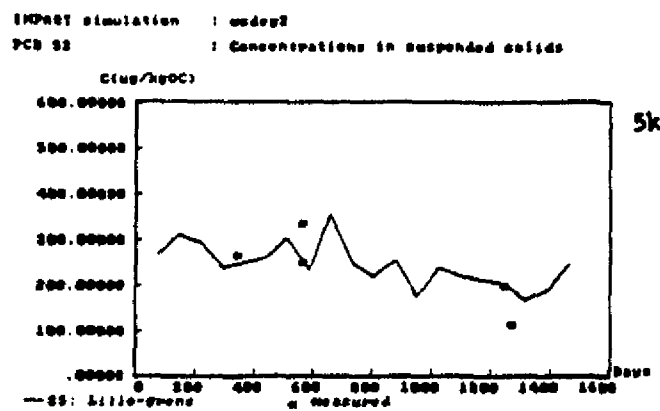
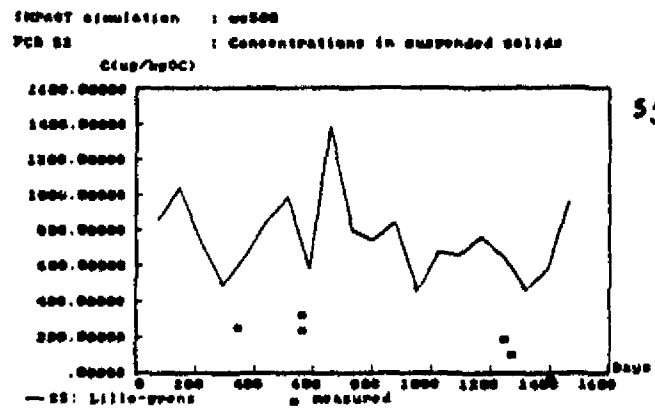
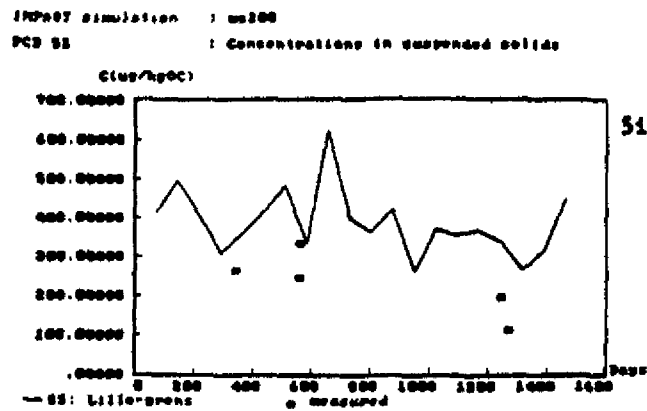
Figuur 5: De invloed van enkele invoergegevens op de modelresultaten, met de concentratie van PCB 52 in zwevend stof in s.5 als voorbeeld.

Figuur 5e: $\log K_{oc} = 5.8$

Figuur 5f: $\log K_{oc} = 6.5$

Figuur 5g: Schelde vracht 20% van 5a.

Figuur 5h: Schelde vracht 50% van 5a.



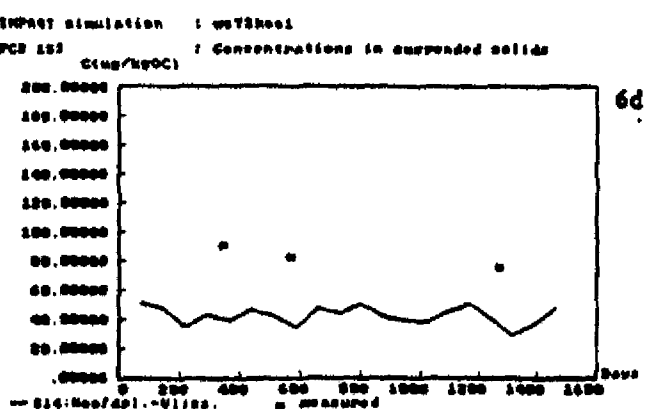
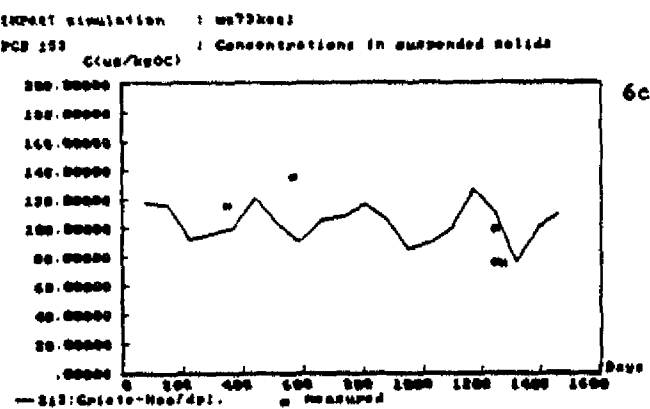
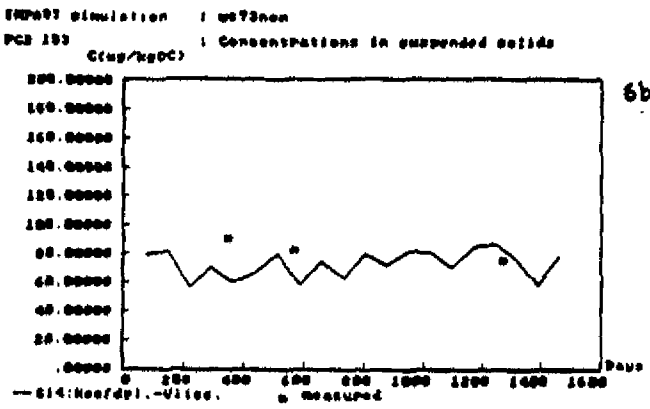
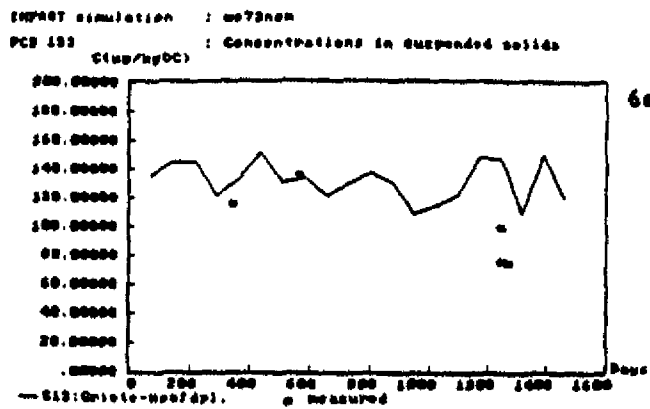
Figuur 5: De invloed van enkele invoergegevens op de modelresultaten, met de concentratie van PCB 52 in zwevend stof in s.5 als voorbeeld.

Figuur 5i: Schelde vracht 200% van 5a.

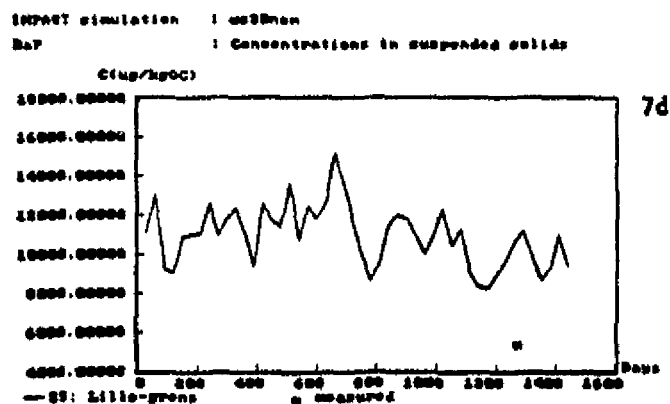
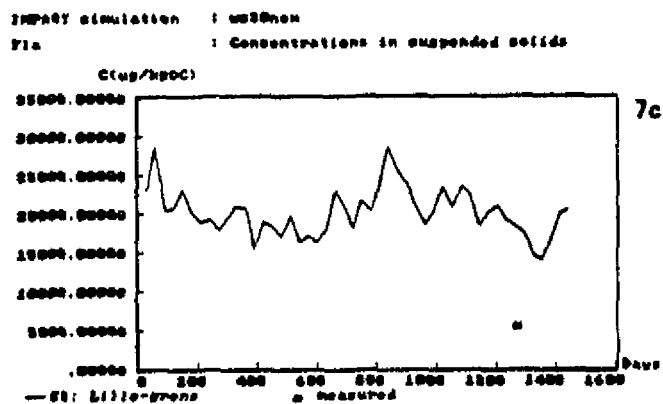
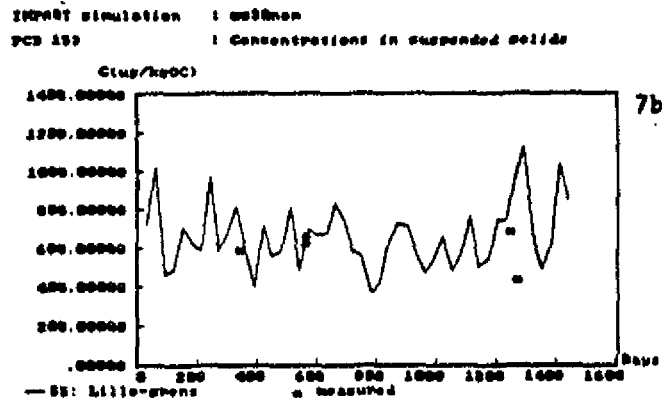
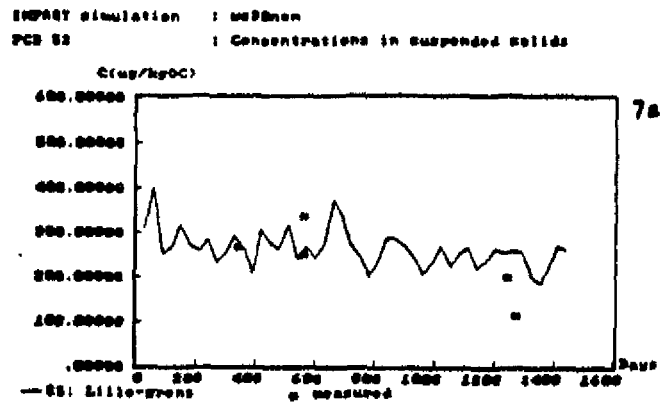
Figuur 5j: Schelde vracht 500% van 5a.

Figuur 5k: overall eerste orde afbraakconstante: $2 \cdot 10^{-4}$

Figuur 5l: initiële bodemconcentratie 75% van 5a.

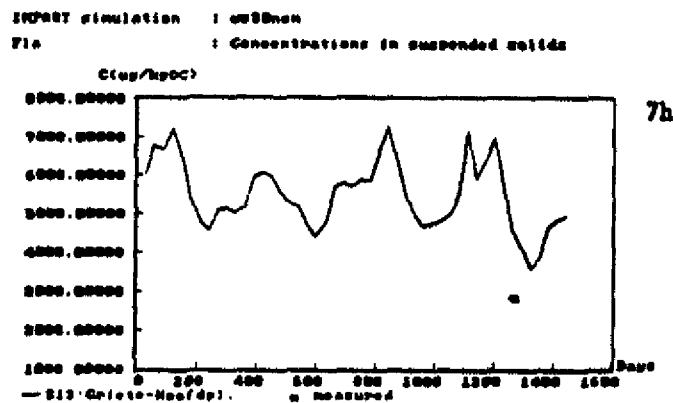
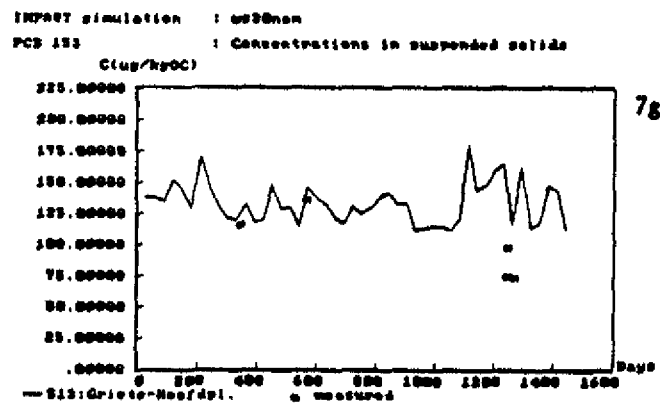
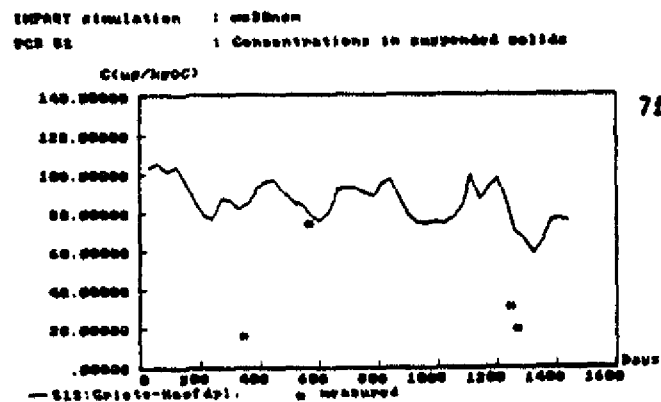
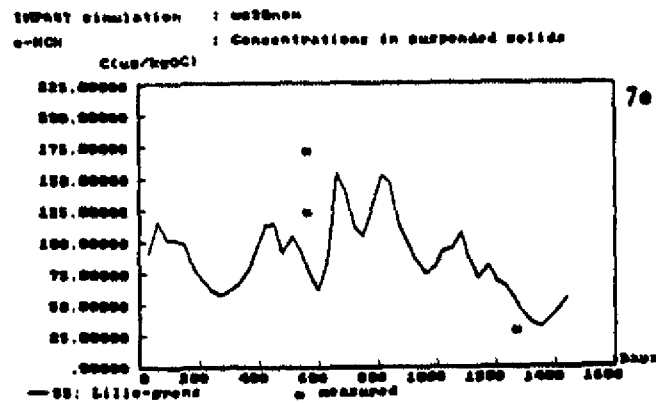


Figuur 6: De invloed van log K_{OC} op de concentraties van PCB 153 in zwevend stof in twee segmenten.
 Figuur 6a: log K_{OC} = 6.47, s.13 (nominale run)
 Figuur 6b: log K_{OC} = 6.47, s.14 (nominale run)
 Figuur 6c: log K_{OC} = 5.30, s.13
 Figuur 6d: log K_{OC} = 5.30, s.14



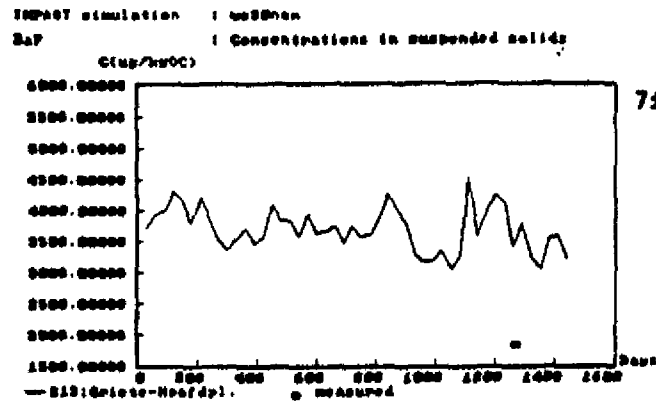
Figuur 7: Calibratie voor OMVE concentraties in zwevend stof in s.5 en s.13 (1983-86).

- Figuur 7a: Concentraties van PCB 52 in zwevend stof, s.5
 Figuur 7b: Concentraties van PCB 153 in zwevend stof, s.5
 Figuur 7c: Concentraties van FLA in zwevend stof, s.5
 Figuur 7d: Concentraties van BAP in zwevend stof, s.5

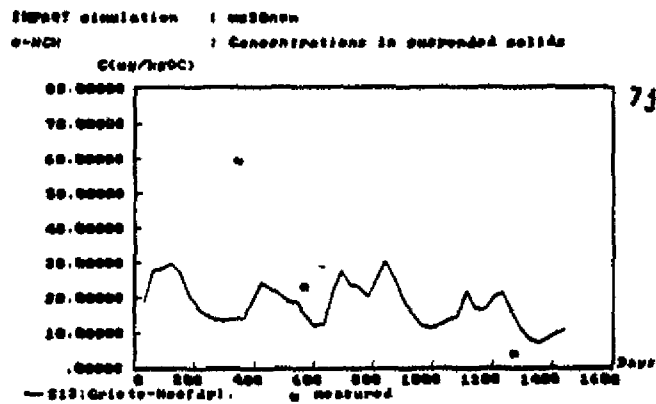


Figuur 7: Calibratie voor OMIVE concentraties in zwevend stof in s.5 en s.13 (1983-86).

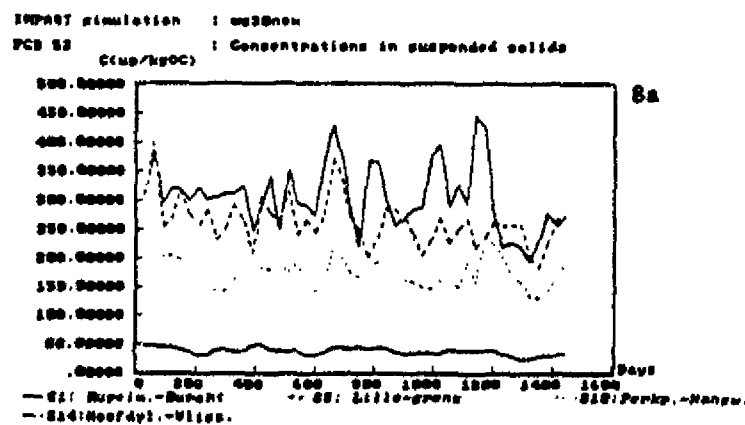
- Figuur 7e: Concentraties van r-HCH in zwevend stof, s.5
 Figuur 7f: Concentraties van PCB 52 in zwevend stof, s.13
 Figuur 7g: Concentraties van PCB 153 in zwevend stof, s.13
 Figuur 7h: Concentraties van FLA in zwevend stof, s.13



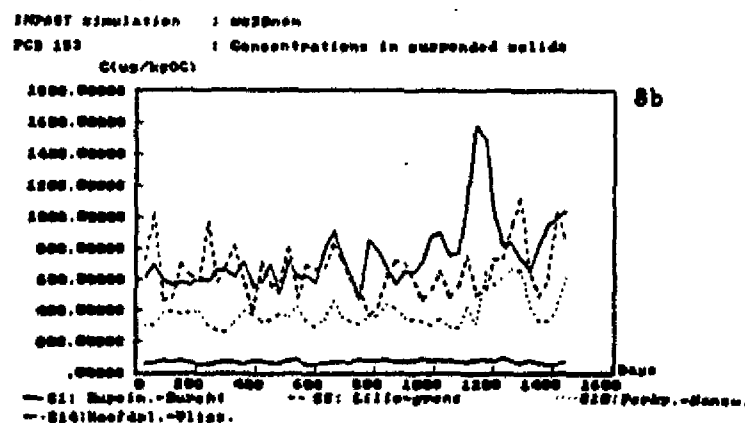
7i



7j



8a



8b

Figuur 7: Calibratie voor OMIVE concentraties in zwevend stof in s.5 en s.13 (1983-86).

