



RWS BEDRIJFSINFORMATIE

Munitiestort Oosterschelde

metingen waterkwaliteit 2014

Datum 17 april 2015
Status

Colofon

Uitgegeven door	RWS WVL
Informatie	R.P.M. Berbee
Telefoon	06 103 25 654
Fax	
Uitgevoerd door	R.P.M. Berbee (RWS/WVL) en R. de Boer (RWS/CIV)
Opmaak	
Datum	17 april 2015
Status	
Versienummer	

Samenvatting

Door de ministers van Defensie en Infrastructuur en Milieu zijn op 18 december 2013 antwoorden gegeven op Kamervragen over de munitiestort in de Oosterschelde bij Zierikzee (Vergaderjaar 2013-2014, aanhangsel van de handelingen, nummer 895). In de antwoorden wordt aangekondigd dat er extra onderzoek naar zware metalen en energetische stoffen boven de stort zal plaatsvinden in 2014. Rijkswaterstaat heeft onderzoek laten doen in de waterkolom boven de stort. Het ministerie van Defensie heeft het onderzoek laten uitvoeren naar deze stoffen in schelpdieren. In dit rapport zijn de resultaten van het onderzoek in de waterkolom beschreven.

Watermonsters zijn op drie plaatsen boven de stortlocatie genomen: één meter boven de bodem, halverwege de waterkolom en op één meter diepte onder het wateroppervlak. Als referentie zijn op één meter diepte watermonsters genomen bij Wissenkerke. Dat is in de omgeving van de Oosterscheldekering, op ruime afstand van de munitiestort.

Een aantal metalen is onderzocht: koper (indertijd 1229 ton gestort), lood (2520 ton gestort), zink (662 ton gestort) en ijzer (16.000 ton gestort). De watermonsters laten zeer lage concentraties metalen zien. Net boven de bodem van de munitiestort zijn de concentraties van de metalen lood en ijzer wat hoger dan halverwege de waterkolom en bij het wateroppervlak. Voor koper en zink is dat niet het geval. Lood en ijzer blijken voornamelijk aan deeltjes gebonden te zijn. De concentraties van lood in het water boven de munitiestort op 1 meter diepte zijn vergelijkbaar met de concentraties op de referentielocatie Wissenkerke op diezelfde diepte. Voor koper en ijzer zijn de concentraties in Wissenkerke regelmatig wat hoger dan op de stortlocatie. In geval van zink is het beeld wat wisselend. Boven de munitiestort worden de waterkwaliteitsnormen voor de metalen niet overschreden. Kijkend naar de patronen van de analyseresultaten voor lood en ijzer gedurende het bemonsteringsjaar 2014 lijken de referentielocatie en de munitiestort sterk op elkaar. Vermoedelijk kijken we naar verschillen in zwevend stof op de locaties en is er niet veel invloed van stoffen die komen uit de munitiestort. De iets hogere concentraties lood en ijzer net boven de stort kan komen doordat daar onder invloed van de zwaartekracht net wat meer zwevend stof aanwezig is dat deze stoffen bevat.

In de munitie is ook witte fosfor aanwezig (indertijd 30 ton gestort). Er is geen specifieke analyse uitgevoerd op witte fosfor. Wel is geanalyseerd op fosfaat. De concentratie fosfaat net boven de bodem van de stort ligt iets hoger dan in de waterkolom daarboven. Bedacht moet worden dat het ook fosfaat kan betreffen dat van nature aanwezig is. De concentratie fosfaat in het water boven de stortlocatie is niet verhoogd t.o.v. de referentielocatie bij Wissenkerke. In de Oosterschelde zijn er geen normen voor fosfaat. De gevonden concentraties fosfaat zijn laag.

Analyses op energetische componenten (springstoffen in munitie) in de waterfase zijn uitgevoerd met gaschromatografie/massaspectrometrie en vloeistofchromatografie/massaspectrometrie. In 2014 zijn tweemaandelijks monsters genomen en geanalyseerd. In geen van de monsters zijn energetische stoffen gevonden. Ook zijn er geen energetische stoffen aangetroffen die alleen op

de munitielocatie voorkomen of in Wissenkerke. Ook zijn er geen componenten aangetroffen die significant verschillen tussen deze locaties.

De resultaten van de metingen boven de munitiestort wijzen niet op problemen. Corrosie van munitie is een zeer traag proces wat honderden jaren kan duren. Als er metalen door corrosie vrijkomen zal dat door verdunning met het zeewater tot lage concentraties aanleiding geven. Frequente jaarlijkse monitoring van de waterkwaliteit boven de munitiestort zal nauwelijks extra informatie opleveren t.o.v. de resultaten van deze projectmetingen.

Een voorstel moet worden ontwikkeld of en hoe de munitiestort in de toekomst het best kan worden gemonitord.