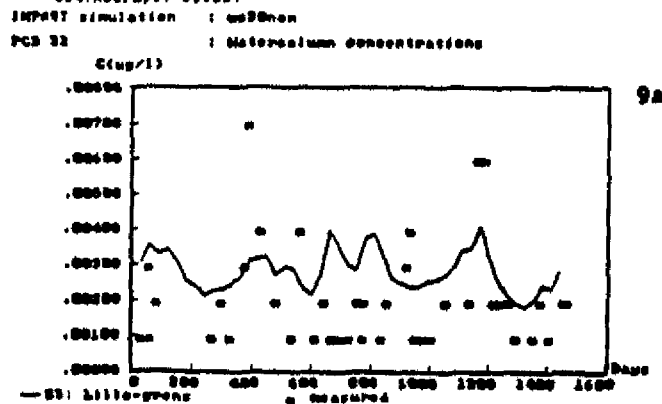
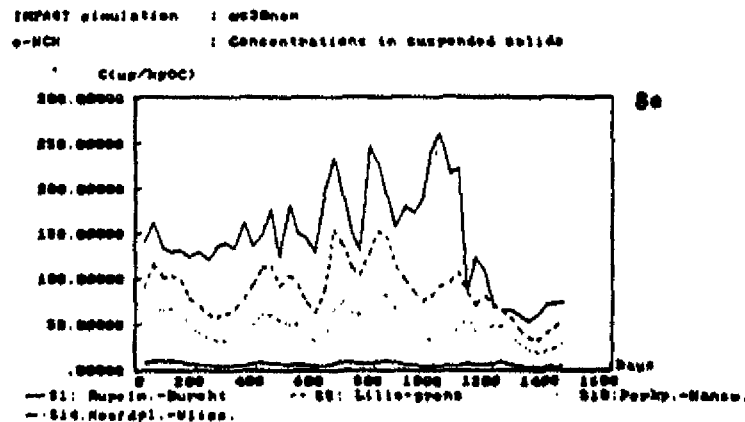
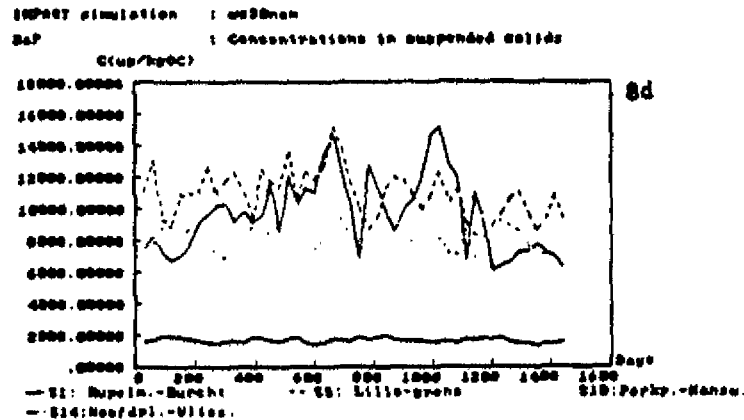
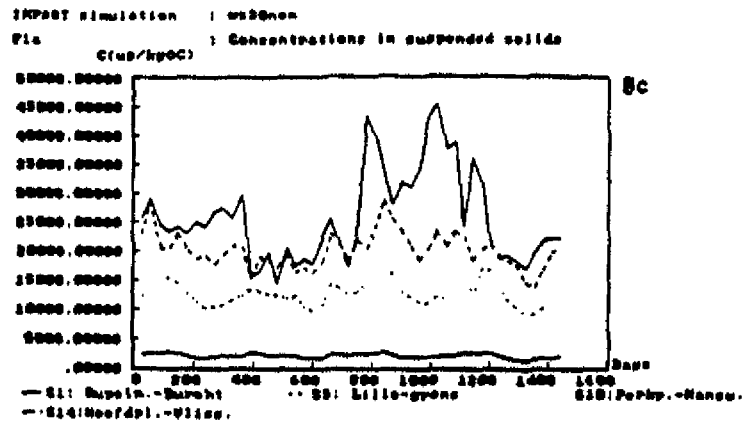
Figuur 7i: Concentraties van BaP in zwevend stof, s.13

Figuur 7j: Concentraties van r-HCH in zwevend stof, s.13

Figuur 8: Het verloop van de OMIVE concentratie in zwevend stof in de lengtes van het estuarium (1983-86).

Figuur 8a: PCB 52

Figuur 8b: PCB 153



Figuur 8: Het verloop van de OMIVE concentratie in zwevend stof in de lengte as van het estuarium (1983-86).

Figuur 8c: FLA

Figuur 8d: BAP

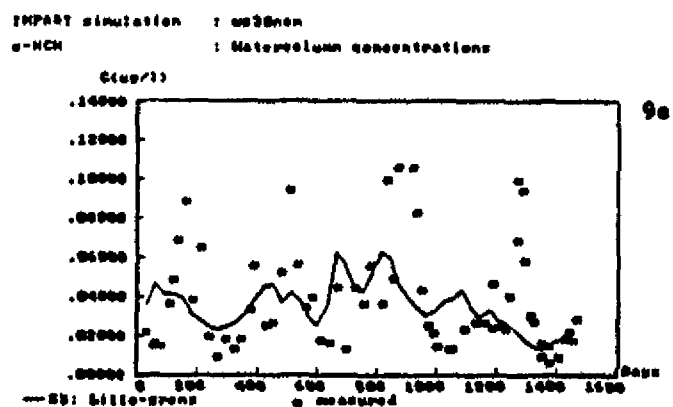
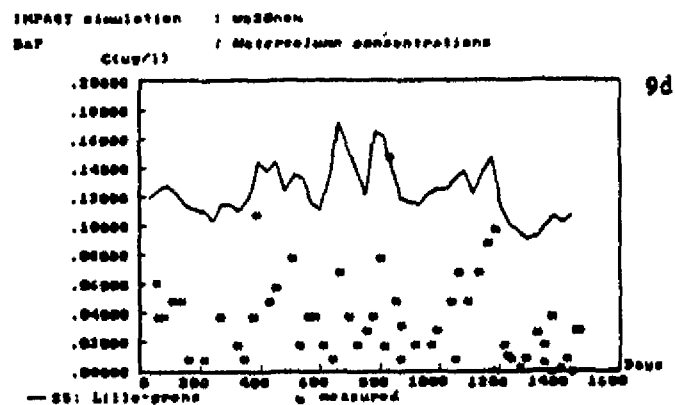
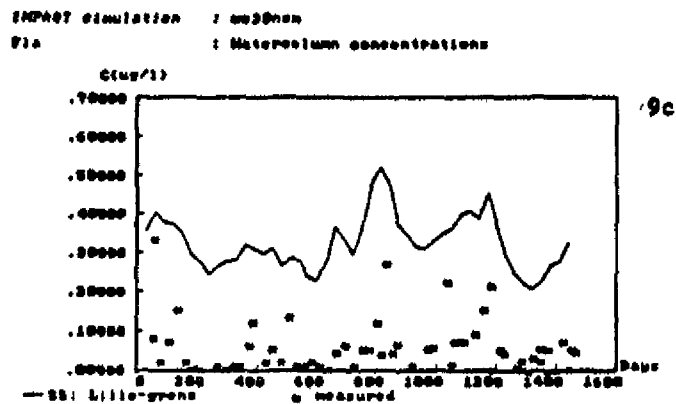
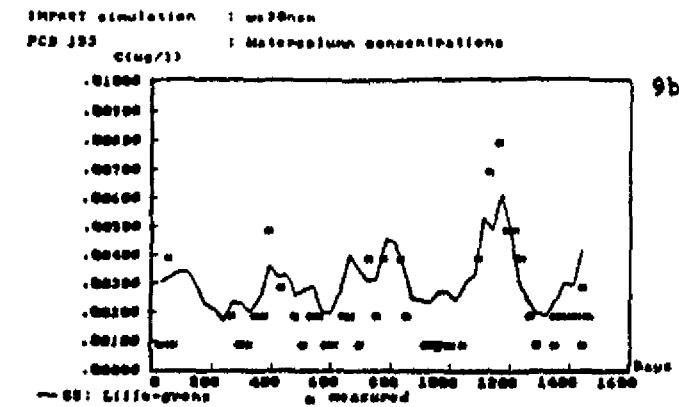
Figuur 8e: p-HCH

Figuur 9: Calibratie voor de totale OMIVE concentraties in water in s.5 en s.13 (1983-86).

Figuur 9a: Totaal concentraties van PCB 52 in water, s.5

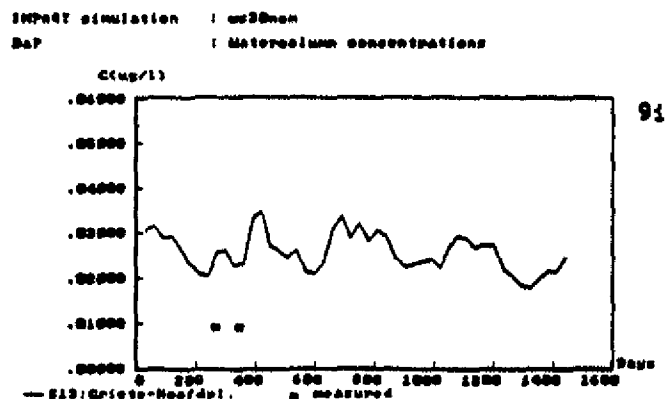
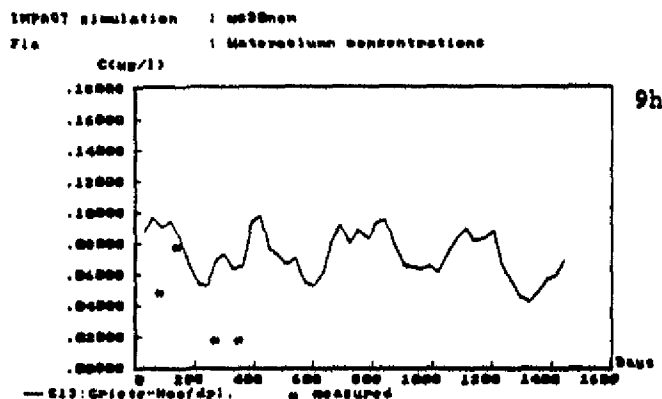
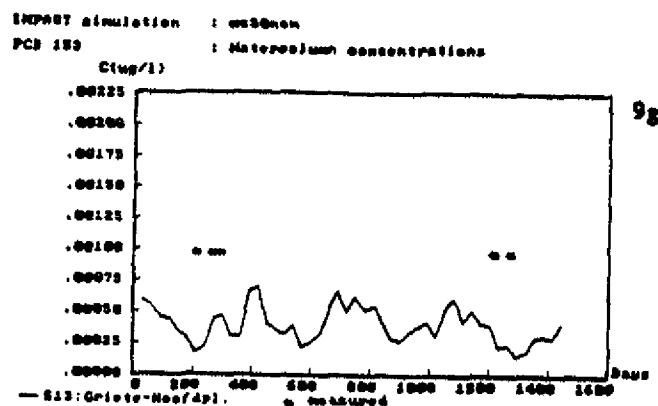
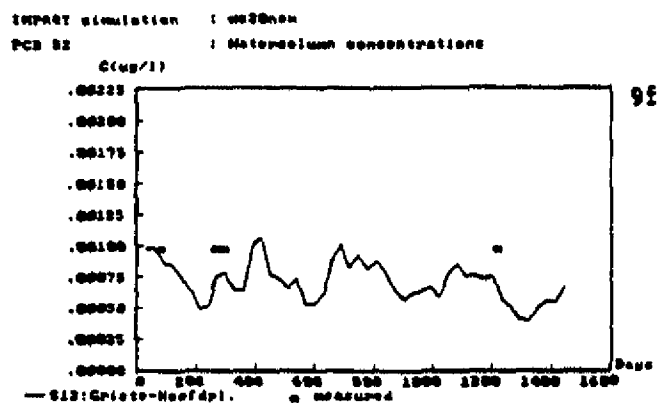
29 december 1989

169



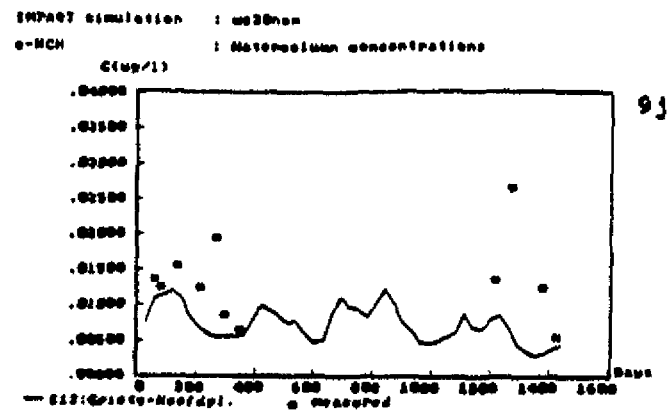
Figuur 9: Calibratie voor de totale OHIVE concentraties in water in s.5 en s.13 (1983-86).

- Figuur 9b: Totaal concentraties van PCB 153 in water, s.5
- Figuur 9c: Totaal concentraties van FLA in water, s.5
- Figuur 9d: Totaal concentraties van BAP in water, s.5
- Figuur 9e: Totaal concentraties van α-MCH in water, s.5

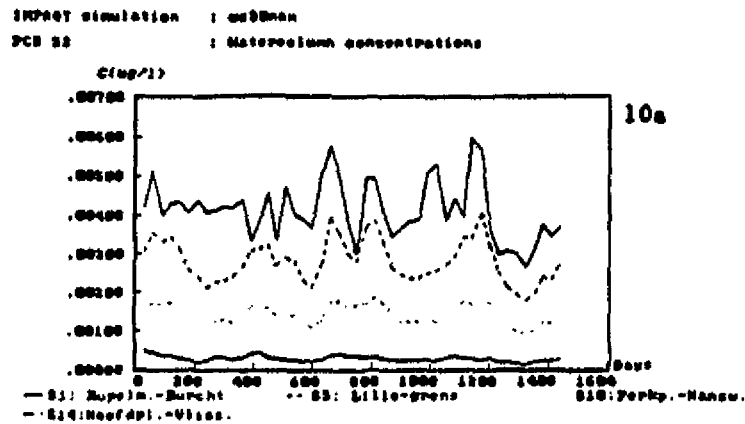


Figuur 9: Calibratie voor de totale OMI/VE concentraties in water in s.5 en s.13 (1983-86).

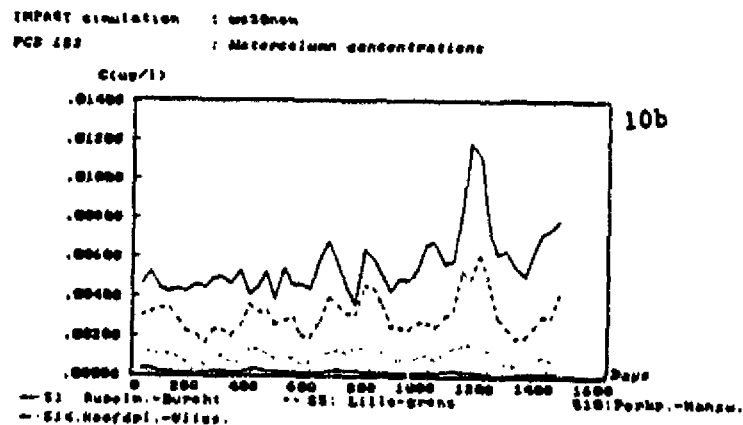
- Figuur 9f: Totaal concentraties van PCB 52 in water, s.13
- Figuur 9g: Totaal concentraties van PCB 153 in water, s.13
- Figuur 9h: Totaal concentraties van FLA in water, s.13
- Figuur 9i: Totaal concentraties van BAP in water, s.13



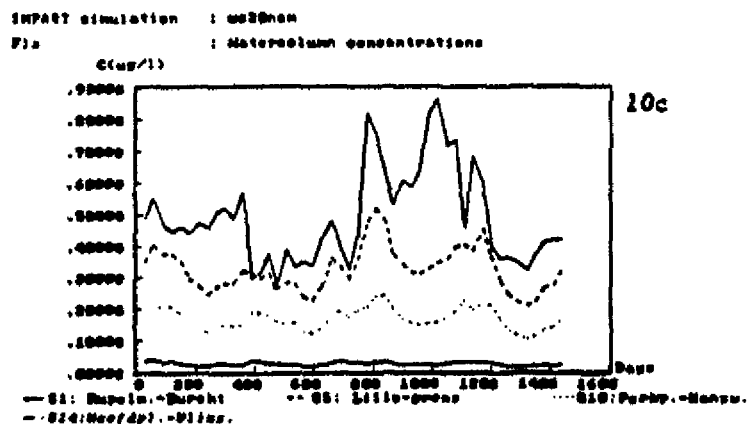
9j



10a



10b



10c

Figuur 9: Calibratie voor de totale OMIVE concentraties in water in s.13 (1983-86).

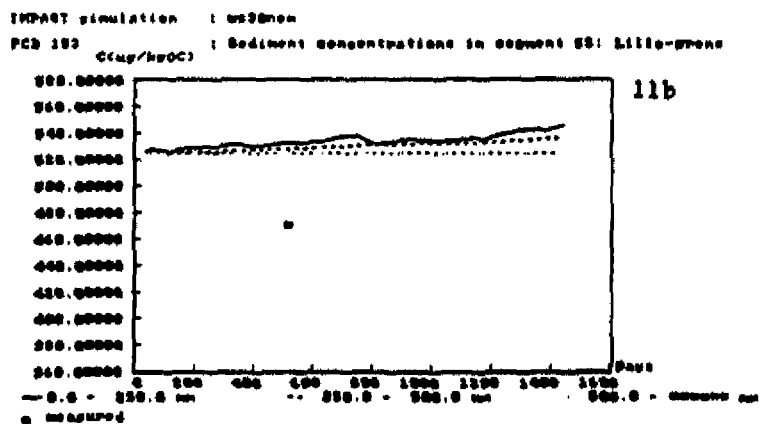
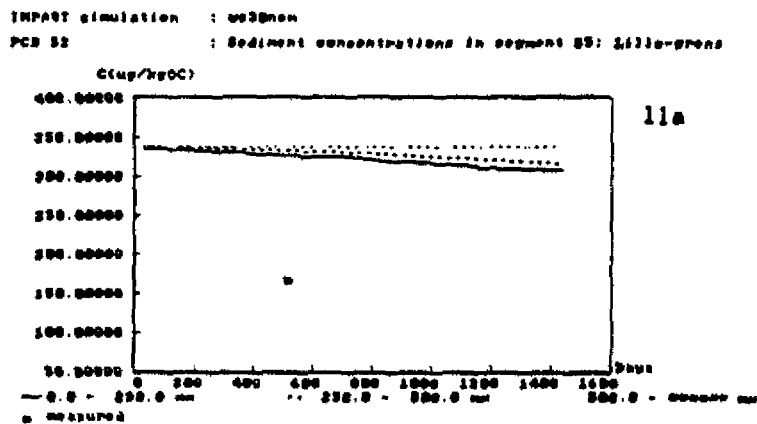
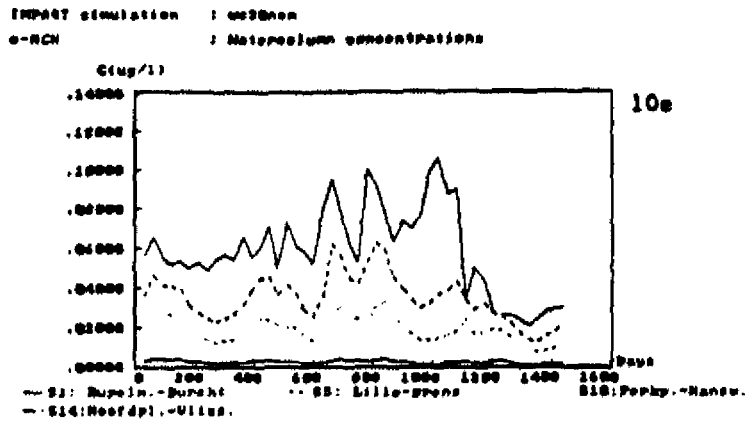
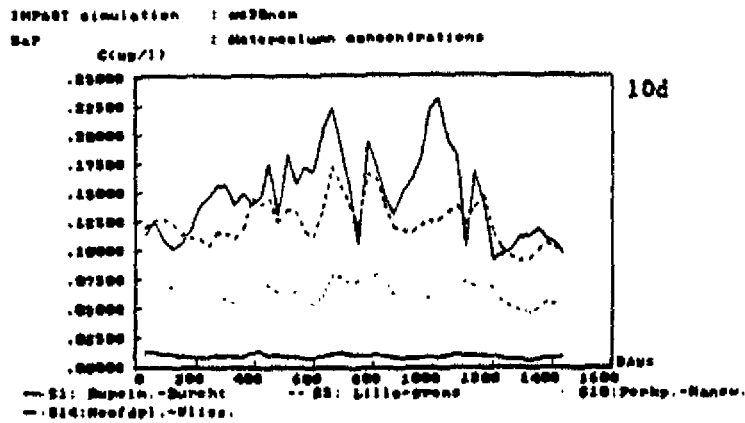
Figuur 9j: Totaal concentraties van t-HCH in water, s.13

Figuur 10: Het verloop van de totale OMIVE concentratie in water in de lengte as van het estuarium.

Figuur 10a: PCB 52

Figuur 10b: PCB 153

Figuur 10c: FLA



Figuur 10: Het verloop van de totale OMVE concentratie in water in de lengte as van het estuarium.

Figuur 10d: BAP

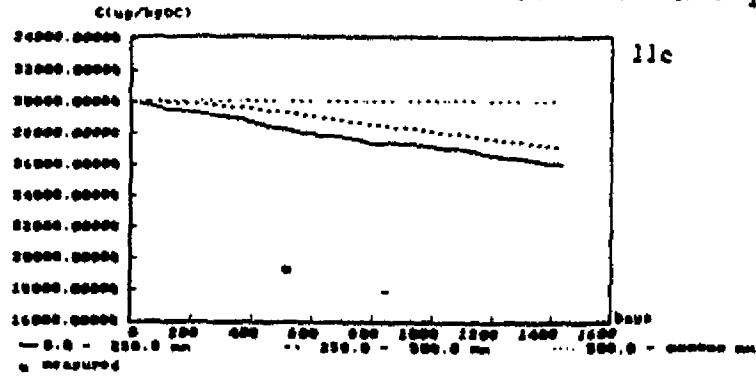
Figuur 10e: o-NCH

Figuur 11: Calibratie van de OMVE concentratie in het sediment in s.5 en s.13.

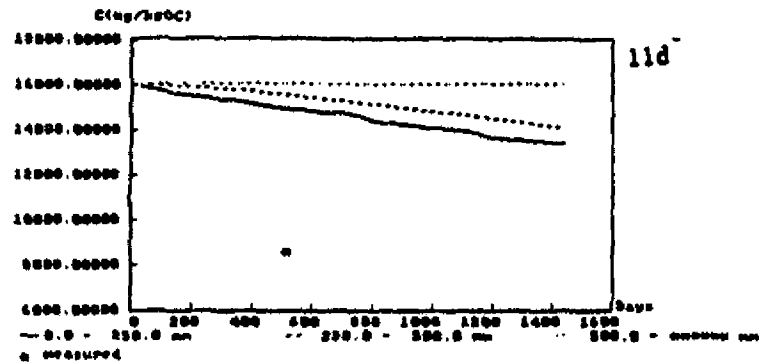
Figuur 11a: Concentratie van PCB 52 in sediment, s.5

Figuur 11b: Concentratie van PCB 153 in sediment, s.5

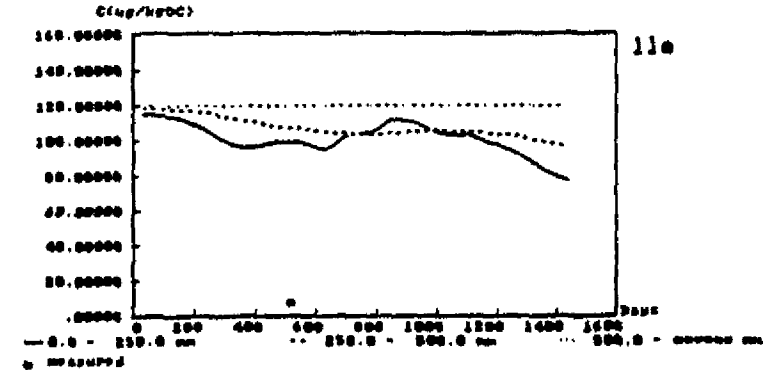
IMPACT simulation : w33nwn
 Flz : Sediment concentrations in segment 55: Lillo-grens 173



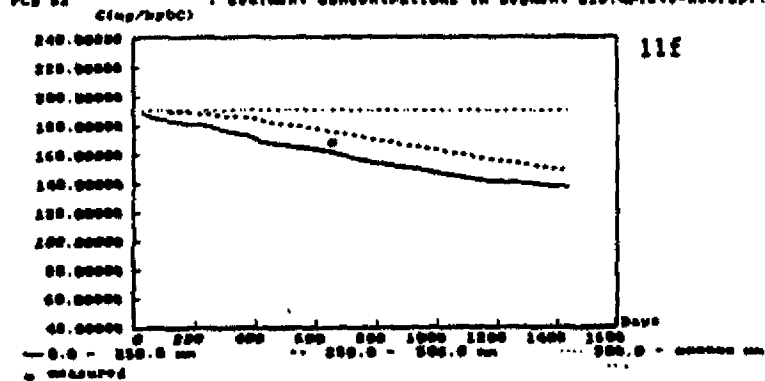
IMPACT simulation : w33nwn
 BAP : Sediment concentrations in segment 55: Lillo-grens



IMPACT simulation : w33nwn
 o-NCH : Sediment concentrations in segment 55: Lillo-grens



IMPACT simulation : w33nwn
 PCB 52 : Sediment concentrations in segment 513: Quidt-Keefdiel



Figuur 11: Calibratie van de ONIVE concentratie in het sediment in s.5 en s.13.

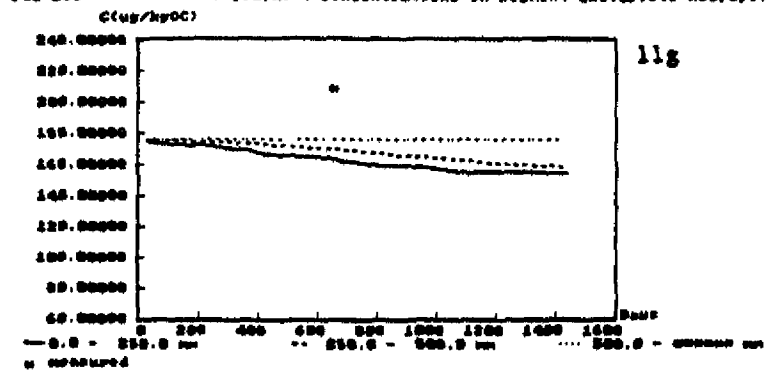
Figuur 11c: Concentratie van FLA in sediment, s.5

Figuur 11d: Concentratie van BAP in sediment, s.5

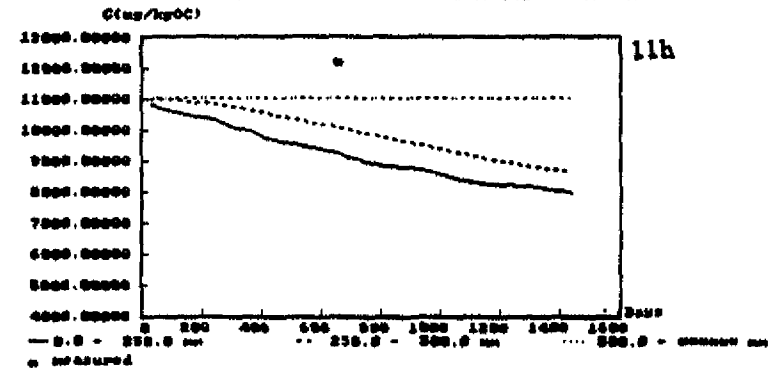
Figuur 11e: Concentratie van r-ECH in sediment, s.5

Figuur 11f: Concentratie van PCB 52 in sediment, s.13

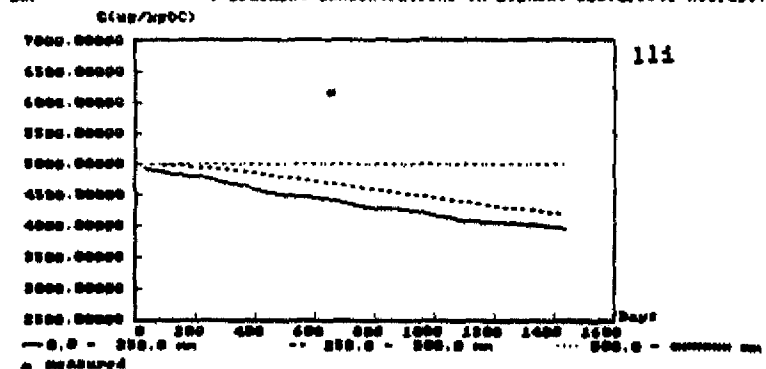
IMPACT simulation : w890nen
 PCB 153 : Sediment concentrations in segment S13(Griete-Noordpl.)



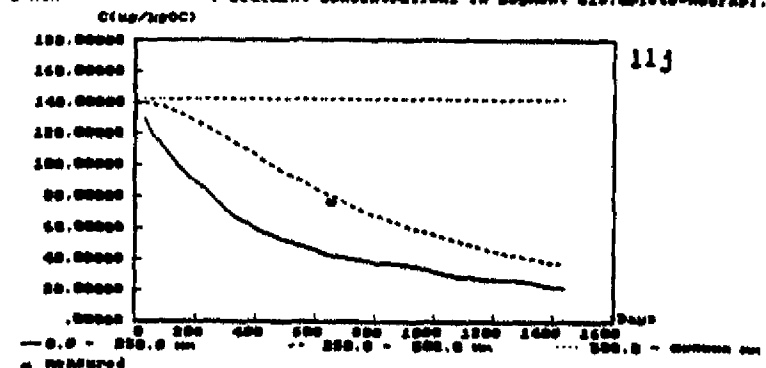
IMPACT simulation : w890nen
 Fla : Sediment concentrations in segment S13(Griete-Noordpl.)



IMPACT simulation : w890nen
 BAP : Sediment concentrations in segment S13(Griete-Noordpl.)



IMPACT simulation : w890nen
 n-HCH : Sediment concentrations in segment S13(Griete-Noordpl.)



Figuur 11: Calibratie van de OMIVE concentratie in het sediment in s.5 en s.13.

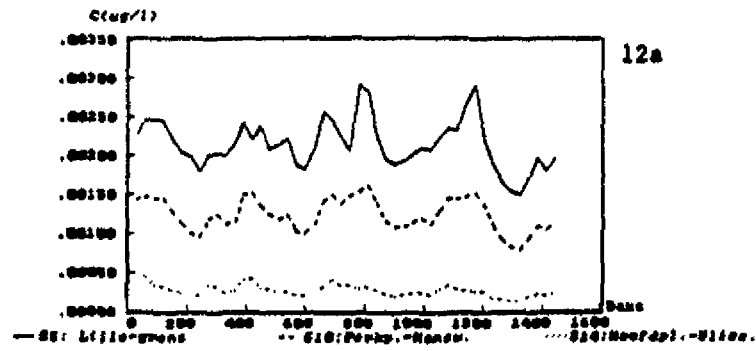
Figuur 11g: Concentratie van PCB 153 in sediment, s.13

Figuur 11h: Concentratie van FLA in sediment, s.13

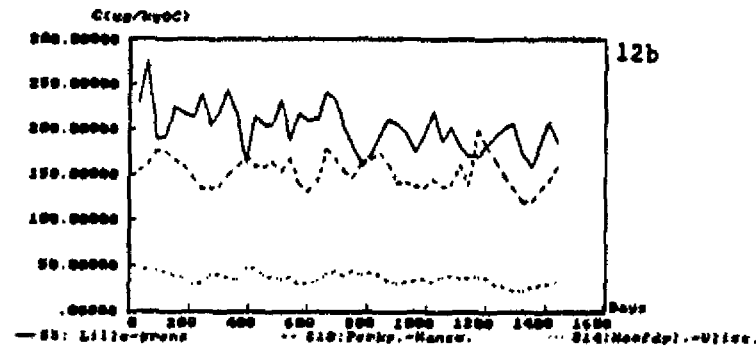
Figuur 11i: Concentratie van BAP in sediment, s.13

Figuur 11j: Concentratie van n-HCH in sediment, s.13

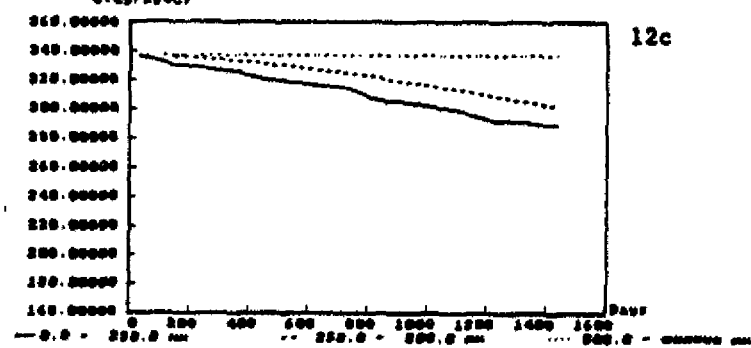
IMPACT simulation : alre25B
 PCB 52 : Materieelium concentrations



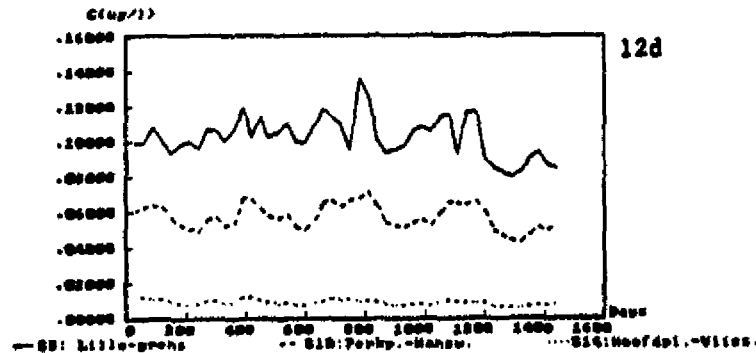
IMPACT simulation : alre25B
 PCB 52 : Concentrations in suspended solids



IMPACT simulation : alre25B
 PCB 52 : Sediment concentrations in segment s.5: Lille-grens



IMPACT simulation : alre25B
 BAP : Materieelium concentrations



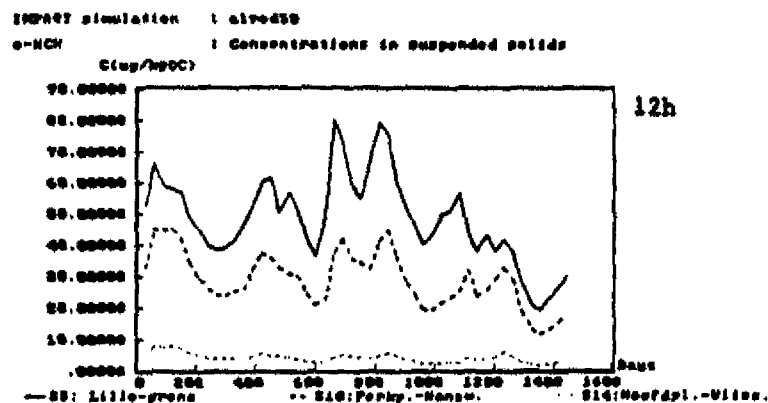
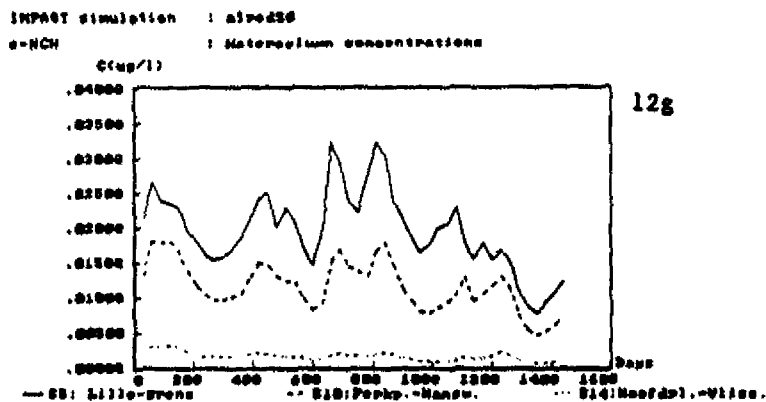
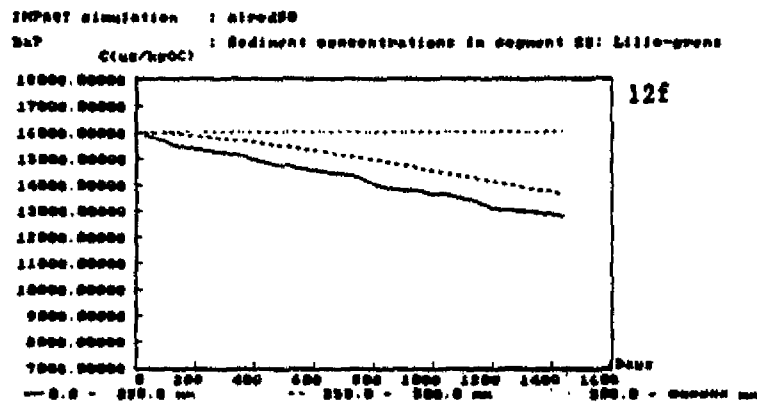
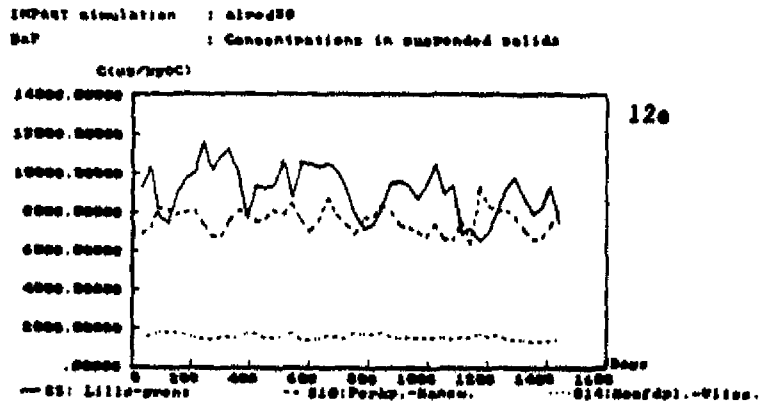
Figuur 12: De concentraties van PCB 52, BAP en r-HCB in het Schelde estuarium bij een reductie van alle lozingen met 50%.