Inhoud

Samenvatting—5

1 Inleiding—9

2 Resultaten anorganische analyses—10

- 2.1 Koper—10
- 2.2 Lood—12
- 2.3 IJzer—14
- 2.4 Zink—16
- 2.5 Witte fosfor—19

3 Resultaten organische analyses—21

- 3.1.1 Binnengekomen monsters—21
- 3.1.2 Extractie—22
- 3.1.3 GCMS analyse screening met Amdis.—22
- 3.1.4 LC-MS screening—22
- 3.2 Resultaten—23
 - 3.2.1 GCMS analyse screening Amdis.—23
 - 3.2.2 LCMS screening met Sieve—24
 - 3.2.3 Overzicht explosieven standaard—24
- A.1 Meetplan—25

--

1 Inleiding

Door RWS CIV (Centrale Informatie Voorziening) zijn in 2014 watermonsters uit de Oosterschelde genomen boven de munitiestort bij Zierikzee. Dit om zicht te krijgen of er stoffen uit deze munitiestort vrijkomen.

Monsters zijn genomen met behulp van een meet'vis' met pomp op één meter boven de bodem van de stort, halverwege de waterkolom en op één meter diepte. Dit is gebeurd bij kentering van het getij. Als referentie zijn op één meter beneden het wateroppervlak monsters genomen bij Wissenkerke (nabijheid Oosterscheldekering).

Voor anorganische analyses (metalen en fosfor) zijn de monsters getransporteerd naar Lelystad en door het laboratorium van Rijkswaterstaat geanalyseerd voor en na filtratie. Deze analyses vonden plaats op monsters die maandelijks zijn genomen.

Daarnaast zijn organische analyses uitgevoerd waarbij gekeken is naar de aanwezigheid van nitroverbindingen. Dat zijn de explosieve componenten in de munitie.

De bemonsteringen zijn uitgevoerd conform het meetplan dat eind 2013 is opgesteld (zie bijlage A1).

In deze notitie zijn de resultaten van de anorganische analyses tot en met oktober 2014 samengevat. Daarnaast zijn de resultaten van de organische analyses tot en met december 2014 beschreven.

2 Resultaten anorganische analyses

De analyses zijn uitgevoerd met de volgende methoden:

Filtratie volgens NEN 6484 (filtratie over 0,45 µm).

Ontsluiting van de metalen volgens eigen methode RWS Laboratorium.

Analyse zware metalen volgens NEN 17294 (ICP/MS).

Analyse fosforverbindingen volgens eigen methode RWS Laboratorium.

Alle analyseresultaten zijn te raadplegen via www.helpdeskwater.nl/munitiestort. Aan de hand van een aantal belangrijke metalen in de munitie is een samenvatting gemaakt van de analyse resultaten. Dit betreft koper (1228,5 ton), lood (2520 ton), zink (661,5 ton), ijzer (16.000 ton). Tevens is er 30 ton witte fosfor aanwezig. De chemische samenstelling van de gestorte munitie is terug te vinden in bijlage A1.

2.1 Koper

tabel 1a resultaten koperanalyses totaal (µg/l)

U meetpunt	Sampled date	BODM	HALVWTKL	WATSGGL
WISSKKE	04-02-2014			<1
ZIERZDVL	04-02-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	05-03-2014			<1
ZIERZDVL	05-03-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	07-01-2014			1.33
ZIERZDVL	07-01-2014	<1	1.21	1.09
WISSKKE	15-10-2014			<1
ZIERZDVL	15-10-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	20-08-2014			2.48
ZIERZDVL	20-08-2014	2.52	2.31	2.44
WISSKKE	23-07-2014			<1
ZIERZDVL	23-07-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	25-06-2014			<1
ZIERZDVL	25-06-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	27-05-2014			1.59
ZIERZDVL	27-05-2014	<1	1.02	<1
WISSKKE	30-04-2014			<1
ZIERZDVL	30-04-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	31-03-2014			<1
ZIERZDVL	31-03-2014	<1	1.25	<1

ZIERZDVL: munitiestort; WISSKKE: referentie Wissenkerke

BODM net boven de stort; HALVWTKL; halverwege waterkolom; WATSGGL: 1 m onder wateroppervlak

tabel 1b resultaten koperanalyses na filtratie ($\mu\text{g/l}$)

U meetpunt	Sampled date	BODM	HALVWTKL	WATSGL
WISSKKE	04-02-2014			<1
ZIERZDVL	04-02-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	05-03-2014			<1
ZIERZDVL	05-03-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	07-01-2014			<1
ZIERZDVL	07-01-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	15-10-2014			<1
ZIERZDVL	15-10-2014	<1	1.00	1.02
WISSKKE	20-08-2014			2.21
ZIERZDVL	20-08-2014	2.47	2.05	2.31
WISSKKE	23-07-2014			<1
ZIERZDVL	23-07-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	25-06-2014			<1
ZIERZDVL	25-06-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	27-05-2014			<1
ZIERZDVL	27-05-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	30-04-2014			<1
ZIERZDVL	30-04-2014	<1	<1	<1
WISSKKE	31-03-2014			<1
ZIERZDVL	31-03-2014	<1	<1	<1