Figuur 12a: totale PCB 52 concentratie in water in s.5, s.10 en s.14

Figuur 12b: concentratie van PCB 52 in zwevend stof in s.5, s.10 en s.14

Figuur 12c: concentratie van PCB 52 in sediment in s.5

Figuur 12d: totale BAP concentratie in water in s.5, s.10 en s.14



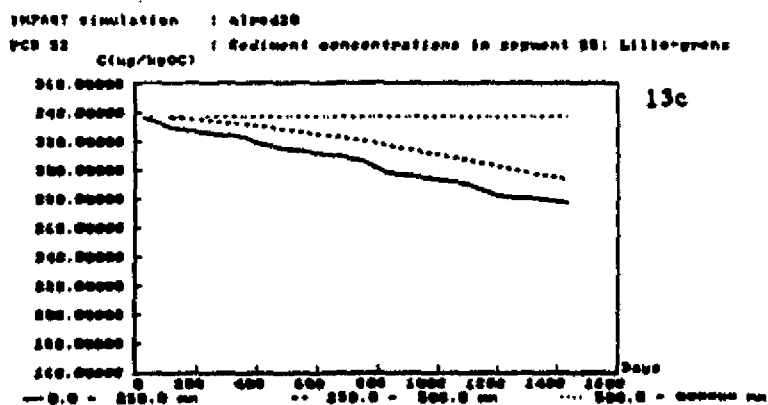
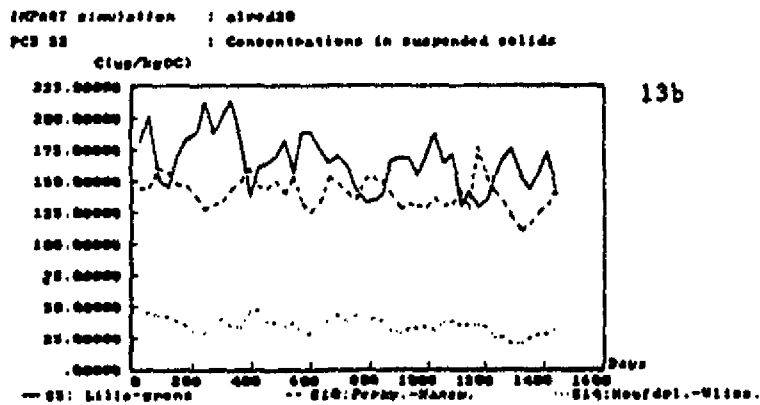
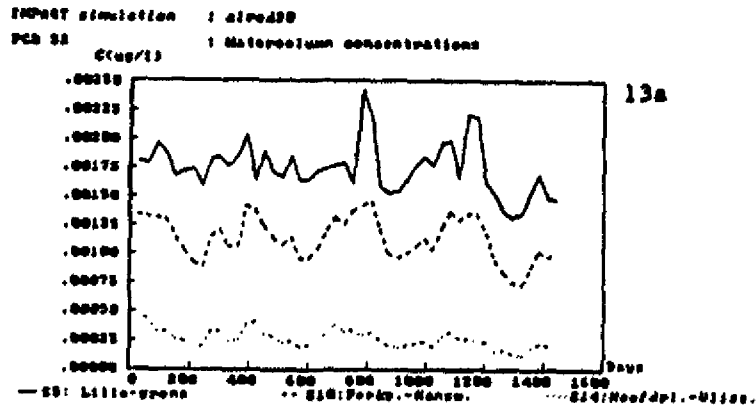
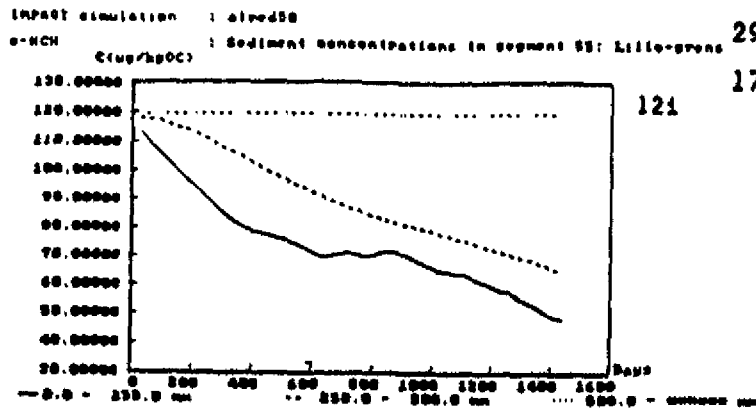
Figuur 12: De concentraties van PCB 52, BaP en r-HCH in het Schelde estuarium bij een reductie van alle lozingen met 50%.

Figuur 12e: concentratie van BaP in zwevend stof in s.5, s.10 en s.14

Figuur 12f: concentratie van BaP in sediment in s.5

Figuur 12g: totale r-HCH concentratie in water in s.5, s.10 en s.14

Figuur 12h: concentratie van r-HCH in zwevend stof in s.5, s.10 en s.14



Figuur 12: De concentraties van PCB 52, BAP en γ -HCH in het Schelde estuarium bij een reductie van alle lozingen met 50%.

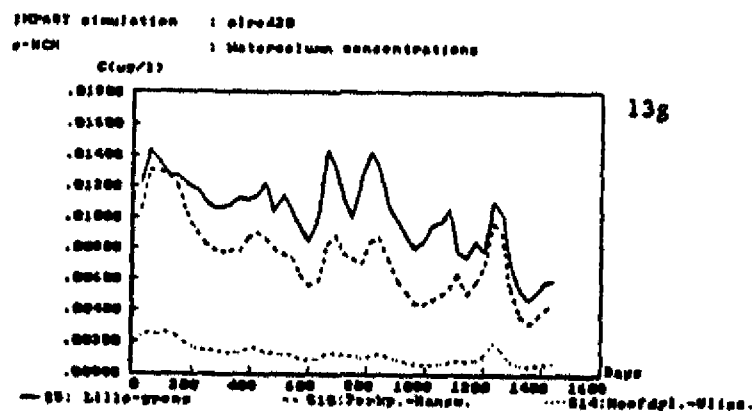
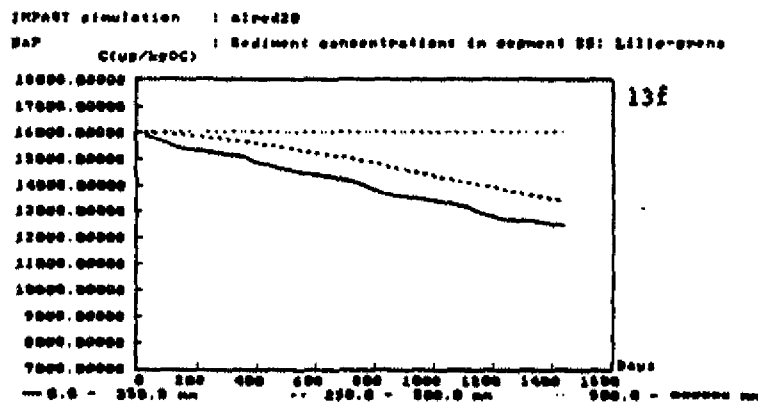
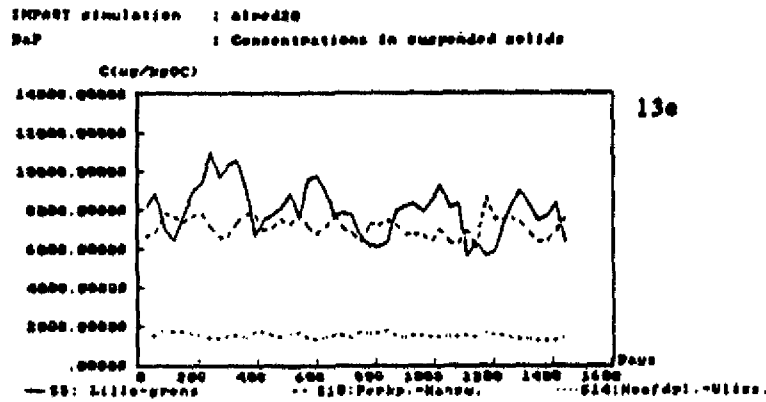
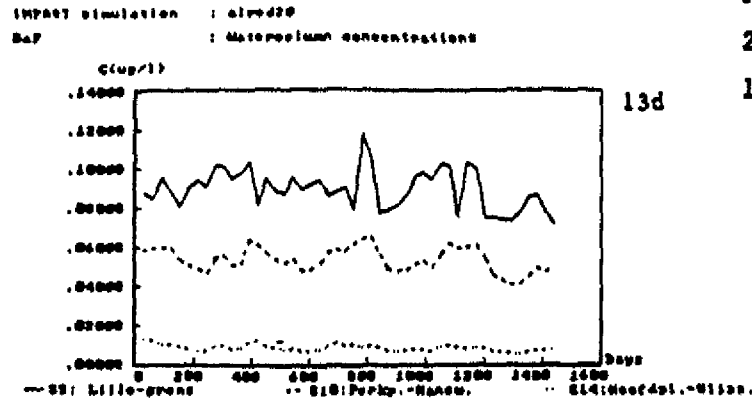
Figuur 12i: concentratie van γ -HCH in sediment in s.5

Figuur 13: De concentraties van PCB 52, BAP en γ -HCH in het Schelde estuarium bij een reductie van alle lozingen met 80%.

Figuur 13a: totale PCB 52 concentratie in water in s.5, s.10 en s.14

Figuur 13b: concentratie van PCB 52 in zwevend stof in s.5, s.10 en s.14

Figuur 13c: concentratie van PCB 52 in sediment in s.5



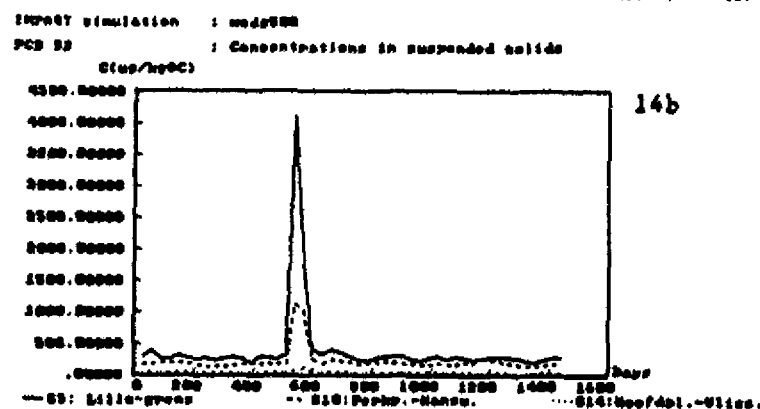
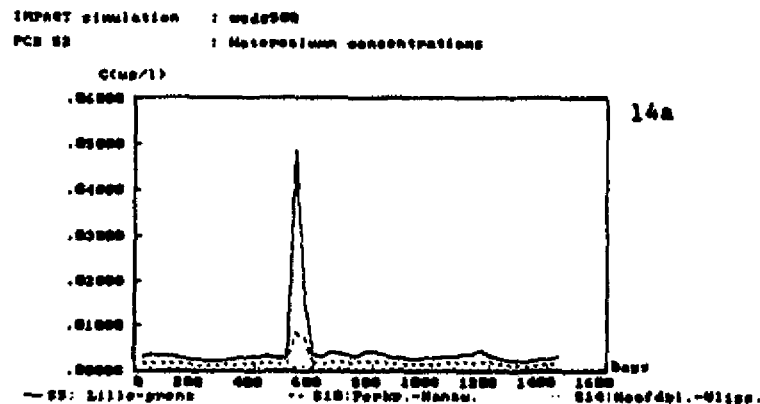
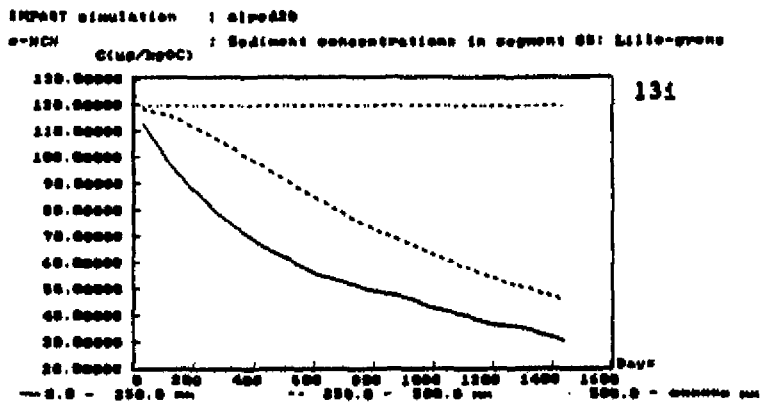
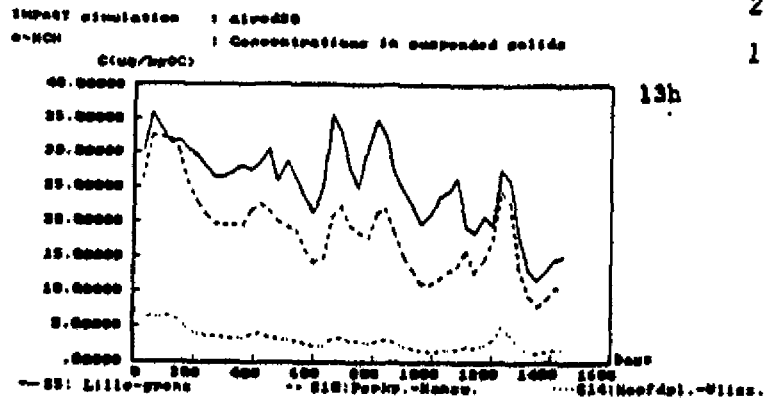
Figuur 13: De concentraties van PCB 52, BAP en γ -HCH in het Schelde estuarium bij een reductie van alle lozingen met 80%.

Figuur 13d: totale BAP concentratie in water in s.5, s.10 en s.14

Figuur 13e: concentratie van BAP in zwevend stof in s.5, s.10 en s.14

Figuur 13f: concentratie van BAP in sediment in s.5

Figuur 13g: totale γ -HCH concentratie in water in s.5, s.10 en s.14



Figuur 13: De concentraties van PCB 52, BAP en γ -HCH in het Schelde estuarium bij een reductie van alle lozingen met 80%.

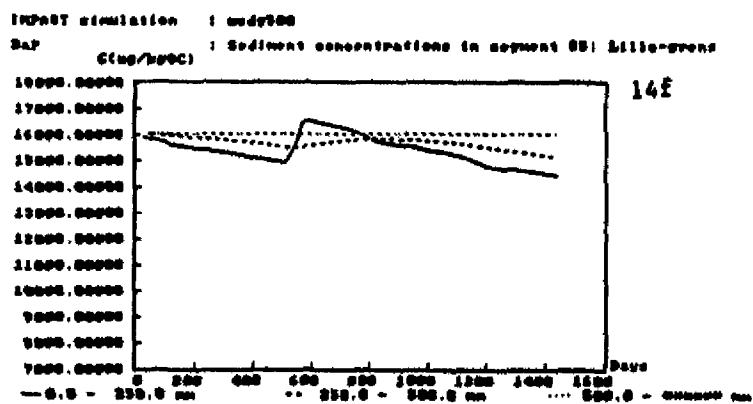
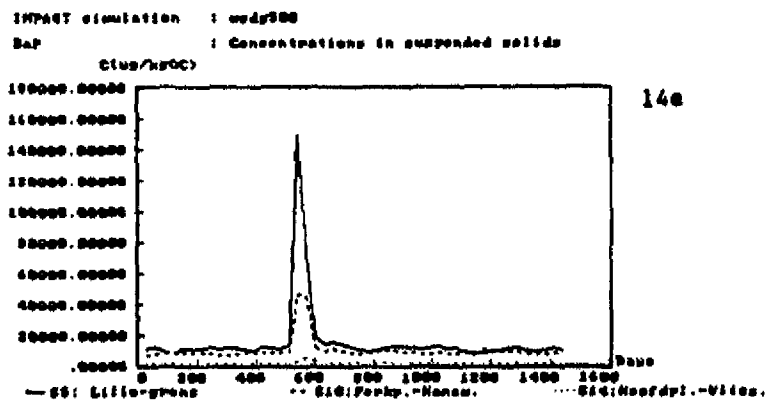
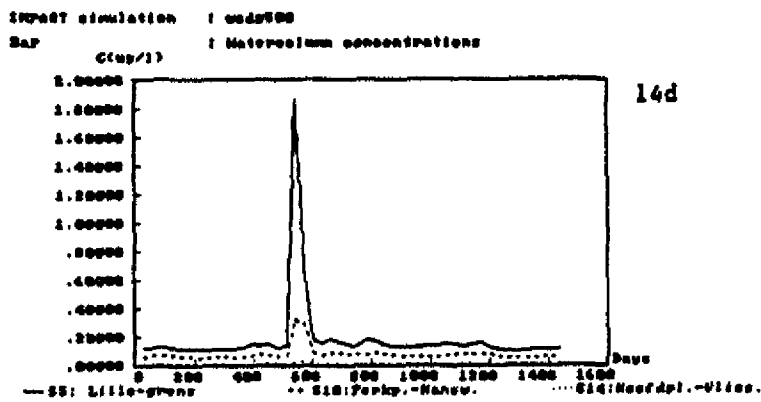
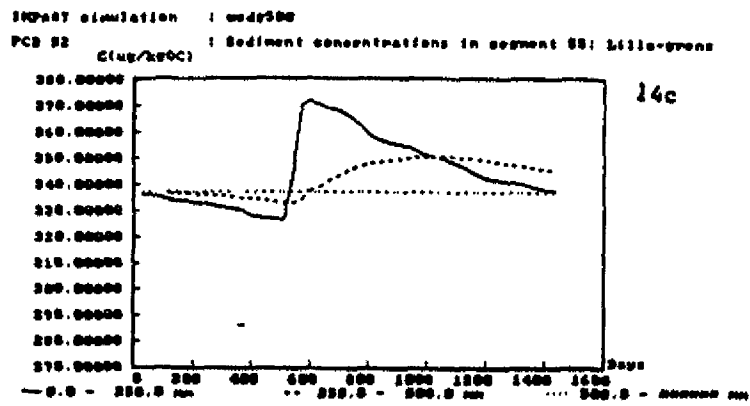
Figuur 13h: concentratie van γ -HCH in zwevend stof in s.5, s.10 en s.14

Figuur 13i: concentratie van γ -HCH in sediment in s.5

Figuur 14: De concentraties van PCB 52, BAP en γ -HCH in het Schelde estuarium bij een lozing op dag 517.

Figuur 14a: totale PCB 52 concentratie in water in s.5, s.10 en s.14

Figuur 14b: concentratie van PCB 52 in zwevend stof in s.5, s.10 en s.14



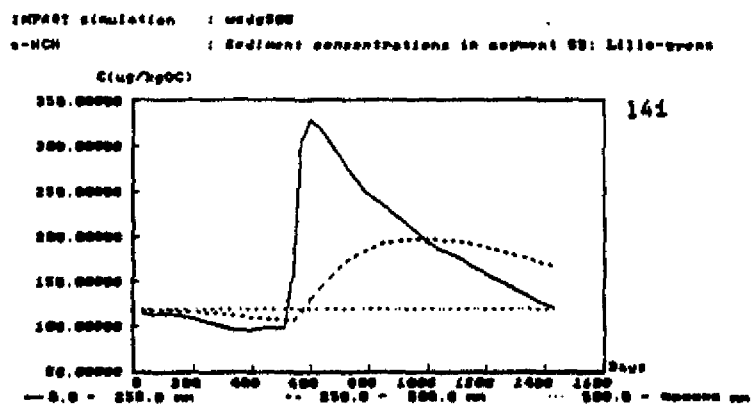
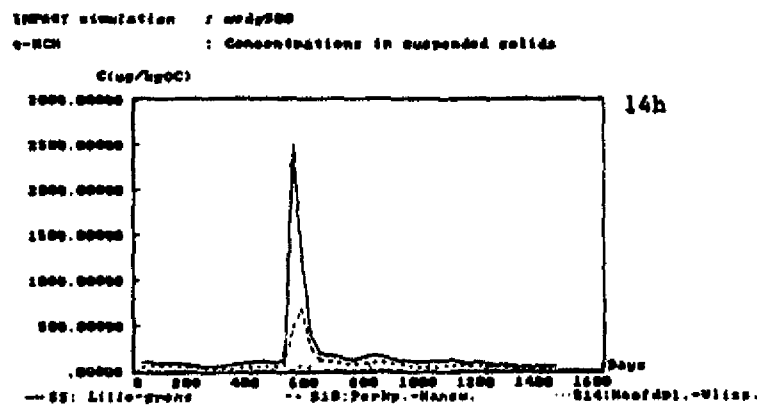
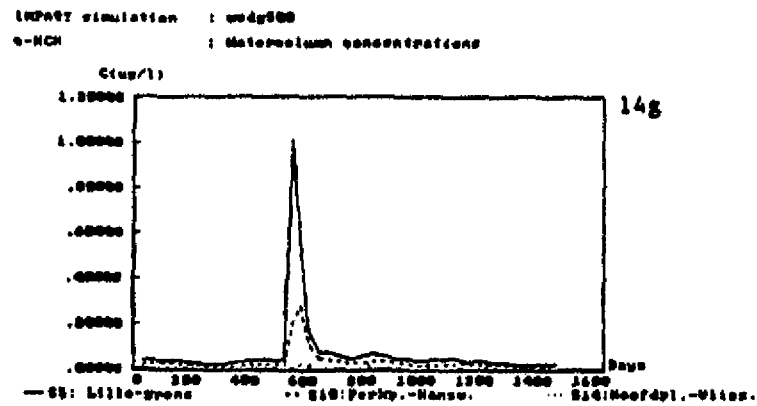
Figuur 14: De concentraties van PCB 52, BAP en r-HCH in het Schelde estuarium bij een lozing op dag 517.

Figuur 14c: concentratie van PCB 52 in sediment in s.5

Figuur 14d: totale BAP concentratie in water in s.5, s.10 en s.14

Figuur 14e: concentratie van BAP in zwevend stof in s.5, s.10 en s.14

Figuur 14f: concentratie van BAP in sediment in s.5



Figuur 14: De concentraties van PCB 52, BAP en α -HCH in het Schelde estuarium bij een lozing op dag 517.

Figuur 14g: totale α -HCH concentratie in water in s.5, s.10 en s.14

Figuur 14h: concentratie van α -HCH in zwevend stof in s.5, s.10 en s.14

Figuur 14i: concentratie van α -HCH in sediment in s.5

BIJLAGEN

Bijlage 1: De invoerfile

```
'WS30nom' ; naam van de simulatie, deze MOET GELIJK
; ZIJN AAN DIE VAN DE INVOERFILE !!!!!!!!
'DELWAQ-IMPAQT/SAWES, april 1989' ; tekstregel 2
'Waterkwaliteitsmodel Scheldebekken' ; tekstregel 3
'Schematisatie 14 elementen' ; tekstregel 4
;
6 ; 6 transporteerbare stoffen
18 ; 18 bodem-variabelen
;
; nummer en omschrijving van de stoffen
1 'PCB 52 ' ; transporteerbare stof
2 'PCB 153 ' ; transporteerbare stof
3 'Fla ' ; transporteerbare stof
4 'BaP ' ; transporteerbare stof
5 'c-HCH ' ; transporteerbare stof
6 'PCP ' ; transporteerbare stof
7 'PCB 52 , bodem 1 ' ; bodem-variabele
8 'PCB 52 , bodem 2 ' ; bodem-variabele
9 'PCB 52 , bodem 3 ' ; bodem-variabele
10 'PCB 153, bodem 1 ' ; bodem-variabele
11 'PCB 153, bodem 2 ' ; bodem-variabele
12 'PCB 153, bodem 3 ' ; bodem-variabele
13 'Fla , bodem 1 ' ; bodem-variabele
14 'Fla , bodem 2 ' ; bodem-variabele
15 'Fla , bodem 3 ' ; bodem-variabele
16 'BaP , bodem 1 ' ; bodem-variabele
17 'BaP , bodem 2 ' ; bodem-variabele
18 'BaP , bodem 3 ' ; bodem-variabele
19 'c-HCH , bodem 1 ' ; bodem-variabele
20 'c-HCH , bodem 2 ' ; bodem-variabele
21 'c-HCH , bodem 3 ' ; bodem-variabele
22 'PCP , bodem 1 ' ; bodem-variabele
23 'PCP , bodem 2 ' ; bodem-variabele
24 'PCP , bodem 3 ' ; bodem-variabele
;
#1 ; einde van de eerste groep invoergegevens
;
; systeemklok seconden, hulpklok dagen
86400 'DDHHMMSS' / ; systeemklok: 0.1 dag, hulpklok: dagen
3.5 ; Lax Wendroff: D = 0 als Q = 0
; eerste orde transport over open randen
0 ; begin simulatie (dag 0)
1460000000 ; einde simulatie (dag 1460)
0 ; constante tijdstap
80000 ; tijdstap grootte is 8 uur
14 ; uitvoer gewenst voor 14 segmenten
;
; nummers en namen van de segmenten
;
1 'S1: Rupelm.-Burcht '
2 'S2: Burcht-Oosterw. '
3 'S3: Oosterw.-Meest. '
4 'S4: Meest.-Lillo '
5 'S5: Lillo-grens '
6 'S6: grens-Bath '
7 'S7: Bath-Zimmerman '
8 'S8: Zimmerman-Baalh. '
9 'S9: Baalh.-Perkp. '
10 'S10:Perkp.-Hansw. '
11 'S11:Hansw.-Ossenisse'
12 'S12:Ossenisse-Griete'
```

```

13 'S13:Griete-Hoofdpl. '
14 'S14:Hoofdpl.-Vliss. '
;
; controle uitvoer (zie DELWAQ-manual)
; ddhhmss ddhhmss ddhhmss
0 1460000000 30000000 ; monitor
0 0 0 ; dump
0 0 0 ; histories
;
#2 ; einde van het tweede blok invoergegevens
;
; NOSEG optie structuurmatrix
14 1
12 7 ; afmetingen matrix
14 0 0 11 10 0 0 0 0 0 0 0
0 13 12 0 0 9 8 7 6 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 5 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 4 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 3 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 2
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1
;
; volumina
1 ; invoergegevens in dit bestand
1 ; constanten zonder defaults
1000. ; schaalfactor
26649. 31957. 59460. 28807. 69830.
73576. 57552. 86636. 106008. 158476.
312588. 300120. 593684. 873080.
;
#3 ; einde derde blok invoergegevens
;
; NOQ1 NOQ2 NOQ3
37 0 0
1 ; aantal dispersie arrays
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
0 ; aantal snelheids-arrays
1 ; invoer volgens form1
;
; pointertabel
-1 ; staat in een ander bestand
'WS8386.PNT' ; naam van dat bestand
;
; dispersie
1 ; invoergegevens in dit bestand
1.0 1.0 1.0 ; schaalfactoren
0.0 0.0 0.0 ; dispersie in 3 richtingen
2 ; dispersie-array constant
1.0 0.0 ; schaalfactor - default 1-e
15 ; aantal wijzigingen
1 00.
2 200.
3 200.
4 200.
5 200.
6 200.
7 200.
8 200.
9 200.
10 200.
11 200.
12 200.
13 200.
14 270.

```

```

15      650.
;
; uitwisselingsoppervlakken
1      ; invoergegevens in dit bestand
1      ; constant
1000.  ; schaalfactor
        4.0      4.      5.      7.      11.
        14.5     16.5     25.     33.5    37.
        42.      47.5     67.5    77.5    80.
        75*1.0
;
; debieten
-1     ; debieten in hulpbestand
'WS8386.FLO' ; naam van dat bestand
1     ; uitwisselingelengten
1     ; variërende lengten
1     ; invoergegevens in dit bestand
1     ; constant zonder defaults
        1.0
        3975.   3975.
        3975.   4150.
        4150.   4800.
        4800.   2550.
        2550.   4850.
        4850.   1175.
        1175.   1800.
        1800.   2850.
        2850.   2650.
        2650.   2950.
        2950.   3450.
        3450.   3100.
        3100.   6050.
        6050.   6650.
        6650.   6650.
        150*1.0
;
#4      ; einde vierde blok invoergegevens
;
0      ; geen 'time-lags'
;
-1     ; randconcentraties in hulpbestand
'WS8386.BOU' ; naam van dat hulpbestand
;
#5      ; einde van de vijfde groep invoergegevens
;
18     ; aantal belastingen
1 '    ' ; segment nummer en naam belasting
13 '   ' ; segment nummer en naam belasting
14 '   ' ; segment nummer en naam belasting
13 '   ' ; segment nummer en naam belasting
1 '    ' ; segment nummer en naam belasting
2 '    ' ; segment nummer en naam belasting
3 '    ' ; segment nummer en naam belasting
4 '    ' ; segment nummer en naam belasting
5 '    ' ; segment nummer en naam belasting
6 '    ' ; segment nummer en naam belasting
7 '    ' ; segment nummer en naam belasting
8 '    ' ; segment nummer en naam belasting
9 '    ' ; segment nummer en naam belasting
10 '   ' ; segment nummer en naam belasting
11 '   ' ; segment nummer en naam belasting
12 '   ' ; segment nummer en naam belasting
13 '   ' ; segment nummer en naam belasting
14 '   ' ; segment nummer en naam belasting

```

```

-1 ; belastingen in hulpbestand
'WS8386.LOA' ; naam van dat hulpbestand
;
#6 ; einde van de vijfde groep invoergegevens
;
164 ; aantal constanten = 26 basisconstanten
; + 23 * 6 constanten voor omiven
164*1. ; schaalfactoren constanten
;
; algemene constanten
;
0. ; 1 l.= slib wordt gemodelleerd, anders segmentsfunctie
1. ; 2 l.= sedim. en resusp. worden gemodelleerd, ,,
0. ; 3 alleen van toepassing als const(2) = 1., l. = kinetiek
; iets anders = res.flux gelijk aan sed. flux
2500. ; 4 soortelijke massa bodemmateriaal (kg/m3)
1.0E-4 ; 5 vaste stof dispersiecoefficient voor sediment 1-2 (m2/dag)
1.0E-5 ; 6 vaste stof dispersiecoefficient voor sediment 2-3 (m2/dag)
0.002 ; 7 diffusielengte water-bodem uitwisseling (m)
1.0 ; 8 moleculaire diffusiecoefficient lucht (m2/dag)
1.5E-4 ; 9 moleculaire diffusiecoefficient water (m2/dag)
0.0848 ; 10 conversiefactor chlorofyl->drooggewicht (g.dw/ug chl-f-a)
0.0364 ; 11 conversiefactor chlorofyl->org. koolstof (gOC/ug chl-f-a)
0.065 ; 12 mortaliteit algen (1/dag) was 0.065
1.07 ; 13 temperatuurscoefficient mortaliteit algen (-)
0.04 ; 14 conversiefactor OM->CEC (eq/kgdw/IOM)
0.005 ; 15 conversiefactor 2u->CEC (eq/kgdw/I<2um)
1.0 ; 16 conversiefactor algen->CEC (eq/kgdw)
16.21 ; 17 oplosbaarheidsproduct FeS (log(mol/l*mol/l))
12.9 ; 18 evenwichtsconstante (HS-)/(S-)(H+) (log(1/mol))
7.0 ; 19 evenwichtsconstante (H2S)/(SH-)(H+) (log(1/mol))
-999. ; 20 conversiefactor voor saliniteit->ionsterkte in opp. water
27.5 ; 21 c-waarde voor standaardslib (-)
0.5 ; 22 waarderingsfactor I<2u voor omrekening naar standaardslib
1.5 ; 23 waarderingsfactor IOM voor omrekening naar standaardslib
2.5 ; 24 conversiefactor OC->OM in oppervlaktewater
1.7 ; 25 conversiefactor OC->OM in waterbodem
86400. ; 26 verhouding auxiliary timer:interne timer
;
; constanten voor PCB 52
;
1. ; 1 optie = 1., organische microverontreiniging
5.30 ; 2 log(Koc) in water
5.30 ; 3 log(Koc) in sediment
0.22 ; 4 Xdoc
1. ; 5 optie = 1., vervluchtiging
33. ; 6 Henry constante in Pa.m3/mol bij 20 degC
23.2 ; 7 temperatuurscorrectiefactor vervluchtiging
-999. ; 8 optie ongelijk 1., geen fotolyse
0.02 ; 9 quantum yield (-)
0. ; 10 atomaire absorptie m2/mol
0. ; 11 fractie niet-gereflecteerd licht
-999. ; 12 optie ongelijk 1., geen bio-degradatie
-999. ; 13 bio-degradatiesnelheid in m3/aantal/dag
-999. ; 14 temperatuurscorrectie coefficient bio-degradatie
-999. ; 15 optie ongelijk 1., geen hydrolyse
-999. ; 16 reactie constante 'zure' hydrolyse m3/mol/dag
-999. ; 17 reactie constante 'neutrale' hydrolyse 1/dag
-999. ; 18 reactie constante 'basische' hydrolyse m3/mol/dag
-999. ; 19 temperatuurscorrectie coefficient 'zure' hydrolyse
-999. ; 20 temperatuurscorrectie coefficient 'neutrale' hydr.
-999. ; 21 temperatuurscorrectie coefficient 'basische' hydr.
0. ; 22 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterkolom
0. ; 23 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterbodem

```

```

;
; constanten voor PCB 153
;
1.          ; 1 optie = 1., organische microverontreiniging
6.47       ; 2 log(Koc) in water
6.47       ; 3 log(Koc) in sediment
0.02       ; 4 Xdoc
1.         ; 5 optie = 1., vervluchtiging
11.        ; 6 Henry constante in Pa.m3/mol bij 20 degC
23.2      ; 7 temperatuurscorrectiefactor vervluchtiging
-999.     ; 8 optie ongelijk 1., geen fotolyse
0.04      ; 9 quantum yield (-)
0.         ; 10 atomaire absorptie m2/mol
0.         ; 11 fractie niet-gereflecteerd licht
-999.     ; 12 optie ongelijk 1., geen bio-degradatie
-999.     ; 13 bio-degradatiesnelheid in m3/aantal/dag
-999.     ; 14 temperatuurscorrectie coefficient bio-degradatie
-999.     ; 15 optie ongelijk 1., geen hydrolyse
-999.     ; 16 reactie constante 'zure' hydrolyse m3/mol/dag
-999.     ; 17 reactie constante 'neutrale' hydrolyse l/dag
-999.     ; 18 reactie constante 'basische' hydrolyse m3/mol/dag
-999.     ; 19 temperatuurscorrectie coefficient 'zure' hydrolyse
-999.     ; 20 temperatuurscorrectie coefficient 'neutrale' hydr.
-999.     ; 21 temperatuurscorrectie coefficient 'basische' hydr.
0.         ; 22 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterkolom
0.         ; 23 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterbodem
;
; constanten voor Fla
;
1.         ; 1 optie = 1., organische microverontreiniging
5.02      ; 2 log(Koc) in water
5.02      ; 3 log(Koc) in sediment
0.37      ; 4 Xdoc
1.         ; 5 optie = 1., vervluchtiging
0.586     ; 6 Henry constante in Pa.m3/mol bij 20 degC
20.9      ; 7 temperatuurscorrectiefactor vervluchtiging
-999.     ; 8 optie ongelijk 1., geen fotolyse
0.001     ; 9 quantum yield (-)
0.         ; 10 atomaire absorptie m2/mol
0.         ; 11 fractie niet-gereflecteerd licht
-999.     ; 12 optie ongelijk 1., geen bio-degradatie
2.4e-15   ; 13 bio-degradatiesnelheid in m3/aantal/dag
-999.     ; 14 temperatuurscorrectie coefficient bio-degradatie
-999.     ; 15 optie ongelijk 1., geen hydrolyse
-999.     ; 16 reactie constante 'zure' hydrolyse m3/mol/dag
-999.     ; 17 reactie constante 'neutrale' hydrolyse l/dag
-999.     ; 18 reactie constante 'basische' hydrolyse m3/mol/dag
-999.     ; 19 temperatuurscorrectie coefficient 'zure' hydrolyse
-999.     ; 20 temperatuurscorrectie coefficient 'neutrale' hydr.
-999.     ; 21 temperatuurscorrectie coefficient 'basische' hydr.
0.         ; 22 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterkolom
0.         ; 23 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterbodem
;
; constanten voor BaP
;
1.         ; 1 optie = 1., organische microverontreiniging
5.81      ; 2 log(Koc) in water
5.81      ; 3 log(Koc) in sediment
1.00      ; 4 Xdoc
1.         ; 5 optie = 1., vervluchtiging
0.045     ; 6 Henry constante in Pa.m3/mol bij 20 degC
10.7      ; 7 temperatuurscorrectiefactor vervluchtiging
-999.     ; 8 optie ongelijk 1., geen fotolyse
0.001     ; 9 quantum yield (-)

```

```

0.      ; 10 atomaire absorptie m2/mol
0.      ; 11 fractie niet-gereflecteerd licht
-999.   ; 12 optie ongelijk 1., geen bio-degradatie
7.2e-17 ; 13 bio-degradatiesnelheid in m3/aantal/dag
-999.   ; 14 temperatuurscorrectie coefficient bio-degradatie
-999.   ; 15 optie ongelijk 1., geen hydrolyse
-999.   ; 16 reactie constante 'zure' hydrolyse m3/mol/dag
-999.   ; 17 reactie constante 'neutrale' hydrolyse l/dag
-999.   ; 18 reactie constante 'basische' hydrolyse m3/mol/dag
-999.   ; 19 temperatuurscorrectie coefficient 'zure' hydrolyse
-999.   ; 20 temperatuurscorrectie coefficient 'neutrale' hydr.
-999.   ; 21 temperatuurscorrectie coefficient 'basische' hydr.
0.      ; 22 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterkolom
0.      ; 23 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterbodem
;
; constanten voor c-ECH
;
1.      ; 1 optie = 1., organische microverontreiniging
3.40    ; 2 log(Koc) in water
3.40    ; 3 log(Koc) in sediment
0.13    ; 4 Xdoc
1.      ; 5 optie = 1., vervluchtiging
0.18    ; 6 Henry constante in Pa.m3/mol bij 20 degC
23.2    ; 7 temperatuurscorrectiefactor vervluchtiging
-999.   ; 8 optie ongelijk 1., geen fotolyse
0.03    ; 9 quantum yield (-)
0.      ; 10 atomaire absorptie m2/mol
0.      ; 11 fractie niet-gereflecteerd licht
-999.   ; 12 optie ongelijk 1., geen bio-degradatie
2.4e-15 ; 13 bio-degradatiesnelheid in m3/aantal/dag
-999.   ; 14 temperatuurscorrectie coefficient bio-degradatie
-999.   ; 15 optie ongelijk 1., geen hydrolyse
-999.   ; 16 reactie constante 'zure' hydrolyse m3/mol/dag
-999.   ; 17 reactie constante 'neutrale' hydrolyse l/dag
-999.   ; 18 reactie constante 'basische' hydrolyse m3/mol/dag
-999.   ; 19 temperatuurscorrectie coefficient 'zure' hydrolyse
-999.   ; 20 temperatuurscorrectie coefficient 'neutrale' hydr.
-999.   ; 21 temperatuurscorrectie coefficient 'basische' hydr.
0.      ; 22 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterkolom
0.      ; 23 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterbodem
;
; constanten voor PCP
;
1.      ; 1 optie = 1., organische microverontreiniging
3.80    ; 2 log(Koc) in water
3.80    ; 3 log(Koc) in sediment
0.85    ; 4 Xdoc
1.      ; 5 optie = 1., vervluchtiging
0.2     ; 6 Henry constante in Pa.m3/mol bij 20 degC
23.2    ; 7 temperatuurscorrectiefactor vervluchtiging
-999.   ; 8 optie ongelijk 1., geen fotolyse
0.03    ; 9 quantum yield (-)
0.      ; 10 atomaire absorptie m2/mol
0.      ; 11 fractie niet-gereflecteerd licht
-999.   ; 12 optie ongelijk 1., geen bio-degradatie
7.2e-14 ; 13 bio-degradatiesnelheid in m3/aantal/dag
-999.   ; 14 temperatuurscorrectie coefficient bio-degradatie
-999.   ; 15 optie ongelijk 1., geen hydrolyse
-999.   ; 16 reactie constante 'zure' hydrolyse m3/mol/dag
-999.   ; 17 reactie constante 'neutrale' hydrolyse l/dag
-999.   ; 18 reactie constante 'basische' hydrolyse m3/mol/dag
-999.   ; 19 temperatuurscorrectie coefficient 'zure' hydrolyse
-999.   ; 20 temperatuurscorrectie coefficient 'neutrale' hydr.
-999.   ; 21 temperatuurscorrectie coefficient 'basische' hydr.

```

```

0.      ; 22 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterkolom
0.      ; 23 overall 1e orde afbraaksnelheid in waterbodem
;
; 90      ; aantal parameters
;         ; N.B. minimaal 12 + 13 * aantal
;         ; toxische stoffen !!!!!!!!!!!!!!!
;         ; parameters in dit bestand
;         ; geen default waarden
;         ; schaalfactoren parameters
;
; (1-4)   diepte (m)
; (5-7)   porositeit bodem (-)
; (8-11)  ZOC (%)
; (12-15) Z < 2um (Z)
; (16-19) DOC (mgOC/l)
; (20)    valsnelheid slib (m/dag)
; (21-23) niet van toepassing
; (24)    achtergrondextinctie (1/m)
; (25-90) niet van toepassing
;
; segment 1
9.000 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
7.000 7.0 2.20 1.980 4*9.999 6.590 3*12.500 ; fractie OC, DOC
0.500 3*9.999 2.000 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 2
10.400 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
6.500 6.5 4.10 3.69 4*9.999 6.300 3*12.500 ; fractie OC, DOC
0.500 3*9.999 2.000 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 3
9.300 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
6.500 6.5 3.90 3.51 4*9.999 5.990 3*12.500 ; fractie OC, DOC
0.500 3*9.999 2.000 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 4
10.100 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
5.900 5.9 2.20 1.98 4*9.999 5.680 3*12.500 ; fractie OC, DOC
0.500 3*9.999 2.000 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 5
9.000 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
6.100 6.1 2.50 2.25 4*9.999 5.370 3*12.500 ; fractie OC, DOC
0.750 3*9.999 1.970 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 6
7.500 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
6.100 6.1 1.30 1.17 4*9.999 5.150 3*12.500 ; fractie OC, DOC
1.000 3*9.999 1.870 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 7
8.700 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
6.100 6.1 0.60 0.54 4*9.999 4.690 3*12.500 ; fractie OC, DOC
1.000 3*9.999 1.670 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 8
6.000 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
5.300 5.3 2.90 2.61 4*9.999 4.570 3*12.500 ; fractie OC, DOC
1.000 3*9.999 1.620 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 9
7.400 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
5.300 5.3 1.80 1.63 4*9.999 4.150 3*12.500 ; fractie OC, DOC
2.000 3*9.999 1.430 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie

```

```

;
; segment 10
11.900 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
5.300 5.3 1.80 1.63 4*9.999 3.790 3*12.500 ; fractie OC, DOC
2.000 3*9.999 1.270 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 11
9.000 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
5.300 5.3 1.80 1.63 4*9.999 3.170 3*12.500 ; fractie OC, DOC
2.000 3*9.999 0.099 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 12
9.900 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
5.000 5.0 1.80 1.63 4*9.999 2.990 3*12.500 ; fractie OC, DOC
2.000 3*9.999 0.091 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 13
12.000 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
5.000 5.0 1.80 1.63 4*9.999 2.770 3*12.500 ; fractie OC, DOC
2.000 3*9.999 0.090 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
; segment 14
13.700 0.250 0.250 9.500 0.700 0.700 0.500 ; diktes, porositeiten
5.000 5.0 1.80 1.63 4*9.999 2.060 3*12.500 ; fractie OC, DOC
2.000 3*9.999 0.050 66*9.999 ; valsnelheid, extinctie
;
3 ; aantal functies voor het gehele systeem
-1 ; invoergegevens in hulpbestand
'WS8386.FUN' ; naam van dat bestand
;
2 ; aantal functies per segment
-1 ; segmentfuncties in een ander bestand
'WS8386.SEG' ; naam van dat bestand
;
#7 ; einde van de zevende groep invoergegevens
;
1 ; initiele gehalten (ug/l)
1 ; geen default waarden
;
6*0.1 18*1. ; schaalfactoren
;
; per segment een blok met 6 gehalten voor de waterkolom (ug/l),
; gevolgd door 6*3 gehalten voor de waterbodem (OOK UG/L !!)
;
; N.B. alle gehalten zijn in ug/l !
; segment 1
.01 .01 .01 .01 .01 .01 ; gehalte in opp. water
17.80 5.59 8.39 36.96 11.62 17.42 ; gehalte in waterbodem
1575.00 495.00 742.50 892.50 280.50 420.75 ; gehalte in waterbodem
3.68 1.16 1.73 183.75 57.75 86.63 ; gehalte in waterbodem
; segment 2
.01 .01 .01 .01 .01 .01 ; gehalte in opp. water
16.53 10.42 15.64 34.32 21.65 32.47 ; gehalte in waterbodem
1462.50 922.50 1383.75 828.75 522.75 784.13 ; gehalte in waterbodem
3.41 2.15 3.23 170.63 107.63 161.44 ; gehalte in waterbodem
; segment 3
.01 .01 .01 .01 .01 .01 ; gehalte in opp. water
16.53 9.92 14.87 34.32 20.59 30.89 ; gehalte in waterbodem
1462.50 877.50 1316.25 828.75 497.25 745.88 ; gehalte in waterbodem
3.41 2.05 3.07 170.63 102.38 153.56 ; gehalte in waterbodem
; segment 4
.01 .01 .01 .01 .01 .01 ; gehalte in opp. water
18.41 6.86 10.30 32.04 11.95 17.92 ; gehalte in waterbodem
1327.50 495.00 742.50 708.00 264.00 396.00 ; gehalte in waterbodem

```


29 december 1989

190

	3.10	1.16	1.73	154.88	57.75	86.63	; gehalte in waterbodem
; segment	5						
	.01	.01	.01	.01	.01	.01	; gehalte in opp. water
	15.42	6.32	9.48	23.97	9.83	14.74	; gehalte in waterbodem
	1372.50	562.50	843.75	732.00	300.00	450.00	; gehalte in waterbodem
	5.49	2.25	3.38	160.13	65.63	98.44	; gehalte in waterbodem
; segment	6						
	.01	.01	.01	.01	.01	.01	; gehalte in opp. water
	12.44	2.65	3.98	28.14	6.00	8.99	; gehalte in waterbodem
	869.25	185.25	277.88	549.00	117.00	175.50	; gehalte in waterbodem
	8.88	1.89	2.84	160.13	34.13	51.19	; gehalte in waterbodem
; segment	7						
	.01	.01	.01	.01	.01	.01	; gehalte in opp. water
	10.29	1.01	1.52	22.88	2.25	3.38	; gehalte in waterbodem
	732.00	72.00	108.00	457.50	45.00	67.50	; gehalte in waterbodem
	6.63	.65	.98	160.13	15.75	23.63	; gehalte in waterbodem
; segment	8						
	.01	.01	.01	.01	.01	.01	; gehalte in opp. water
	6.96	3.81	5.71	15.90	8.70	13.05	; gehalte in waterbodem
	556.50	304.50	456.75	318.00	174.00	261.00	; gehalte in waterbodem
	3.58	1.96	2.94	139.13	76.13	114.19	; gehalte in waterbodem
; segment	9						
	.01	.01	.01	.01	.01	.01	; gehalte in opp. water
	4.97	1.69	2.55	12.12	4.12	6.21	; gehalte in waterbodem
	437.25	148.50	224.13	278.25	94.50	142.63	; gehalte in waterbodem
	4.37	1.49	2.24	139.13	47.25	71.31	; gehalte in waterbodem
; segment	10						
	.01	.01	.01	.01	.01	.01	; gehalte in opp. water
	5.17	1.75	2.65	8.94	3.04	4.58	; gehalte in waterbodem
	477.00	162.00	244.50	238.50	81.00	122.25	; gehalte in waterbodem
	5.17	1.75	2.65	139.13	47.25	71.31	; gehalte in waterbodem
; segment	11						
	.01	.01	.01	.01	.01	.01	; gehalte in opp. water
	5.41	1.84	2.77	6.16	2.09	3.16	; gehalte in waterbodem
	516.75	175.50	264.88	238.50	81.00	122.25	; gehalte in waterbodem
	6.08	2.07	3.12	139.13	47.25	71.31	; gehalte in waterbodem
; segment	12						
	.01	.01	.01	.01	.01	.01	; gehalte in opp. water
	6.00	2.16	3.26	6.19	2.23	3.36	; gehalte in waterbodem
	450.00	162.00	244.50	187.50	67.50	101.88	; gehalte in waterbodem
	5.55	2.00	3.02	131.25	47.25	71.31	; gehalte in waterbodem
; segment	13						
	.01	.01	.01	.01	.01	.01	; gehalte in opp. water
	7.13	2.57	3.87	6.56	2.36	3.57	; gehalte in waterbodem
	412.50	148.50	224.13	187.50	67.50	101.88	; gehalte in waterbodem
	5.36	1.93	2.91	131.25	47.25	71.31	; gehalte in waterbodem
; segment	14						
	.01	.01	.01	.01	.01	.01	; gehalte in opp. water
	6.86	2.47	3.73	6.83	2.46	3.71	; gehalte in waterbodem
	375.00	135.00	203.75	150.00	54.00	81.50	; gehalte in waterbodem
	5.18	1.86	2.81	131.25	47.25	71.31	; gehalte in waterbodem
#8	; einde van de achtste en laatste groep invoergegevens						

Bijlage 2: Calibratie-data

PCB 52						
segn.	dagnr.	slib	ug/L	ug/kgOC zw.st.	ug/kgOC sediment	bron
1	1230.	-999.	-999.	111.	-999.	SAWES
1	1257.	-999.	-999.	135.	-999.	SAWES
2	1257.	-999.	-999.	145.	-999.	SAWES
3	1230.	-999.	-999.	172.	-999.	SAWES
3	1230.	-999.	-999.	150.	-999.	SAWES
3	1257.	-999.	-999.	169.	-999.	SAWES
3	639.	-999.	-999.	-999.	310.	S-X
3	1257.	-999.	-999.	182.	-999.	SAWES
5	1230.	-999.	-999.	206.	-999.	SAWES
5	1257.	-999.	-999.	122.	-999.	SAWES
5	501.	-999.	-999.	-999.	170.	Marquenie
5	17.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	45.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	66.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	255.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	283.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	311.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	361.	-999.	.003	-999.	-999.	WAKWAL
5	374.	-999.	.007	-999.	-999.	WAKWAL
5	416.	-999.	.004	-999.	-999.	WAKWAL
5	465.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	521.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	549.	-999.	.004	-999.	-999.	WAKWAL
5	598.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	626.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	654.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	681.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	710.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	739.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	759.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	817.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	841.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	906.	-999.	.003	-999.	-999.	WAKWAL
5	934.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	962.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	990.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	1116.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	1146.	-999.	.006	-999.	-999.	WAKWAL
5	1172.	-999.	.006	-999.	-999.	WAKWAL
5	1200.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	1228.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	1256.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	1277.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	1333.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	1438.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	327.	-999.	-999.	273.	-999.	MIVEOS
5	550.	-999.	-999.	343.	-999.	MIVEOS
5	550.	-999.	-999.	257.	-999.	MIVEOS
5	40.	-999.	.003	-999.	-999.	V.D.KOOP
5	755.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE

29 december 1989

192

5	920.	-999.	.004	-999.	-999.	IHE
5	1039.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
5	1333.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE
5	1361.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
5	1389.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE
5	1452.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
6	1230.	-999.	-999.	132.	-999.	SAWES
6	40.	-999.	.001	-999.	-999.	V.D.KOOS
6	40.	-999.	.001	-999.	-999.	V.D.KOOS
6	1333.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE
6	1424.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
6	1452.	-999.	.003	-999.	-999.	IHE
6	639.	-999.	-999.	-999.	200.	S-K
6	639.	-999.	-999.	-999.	380.	S-K
6	1257.	-999.	-999.	86.	-999.	SAWES
7	40.	-999.	.001	-999.	-999.	V.D.KOOS
8	40.	-999.	.001	-999.	-999.	V.D.KOOS
9	40.	-999.	.001	-999.	-999.	V.D.KOOS
9	1200.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
9	1256.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
9	1361.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
9	1410.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
9	639.	-999.	-999.	-999.	120.	S-K
10	1230.	-999.	-999.	65.	-999.	SAWES
10	1257.	-999.	-999.	40.	-999.	SAWES
10	66.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	199.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	255.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	283.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	1200.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
10	1256.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	1410.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	332.	-999.	-999.	45.	-999.	MIVEOS
10	550.	-999.	-999.	184.	-999.	MIVEOS
11	639.	-999.	-999.	-999.	100.	S-K
13	1230.	-999.	-999.	33.	-999.	SAWES
13	1257.	-999.	-999.	21.	-999.	SAWES
13	66.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
13	255.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
13	283.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
13	1200.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
13	332.	-999.	-999.	18.	-999.	MIVEOS
13	552.	-999.	-999.	76.	-999.	MIVEOS
13	639.	-999.	-999.	-999.	170.	S-K
14	1230.	-999.	-999.	40.	-999.	SAWES
14	1257.	-999.	-999.	23.	-999.	SAWES
14	66.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
14	199.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
14	255.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
14	283.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL

29 december 1989

193

14	1200.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
14	333.	-999.	-999.	20.	-999.	MIVEOS
14	552.	-999.	-999.	55.	-999.	MIVEOS
14	1415.	-999.	-999.	-999.	56.	WL
14	639.	-999.	-999.	-999.	150.	S-K

Bronverwijzingen:

SAWES :lit. 25, 30, 31
S-K :lit. 19
Marquenie :lit. 12
WAKWAL :lit. 18
MIVEOS :lit. 14
V.D.Kooy :lit. 10
IHE :lit. 7
WL :lit. 24
V.d.Meent :lit. 13

PCB 153

segm.	dagnr.	slib	ug/L	ug/kgOC zw.st.	ug/kgOC sediment	bron
1	1257.	-999.	-999.	591.	-999.	SAWES
2	1257.	-999.	-999.	679.	-999.	SAWES
3	1230.	-999.	-999.	627.	-999.	SAWES
3	1230.	-999.	-999.	514.	-999.	SAWES
3	1257.	-999.	-999.	692.	-999.	SAWES
3	1257.	-999.	-999.	608.	-999.	SAWES
3	639.	-999.	-999.	-999.	740.	S-K
5	1230.	-999.	-999.	697.	-999.	SAWES
5	1257.	-999.	-999.	447.	-999.	SAWES
5	501.	-999.	-999.	-999.	473.	Marquenie
5	17.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	45.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	66.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	255.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	283.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	311.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	332.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	361.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	374.	-999.	.005	-999.	-999.	WAKWAL
5	416.	-999.	.003	-999.	-999.	WAKWAL
5	465.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	493.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	521.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	549.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	571.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	598.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	626.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	654.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	681.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	710.	-999.	.004	-999.	-999.	WAKWAL
5	739.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	759.	-999.	.004	-999.	-999.	WAKWAL
5	817.	-999.	.004	-999.	-999.	WAKWAL
5	841.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	906.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	934.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	962.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	990.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	1025.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	1081.	-999.	.004	-999.	-999.	WAKWAL
5	1116.	-999.	.007	-999.	-999.	WAKWAL
5	1146.	-999.	.008	-999.	-999.	WAKWAL
5	1172.	-999.	.016	-999.	-999.	WAKWAL
5	1200.	-999.	.005	-999.	-999.	WAKWAL
5	1228.	-999.	.004	-999.	-999.	WAKWAL
5	1256.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	1277.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	1333.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
5	1389.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL

29 december 1989

195

5	1410.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	1438.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
5	327.	-999.	-999.	606.	-999.	MIVEOS
5	550.	-999.	-999.	675.	-999.	MIVEOS
5	550.	-999.	-999.	638.	-999.	MIVEOS
5	1172.	-999.	.005	-999.	-999.	IHE
5	1214.	-999.	.004	-999.	-999.	IHE
5	1333.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
5	1361.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
5	1389.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
5	1424.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE
5	1427.	-999.	.003	-999.	-999.	IHE
5	1452.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
5	40.	-999.	.004	-999.	-999.	IHE
6	1230.	-999.	-999.	464.	-999.	SAWES
6	501.	-999.	-999.	-999.	358.	Marquenie
6	1333.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE
6	1361.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
6	1389.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
6	1424.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE
6	1427.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE
6	1452.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
6	40.	-999.	.001	-999.	-999.	V.D.Kooy
6	40.	-999.	.001	-999.	-999.	V.D.Kooy
6	639.	-999.	-999.	-999.	380.	S-K
6	639.	-999.	-999.	-999.	900.	S-K
7	1257.	-999.	-999.	222.	-999.	SAWES
9	1200.	-999.	.004	-999.	-999.	WAKWAL
9	1256.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
9	1361.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
9	1410.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
9	40.	-999.	.003	-999.	-999.	V.D.Kooy
9	40.	-999.	.001	-999.	-999.	V.D.Kooy
9	639.	-999.	-999.	-999.	320.	S-K
10	1230.	-999.	-999.	228.	-999.	SAWES
10	1257.	-999.	-999.	114.	-999.	SAWES
10	66.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	199.	-999.	.002	-999.	-999.	WAKWAL
10	255.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	332.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	1200.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	1256.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	1361.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	1410.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
10	332.	-999.	-999.	228.	-999.	MIVEOS
10	550.	-999.	-999.	604.	-999.	MIVEOS
11	639.	-999.	-999.	-999.	130.	S-K
13	1230.	-999.	-999.	101.	-999.	SAWES
13	1257.	-999.	-999.	77.	-999.	SAWES
13	199.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
13	255.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
13	283.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL

Nota GWAO-89.023

29 december 1989

196

13	1200.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
13	1256.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
13	332.	-999.	-999.	118.	-999.	MIVEOS
13	552.	-999.	-999.	138.	-999.	MIVEOS
13	1230.	-999.	-999.	78.	-999.	SAWES
13	639.	-999.	-999.	-999.	210.	S-K
<hr/>						
14	1257.	-999.	-999.	78.	-999.	SAWES
14	199.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
14	283.	-999.	.001	-999.	-999.	WAKWAL
14	333.	-999.	-999.	93.	-999.	MIVEOS
14	552.	-999.	-999.	85.	-999.	MIVEOS
14	1415.	-999.	-999.	-999.	182.	WL
14	639.	-999.	-999.	-999.	200.	S-K

Fluorantheen

segm.	dagnr.	slib	ug/L	ug/kgOC zw.st.	ug/kgOC sediment	bron
1	1057.	-999.	.082	-999.	-999.	IHE
1	1257.	-999.	-999.	5504.	-999.	SAWES
2	1257.	-999.	-999.	8232.	-999.	SAWES
3	1257.	-999.	-999.	8861.	-999.	SAWES
3	1257.	-999.	-999.	8053.	-999.	SAWES
3	639.	-999.	-999.	-999.	29600.	S-K
5	1257.	-999.	-999.	5870.	-999.	SAWES
5	501.	-999.	-999.	-999.	19484.	Marquenie
5	45.	-999.	.340	-999.	-999.	WAKWAL
5	66.	-999.	.030	-999.	-999.	WAKWAL
5	95.	-999.	.080	-999.	-999.	WAKWAL
5	123.	-999.	.160	-999.	-999.	WAKWAL
5	150.	-999.	.030	-999.	-999.	WAKWAL
5	171.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	199.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	255.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	283.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	311.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	332.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	361.	-999.	.070	-999.	-999.	WAKWAL
5	374.	-999.	.130	-999.	-999.	WAKWAL
5	416.	-999.	.030	-999.	-999.	WAKWAL
5	437.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL
5	465.	-999.	.030	-999.	-999.	WAKWAL
5	493.	-999.	.140	-999.	-999.	WAKWAL
5	521.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	549.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	570.	-999.	.030	-999.	-999.	WAKWAL
5	598.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	626.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	654.	-999.	.050	-999.	-999.	WAKWAL
5	681.	-999.	.070	-999.	-999.	WAKWAL
5	710.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	739.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL
5	759.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL
5	788.	-999.	.130	-999.	-999.	WAKWAL
5	817.	-999.	.280	-999.	-999.	WAKWAL
5	841.	-999.	.050	-999.	-999.	WAKWAL
5	906.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	962.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL
5	1025.	-999.	.230	-999.	-999.	WAKWAL
5	1053.	-999.	.080	-999.	-999.	WAKWAL
5	1081.	-999.	.080	-999.	-999.	WAKWAL
5	1116.	-999.	.100	-999.	-999.	WAKWAL
5	1146.	-999.	.160	-999.	-999.	WAKWAL
5	1172.	-999.	.220	-999.	-999.	WAKWAL
5	1200.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL
5	1277.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	1333.	-999.	.030	-999.	-999.	WAKWAL
5	1361.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL

5	1410.	-999.	.080	-999.	-999.	WAKWAL
5	1438.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL
5	40.	-999.	.090	-999.	-999.	V. D. Kooy
5	801.	-999.	.047	-999.	-999.	IHE
5	857.	-999.	.074	-999.	-999.	IHE
5	976.	-999.	.063	-999.	-999.	IHE
5	1039.	-999.	.023	-999.	-999.	IHE
5	1172.	-999.	.007	-999.	-999.	IHE
5	1214.	-999.	.050	-999.	-999.	IHE
5	1256.	-999.	.015	-999.	-999.	IHE
5	1270.	-999.	.032	-999.	-999.	IHE
5	1295.	-999.	.003	-999.	-999.	IHE
5	1308.	-999.	.038	-999.	-999.	IHE
5	1333.	-999.	.061	-999.	-999.	IHE
5	1361.	-999.	.003	-999.	-999.	IHE
5	1389.	-999.	.007	-999.	-999.	IHE
5	1424.	-999.	.011	-999.	-999.	IHE
5	1427.	-999.	.011	-999.	-999.	IHE
5	1452.	-999.	.055	-999.	-999.	IHE
<hr/>						
6	1256.	-999.	.013	-999.	-999.	IHE
6	1270.	-999.	.092	-999.	-999.	IHE
6	1295.	-999.	.031	-999.	-999.	IHE
6	1308.	-999.	.011	-999.	-999.	IHE
6	1333.	-999.	.035	-999.	-999.	IHE
6	1361.	-999.	.018	-999.	-999.	IHE
6	1389.	-999.	.003	-999.	-999.	IHE
6	1424.	-999.	.005	-999.	-999.	IHE
6	1427.	-999.	.006	-999.	-999.	IHE
6	1452.	-999.	.169	-999.	-999.	IHE
6	639.	-999.	-999.	-999.	11400.	S-K
6	639.	-999.	-999.	-999.	25600.	S-K
<hr/>						
7	1257.	-999.	-999.	5890.	-999.	SAWES
<hr/>						
9	40.	-999.	.012	-999.	-999.	V. D. Kooy
9	639.	-999.	-999.	-999.	11000.	S-K
<hr/>						
10	1257.	-999.	-999.	2518.	-999.	SAWES
10	66.	-999.	.030	-999.	-999.	WAKWAL
10	123.	-999.	.170	-999.	-999.	WAKWAL
10	255.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL
10	332.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
10	549.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL
10	710.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
<hr/>						
11	639.	-999.	-999.	-999.	11200.	S-K
<hr/>						
13	1257.	-999.	-999.	2918.	-999.	SAWES
13	66.	-999.	.050	-999.	-999.	WAKWAL
13	123.	-999.	.080	-999.	-999.	WAKWAL
13	255.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
13	332.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
13	639.	-999.	-999.	-999.	12300.	S-K
<hr/>						
14	1257.	-999.	-999.	1553.	-999.	SAWES
14	66.	-999.	.110	-999.	-999.	WAKWAL
14	123.	-999.	.090	-999.	-999.	WAKWAL

Nota GWAO-89.023

29 december 1989

199

14	255.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKVAL
14	242.	-999.	.030	-999.	-999.	V.D.Meent
14	312.	-999.	.003	-999.	-999.	V.D.Meent
14	384.	-999.	.020	-999.	-999.	V.D.Meent
14	467.	-999.	.003	-999.	-999.	V.D.Meent
14	515.	-999.	.006	-999.	-999.	V.D.Meent
14	557.	-999.	.002	-999.	-999.	V.D.Meent
14	1415.	-999.	-999.	-999.	9251.	WL
14	639.	-999.	-999.	-999.	9400.	S-K

29 december 1989

200

Benz(a)pyreen

segm.	dagnr.	slib	ug/L	ug/kgOC zw.st.	ug/kgOC sediment	bron
1	1057.	-999.	.023	-999.	-999.	IHE
1	1257.	-999.	-999.	4066.	-999.	SAWES
2	1257.	-999.	-999.	6829.	-999.	SAWES
3	1257.	-999.	-999.	6403.	-999.	SAWES
3	1257.	-999.	-999.	6132.	-999.	SAWES
3	639.	-999.	-999.	-999.	16900.	S-K
5	1257.	-999.	-999.	5532.	-999.	SAWES
5	501.	-999.	-999.	-999.	8768.	Marquenie
5	45.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
5	66.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
5	95.	-999.	.050	-999.	-999.	WAKWAL
5	123.	-999.	.050	-999.	-999.	WAKWAL
5	150.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	199.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	255.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
5	311.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	332.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	361.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
5	374.	-999.	.110	-999.	-999.	WAKWAL
5	416.	-999.	.050	-999.	-999.	WAKWAL
5	437.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL
5	493.	-999.	.080	-999.	-999.	WAKWAL
5	521.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	549.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
5	570.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
5	598.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	626.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	654.	-999.	.070	-999.	-999.	WAKWAL
5	681.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
5	710.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	739.	-999.	.030	-999.	-999.	WAKWAL
5	759.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
5	788.	-999.	.080	-999.	-999.	WAKWAL
5	817.	-999.	.150	-999.	-999.	WAKWAL
5	841.	-999.	.050	-999.	-999.	WAKWAL
5	857.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	906.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	962.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	1025.	-999.	.050	-999.	-999.	WAKWAL
5	1053.	-999.	.070	-999.	-999.	WAKWAL
5	1081.	-999.	.050	-999.	-999.	WAKWAL
5	1116.	-999.	.070	-999.	-999.	WAKWAL
5	1146.	-999.	.090	-999.	-999.	WAKWAL
5	1172.	-999.	.100	-999.	-999.	WAKWAL
5	1200.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	1228.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	1277.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
5	1333.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	1361.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
5	1410.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL

29 december 1989

201

5	1438.	-999.	.030	-999.	-999.	WAKWAL
5	801.	-999.	.019	-999.	-999.	IHE
5	857.	-999.	.034	-999.	-999.	IHE
5	976.	-999.	.030	-999.	-999.	IHE
5	1039.	-999.	.010	-999.	-999.	IHE
5	1172.	-999.	.003	-999.	-999.	IHE
5	1214.	-999.	.013	-999.	-999.	IHE
5	1256.	-999.	.005	-999.	-999.	IHE
5	1270.	-999.	.011	-999.	-999.	IHE
5	1308.	-999.	.029	-999.	-999.	IHE
5	1333.	-999.	.008	-999.	-999.	IHE
5	1361.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
5	1389.	-999.	.004	-999.	-999.	IHE
5	1424.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE
5	1427.	-999.	.003	-999.	-999.	IHE
5	1452.	-999.	.030	-999.	-999.	IHE
5	40.	-999.	.063	-999.	-999.	V. D. Kooy
6	1256.	-999.	.003	-999.	-999.	IHE
6	1270.	-999.	.046	-999.	-999.	IHE
6	1295.	-999.	.015	-999.	-999.	IHE
6	1308.	-999.	.009	-999.	-999.	IHE
6	1333.	-999.	.017	-999.	-999.	IHE
6	1361.	-999.	.007	-999.	-999.	IHE
6	1389.	-999.	.002	-999.	-999.	IHE
6	1424.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE
6	1427.	-999.	.001	-999.	-999.	IHE
6	1452.	-999.	.131	-999.	-999.	IHE
6	40.	-999.	.011	-999.	-999.	V. D. Kooy
6	639.	-999.	-999.	-999.	7100.	S-K
6	639.	-999.	-999.	-999.	15500.	S-K
7	1257.	-999.	-999.	4901.	-999.	SAWES
7	40.	-999.	.013	-999.	-999.	V. D. Kooy
9	40.	-999.	.021	-999.	-999.	V. D. Kooy
9	40.	-999.	.016	-999.	-999.	V. D. Kooy
9	639.	-999.	-999.	-999.	6500.	S-K
10	1257.	-999.	-999.	1475.	-999.	SAWES
10	66.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
10	123.	-999.	.030	-999.	-999.	WAKWAL
10	255.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
10	332.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
10	549.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
10	710.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
11	639.	-999.	-999.	-999.	5100.	S-K
13	1257.	-999.	-999.	1902.	-999.	SAWES
13	255.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
13	332.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
13	639.	-999.	-999.	-999.	6200.	S-K
14	123.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
14	242.	-999.	.013	-999.	-999.	V. D. Meent
14	312.	-999.	.003	-999.	-999.	V. D. Meent
14	364.	-999.	.002	-999.	-999.	V. D. Meent

Nota GWAO-89.023

29 december 1989

202

14	1415.	-999.	-999.	-999.	3954.	WL
14	639.	-999.	-999.	-999.	3700.	S-K

c-BCE

segn.	dagnr.	elid	ug/L	ug/kgOC zv.et.	ug/kgOC sediment	bron
1	1257.	-999.	-999.	44.	-999.	SAVES
2	1257.	-999.	-999.	45.	-999.	SAVES
3	1257.	-999.	-999.	61.	-999.	SAVES
3	639.	-999.	-999.	-999.	100.	S-K
3	1257.	-999.	-999.	68.	-999.	SAVES
5	1257.	-999.	-999.	32.	-999.	SAVES
5	501.	-999.	-999.	-999.	9.	Marquenie
5	17.	-999.	.024	-999.	-999.	WAKWAL
5	45.	-999.	.018	-999.	-999.	WAKWAL
5	66.	-999.	.017	-999.	-999.	WAKWAL
5	95.	-999.	.038	-999.	-999.	WAKWAL
5	123.	-999.	.070	-999.	-999.	WAKWAL
5	150.	-999.	.090	-999.	-999.	WAKWAL
5	171.	-999.	.040	-999.	-999.	WAKWAL
5	199.	-999.	.066	-999.	-999.	WAKWAL
5	228.	-999.	.021	-999.	-999.	WAKWAL
5	255.	-999.	.011	-999.	-999.	WAKWAL
5	283.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	311.	-999.	.015	-999.	-999.	WAKWAL
5	332.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	361.	-999.	.035	-999.	-999.	WAKWAL
5	374.	-999.	.057	-999.	-999.	WAKWAL
5	416.	-999.	.027	-999.	-999.	WAKWAL
5	437.	-999.	.028	-999.	-999.	WAKWAL
5	465.	-999.	.054	-999.	-999.	WAKWAL
5	493.	-999.	.096	-999.	-999.	WAKWAL
5	521.	-999.	.058	-999.	-999.	WAKWAL
5	549.	-999.	.036	-999.	-999.	WAKWAL
5	570.	-999.	.041	-999.	-999.	WAKWAL
5	598.	-999.	.019	-999.	-999.	WAKWAL
5	626.	-999.	.018	-999.	-999.	WAKWAL
5	654.	-999.	.046	-999.	-999.	WAKWAL
5	681.	-999.	.015	-999.	-999.	WAKWAL
5	710.	-999.	.046	-999.	-999.	WAKWAL
5	739.	-999.	.038	-999.	-999.	WAKWAL
5	759.	-999.	.057	-999.	-999.	WAKWAL
5	817.	-999.	.101	-999.	-999.	WAKWAL
5	841.	-999.	.051	-999.	-999.	WAKWAL
5	906.	-999.	.107	-999.	-999.	WAKWAL
5	934.	-999.	.045	-999.	-999.	WAKWAL
5	962.	-999.	.027	-999.	-999.	WAKWAL
5	990.	-999.	.016	-999.	-999.	WAKWAL
5	1025.	-999.	.015	-999.	-999.	WAKWAL
5	1081.	-999.	.025	-999.	-999.	WAKWAL
5	1116.	-999.	.028	-999.	-999.	WAKWAL
5	1146.	-999.	.028	-999.	-999.	WAKWAL
5	1172.	-999.	.048	-999.	-999.	WAKWAL
5	1200.	-999.	.027	-999.	-999.	WAKWAL
5	1228.	-999.	.042	-999.	-999.	WAKWAL
5	1256.	-999.	.070	-999.	-999.	WAKWAL

5	1277.	-999.	.060	-999.	-999.	WAKWAL
5	1333.	-999.	.011	-999.	-999.	WAKWAL
5	1361.	-999.	.008	-999.	-999.	WAKWAL
5	1389.	-999.	.011	-999.	-999.	WAKWAL
5	1410.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
5	1438.	-999.	.019	-999.	-999.	WAKWAL
5	550.	-999.	-999.	125.	-999.	MIVEOS
5	550.	-999.	-999.	173.	-999.	MIVEOS
5	40.	-999.	.017	-999.	-999.	V.D.Kooy
5	108.	-999.	.050	-999.	-999.	IHE
5	801.	-999.	.038	-999.	-999.	IHE
5	857.	-999.	.107	-999.	-999.	IHE
5	920.	-999.	.084	-999.	-999.	IHE
5	976.	-999.	.023	-999.	-999.	IHE
5	1039.	-999.	.015	-999.	-999.	IHE
5	1172.	-999.	.026	-999.	-999.	IHE
5	1214.	-999.	.025	-999.	-999.	IHE
5	1256.	-999.	.101	-999.	-999.	IHE
5	1270.	-999.	.096	-999.	-999.	IHE
5	1295.	-999.	.032	-999.	-999.	IHE
5	1308.	-999.	.029	-999.	-999.	IHE
5	1333.	-999.	.018	-999.	-999.	IHE
5	1361.	-999.	.016	-999.	-999.	IHE
5	1389.	-999.	.010	-999.	-999.	IHE
5	1424.	-999.	.024	-999.	-999.	IHE
5	1427.	-999.	.020	-999.	-999.	IHE
5	1452.	-999.	.030	-999.	-999.	IHE
<hr/>						
6	40.	-999.	.018	-999.	-999.	V.D.Kooy
6	40.	-999.	.019	-999.	-999.	V.D.Kooy
6	1256.	-999.	.120	-999.	-999.	IHE
6	1270.	-999.	.087	-999.	-999.	IHE
6	1295.	-999.	.030	-999.	-999.	IHE
6	1308.	-999.	.025	-999.	-999.	IHE
6	1333.	-999.	.033	-999.	-999.	IHE
6	1361.	-999.	.014	-999.	-999.	IHE
6	1389.	-999.	.006	-999.	-999.	IHE
6	1424.	-999.	.024	-999.	-999.	IHE
6	1427.	-999.	.023	-999.	-999.	IHE
6	1452.	-999.	.030	-999.	-999.	IHE
6	639.	-999.	-999.	-999.	240.	S-K
6	639.	-999.	-999.	-999.	110.	S-K
<hr/>						
7	1257.	-999.	-999.	11.	-999.	SAWES
7	40.	-999.	.013	-999.	-999.	V.D.Kooy
<hr/>						
8	40.	-999.	.019	-999.	-999.	V.D.Kooy
<hr/>						
9	1200.	-999.	.025	-999.	-999.	WAKWAL
9	1256.	-999.	.057	-999.	-999.	WAKWAL
9	1361.	-999.	.022	-999.	-999.	WAKWAL
9	1410.	-999.	.011	-999.	-999.	WAKWAL
9	40.	-999.	.020	-999.	-999.	V.D.Kooy
9	40.	-999.	.019	-999.	-999.	V.D.Kooy
9	639.	-999.	-999.	-999.	77.	S-K
<hr/>						
10	1257.	-999.	-999.	8.	-999.	SAWES
10	45.	-999.	.007	-999.	-999.	WAKWAL

10	66.	-999.	.017	-999.	-999.	WAKWAL
10	123.	-999.	.032	-999.	-999.	WAKWAL
10	199.	-999.	.037	-999.	-999.	WAKWAL
10	255.	-999.	.014	-999.	-999.	WAKWAL
10	283.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
10	332.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
10	1200.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
10	1256.	-999.	.032	-999.	-999.	WAKWAL
10	1361.	-999.	.016	-999.	-999.	WAKWAL
10	1410.	-999.	.007	-999.	-999.	WAKWAL
10	332.	-999.	-999.	26.	-999.	MIVEOS
10	550.	-999.	-999.	100.	-999.	MIVEOS
10	40.	-999.	.014	-999.	-999.	V.D.Kooy
<hr/>						
13	1257.	-999.	-999.	5.	-999.	SAWES
13	45.	-999.	.014	-999.	-999.	WAKWAL
13	66.	-999.	.013	-999.	-999.	WAKWAL
13	123.	-999.	.016	-999.	-999.	WAKWAL
13	199.	-999.	.013	-999.	-999.	WAKWAL
13	255.	-999.	.020	-999.	-999.	WAKWAL
13	283.	-999.	.009	-999.	-999.	WAKWAL
13	332.	-999.	.007	-999.	-999.	WAKWAL
13	1200.	-999.	.014	-999.	-999.	WAKWAL
13	1256.	-999.	.027	-999.	-999.	WAKWAL
13	1361.	-999.	.013	-999.	-999.	WAKWAL
13	1410.	-999.	.006	-999.	-999.	WAKWAL
13	332.	-999.	-999.	60.	-999.	MIVEOS
13	552.	-999.	-999.	24.	-999.	MIVEOS
13	639.	-999.	-999.	-999.	79.	S-K
<hr/>						
14	1257.	-999.	-999.	8.	-999.	SAWES
14	45.	-999.	.008	-999.	-999.	WAKWAL
14	66.	-999.	.006	-999.	-999.	WAKWAL
14	123.	-999.	.009	-999.	-999.	WAKWAL
14	199.	-999.	.014	-999.	-999.	WAKWAL
14	255.	-999.	.007	-999.	-999.	WAKWAL
14	283.	-999.	.005	-999.	-999.	WAKWAL
14	332.	-999.	.006	-999.	-999.	WAKWAL
14	1200.	-999.	.024	-999.	-999.	WAKWAL
14	1256.	-999.	.010	-999.	-999.	WAKWAL
14	1361.	-999.	.011	-999.	-999.	WAKWAL
14	1410.	-999.	.004	-999.	-999.	WAKWAL
14	333.	-999.	-999.	49.	-999.	MIVEOS
14	552.	-999.	-999.	33.	-999.	MIVEOS
14	40.	-999.	.006	-999.	-999.	V.D.Kooy
14	639.	-999.	-999.	-999.	190.	S-K

Bijlage 3: Procesformuleringen

Paden en lotgevallen van OMIVE in aquatische systemen (Figuur 1) worden door een aantal processen bepaald. In IMPAQT worden de volgende processen gemodelleerd: verdamping, microbiële afbraak, fotolyse, hydrolyse, ad- en desorptie en diffusief transport tussen de waterkolom en het poriënwater in het sediment.

Hieronder worden de procesformuleringen, zoals deze in IMPAQT (De Vries, 1987) voorkomen, gegeven en voorzien van enige toelichting. Daarnaast wordt aangegeven welke component-specifieke procesparameters vereist zijn voor de modelberekeningen.

Verdamping

$$F = K_1 * C$$

waarin: F = OMIVE flux ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dg}^{-1}$)
 K_1 = 'overall' massa transportcoëfficiënt ($\text{m} \cdot \text{dg}^{-1}$)
 C = concentratie van de opgeloste OMIVE ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Er wordt aangenomen dat de OMIVE concentratie in de lucht verwaarloosd mag worden.

K_1 wordt als volgt berekend:

$$1/K_1 = 1/k_1 + RT/(He \cdot k_g)$$

waarin: He = constante van Henry ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 k_1 = massatransportcoëfficiënt in de vloeibare fase ($\text{m} \cdot \text{dg}^{-1}$)
 k_g = massatransportcoëfficiënt in de gasfase ($\text{m} \cdot \text{dg}^{-1}$).

He is afhankelijk van de temperatuur:

$$He = He(20) \cdot e^{(K \cdot T)}$$

waarin: $He(20)$ = He bij 20°C
 T = temperatuur ($^\circ\text{C}$)
 K = coëfficiënt

Deze relatie is empirisch vastgesteld door Plasman (1987).

k_1 en k_g worden binnen IMPAQT uitgerekend, m.b.v. enkele empirische vergelijkingen (waarin o.a. de windsnelheid).

Benodigde gegevens voor de invoerfile van het model: $He(20)$ en K .

Microbiële afbraak

Voor de opgeloste OMIVE:

$$\frac{ds}{dt} = k_b * B * S$$

waarin: S = concentratie van het substraat ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 t = tijd (dg)
 k_b = tweede orde reactiesnelheidsconstante ($\text{m}^3 \cdot \text{aantal bacteriën}^{-1} \cdot \text{dg}^{-1}$)
 B = concentratie van de bacteriën (aantal bacteriën. m^{-3}).

Voor de geadsorbeerde OMIVE:

$$\frac{ds}{dt} = -K_2 * B^1 * \text{TOC} * S$$

waarin: TOC = concentratie van het adsorbens ($\text{gOC} \cdot \text{m}^{-3}$)
 B^1 = concentratie van de bacteriën op het adsorbens (aantal bacteriën gOC^{-1}).

De reactie snelheidsconstante is afhankelijk van de temperatuur:

$$k_b(T) = K_2(20) * \theta^{(T-20)}$$

waarin: θ = correctiefactor voor de temperatuur (-).

Benodigde gegevens voor de invoerfile voor het model: k_b en θ , voor zowel opgeloste als particulaire fase.

Fotolyse

$$K_f = \frac{\phi * e * I_m * f}{K_e * H} * (1 - e^{-K_e * H})$$

waarin: K_f = eerste orde reactiesnelheidsconstante (dg^{-1})
 ϕ = kwantum opbrengst ($\text{mol} \cdot \text{aantal fotonen}^{-1}$)
 e = molaire licht absorptie ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 I_m = totale licht hoeveelheid (aantal fotonen. $\text{m}^{-2} \cdot \text{dg}^{-1}$)
 f = refractie factor (-)
 K_e = extinctie coëfficiënt (m^{-1})
 H = diepte (m).

Benodigde gegevens voor de invoerfile van het model: ϕ en e. De andere gegevens (f, K_e en H) worden per segment aan de invoerfile meegegeven, terwijl I_m als een goniometrische functie aan het model wordt opgelegd.

De procesparameter voor microbiële afbraak en fotolyse zijn in het algemeen slecht gedocumenteerd in de literatuur. De mogelijkheid bestaat daarom om voor beide processen tesamen, één 'overall' reactiesnelheidsconstante (dg^{-1}) op te geven in de invoerfile.

Hydrolyse

$$K_h = K_a * [H^+] + K_n + K_b * [OH^-]$$

waarin: K_h = pseudo eerste orde hydrolyse constante
 K_a , K_n en K_b = resp. de zure, neutrale en basische reactiesnelheidsconstanten (resp. in $L.mol^{-1}.dg^{-1}$, $L.mol^{-1}.dag^{-1}$)
 $[H^+]$, $[OH^-]$ = resp. de (H^+) en (OH^-) concentratie ($mol.l^{-1}$).

Voor K_a , K_n en K_b geldt eenzelfde temperatuurafhankelijkheid als bij K_2 (zie 'microbiële afbraak'). Benodigde gegevens voor het model: K_a , K_n en K_b en daarnaast θ waarden voor de drie hydrolyse reacties.

Sorptie

Adsorptie vindt plaats aan opgelost en particulier organisch materiaal (resp. DOC en POC).

$$\frac{c_p}{c_d} = K_{oc}$$

$$\text{en } K_{doc} = X_{doc} * K_{oc}.$$

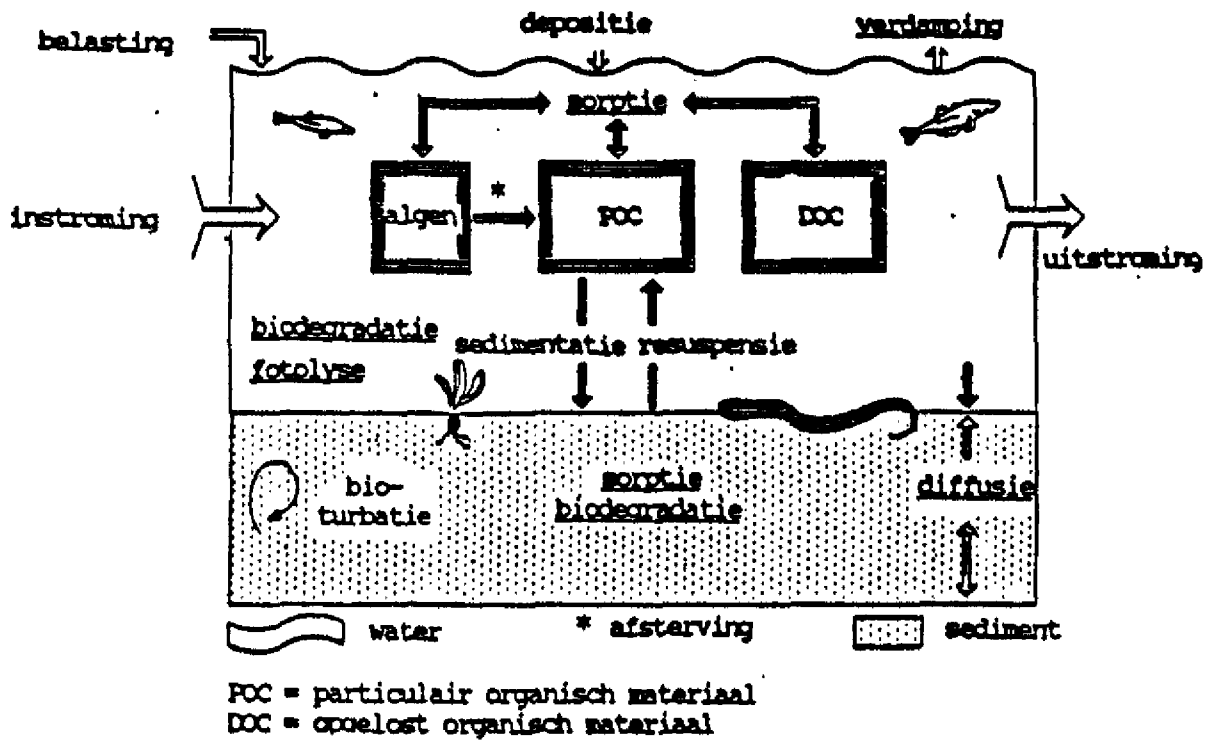
waarin: c_p = particulaire omive concentratie ($mg.kgOC^{-1}$)
 c_d = opgeloste omive concentratie ($mg. L^{-1}$)
 K_{oc} = sediment-water distributie coëfficiënt ($L.kgOC^{-1}$)
 K_{doc} = opgelost organisch koolstof-water distributie coëfficiënt ($L.kgOC^{-1}$)
 X_{doc} = correctiefactor voor de adsorptie aan DOC t.o.v. POC.

De adsorptie aan algen verloopt volgens dezelfde K_{oc} als bij POC. De evenwichtsinstelling wordt niet gehinderd door kinetische barrieres. Benodigde gegevens voor het model: K_{oc} en X_{doc} .

Diffusie

$$F = - p * D * \Delta C / L$$

waarin: F = OMIVE flux ($mg.m^{-2}.dg^{-1}$)
 p = porositeit (-)
 D = diffusiecoëfficiënt ($m^2.dg^{-1}$)
 L = diffusielengte water-bodem uitwisseling (m)
 ΔC = concentratiegradiënt over L (mg/m^{-3})
 Benodigde gegevens voor het model: p , D en L .



Bijlage 3

Figuur 1: Schematisatie van IMPAQT.

Bijlage 4: Alternatieve vrachtberekening

De berekening van de belangrijkste vracht op het Schelde estuarium (de Schelde rivier) komt tot stand met behulp van enkele aannamen en extrapolaties. Het is niet ondenkbaar dat hierbij grote onnauwkeurigheden kunnen optreden.

De vracht kan ook berekend worden volgens de afhankelijkheid van de particuliere OMIVE-concentraties (c_p) en het debiet (Q). De OMIVE concentraties zijn in 1986-1989 gemeten in segment 1 (Van Zoest & Van Eck, 1987; Van Zoest & Van Eck, 1990a). In Figuur 1 worden (met PCB 52 en BAP als voorbeelden) deze relaties getoond. Het blijkt dat enkele waarnemingen sterk afwijken van de kromme. Een verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat deze waarnemingen ten tijde van verhoogde lozingen zijn gedaan.

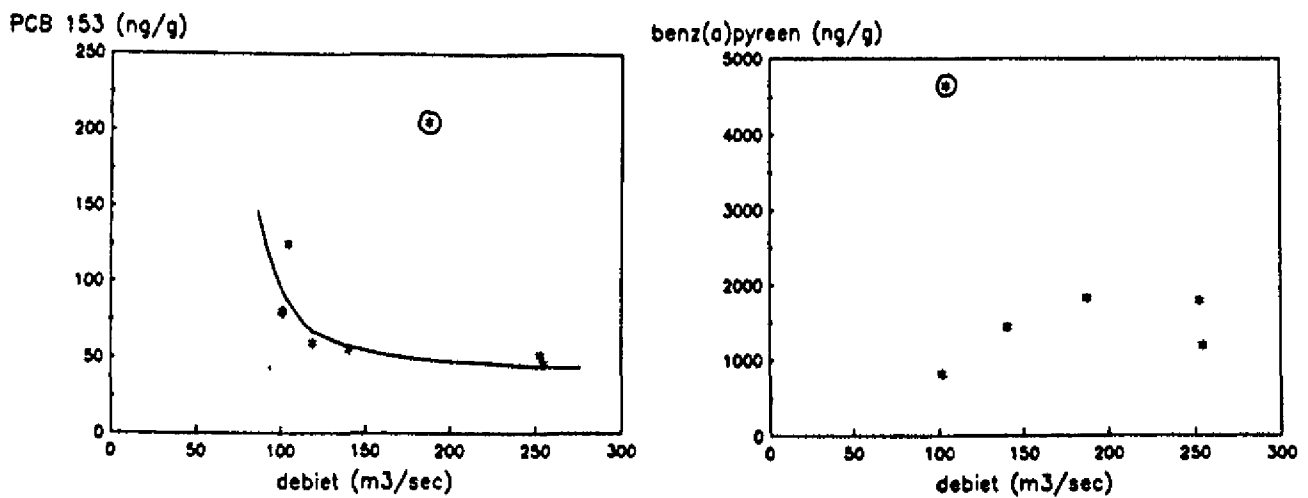
Bij het opstellen van de debiet-particulaire concentratie relatie zijn deze punten buiten beschouwing gelaten. Deze alternatieve vrachtberekening kan alleen worden uitgevoerd voor PCBs en PAKs. De aldus verkregen vracht ($Q * c_p$ * zwevend stof concentratie) neemt toe met toenemend debiet.

De met bovengenoemde relaties berekende vrachten in 1986 staan vermeld in Tabel 1 en worden vergeleken met de vrachtberekeningen zoals gebruikt in IMPAQT. Bij de 'Q- c_p methode' moet zeker voor PCB 52 de opgeloste fractie worden bijgeteld; de jaarvracht voor opgelost PCB 52 bedroeg in 1986 ongeveer 2 kg.

TABEL 1: OMIVE vrachten (in kg) aangevoerd door de Schelde rivier in 1986, berekend op twee manieren

	Extrapolatie methode	Relatie Q - c_p
PCB 52	15.5	4.9
PCB 153	31.6	19.6
FLA	592	--
BAP	314	337

Er treden aanzienlijke verschillen op. Het valt echter moeilijk vast te stellen welke methode de meest betrouwbare resultaten oplevert. Het voordeel van de 'Q- c_p methode' is dat gebruik wordt gemaakt van metingen aan de modelrand. De Q- c_p relatie voor PCBs is zeer plausibel: bij een hoger debiet is de stroomsnelheid hoger, zodat ook grovere deeltjes gesuspendeerd kunnen worden. Deze deeltjes hebben in het algemeen lagere OMIVE concentraties (Karickhoff et al., 1979). Het resultaat voor BAP (ondersteund door minder metingen) is in dit model volledig afwijkend. Een verklaring kan hiervoor op dit moment niet gegeven worden.



Bijlage 4

Figuur 1: De concentraties van PCB 153 en BAP in zwevend stof (in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) bij Hoboken (periode mei 1986-januari 1989; Van Zoest & van Eck, 1987; Van Zoest & van Eck, 1990a). De omcirkelde waarden zijn niet gebruikt bij de vaststelling van de vracht.