ZIERZDVL: munitiestort; WISSKKE: referentie Wissenkerke, BODM net boven de stort; HALVWTKL; halverwege waterkolom; WATSGL: 1 m onder wateroppervlak

Conclusies t.a.v. koper (Cu):

- Nauwelijks verschil tussen de gemeten concentraties koper net boven de munitiestort en de waterkolom daarboven.
- In augustus om onduidelijke redenen iets hogere concentraties.
- Concentraties bij Wissenkerke op 1 m diepte zijn vaak wat hoger dan boven de stortlocatie op 1 meter diepte.
- Gemeten concentraties liggen beneden de norm in zout water (jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm $1,1 \mu\text{g/l}$, na filtratie). Er mag daarnaast gecorrigeerd worden voor de achtergrondconcentratie ($0,7 \mu\text{g/l}$). Dat betekent dat de gemeten concentraties in tabel 1b verminderd mogen worden met de achtergrondconcentratie alvorens te toetsen.

2.2 Lood

tabel 2a resultaten lood analyses totaal ($\mu\text{g/l}$)

U meetpunt	Sampled date	BODM	HALVWTKL	WATSGE
WISSKKE	04-02-2014			0.703
ZIERZDVL	04-02-2014	0.862	0.540	0.483
WISSKKE	05-03-2014			0.357
ZIERZDVL	05-03-2014	0.620	0.453	0.347
WISSKKE	07-01-2014			1.99
ZIERZDVL	07-01-2014	0.988	0.777	0.840
WISSKKE	15-10-2014			0.318
ZIERZDVL	15-10-2014	0.277	0.261	0.281
WISSKKE	20-08-2014			0.261
ZIERZDVL	20-08-2014	0.232	0.286	0.124
WISSKKE	23-07-2014			0.503
ZIERZDVL	23-07-2014	0.526	0.461	0.360
WISSKKE	25-06-2014			0.120
ZIERZDVL	25-06-2014	0.299	0.191	0.177
WISSKKE	27-05-2014			0.392
ZIERZDVL	27-05-2014	0.254	0.309	0.146
WISSKKE	30-04-2014			0.347
ZIERZDVL	30-04-2014	0.316	0.377	0.184
WISSKKE	31-03-2014			0.282
ZIERZDVL	31-03-2014	0.459	0.337	0.325

ZIERZDVL: munitiestort; WISSKKE: referentie Wissenkerke

BODM net boven de stort; HALVWTKL; halvverwege waterkolom; WATSGE: 1 m onder wateroppervlak

tabel 2b resultaten lood analyses na filtratie($\mu\text{g/l}$)

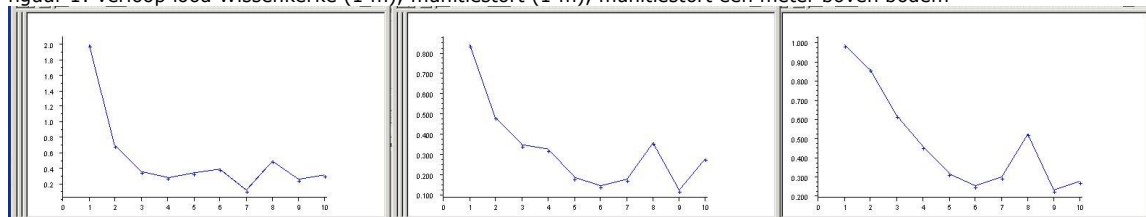
U meetpunt	Sampled date	BODM	HALVWTKL	WATSG
WISSKKE	04-02-2014			<0.05
ZIERZDVL	04-02-2014	<0.05	<0.05	<0.05
WISSKKE	05-03-2014			<0.05
ZIERZDVL	05-03-2014	<0.05	<0.05	<0.05
WISSKKE	07-01-2014			<0.05
ZIERZDVL	07-01-2014	<0.05	<0.05	0.0560
WISSKKE	15-10-2014			0.0503
ZIERZDVL	15-10-2014	<0.05	<0.05	0.0520
WISSKKE	20-08-2014			<0.05
ZIERZDVL	20-08-2014	<0.05	<0.05	<0.05
WISSKKE	23-07-2014			<0.05
ZIERZDVL	23-07-2014	<0.05	<0.05	<0.05
WISSKKE	25-06-2014			<0.05
ZIERZDVL	25-06-2014	<0.05	<0.05	<0.05
WISSKKE	27-05-2014			0.0578
ZIERZDVL	27-05-2014	<0.05	0.0522	<0.05
WISSKKE	30-04-2014			<0.05
ZIERZDVL	30-04-2014	<0.05	<0.05	<0.05
WISSKKE	31-03-2014			<0.05
ZIERZDVL	31-03-2014	<0.05	<0.05	<0.05

ZIERZDVL: munitiestort; WISSKKE: referentie Wissenkerke

BODM net boven de stort; HALVWTKL; halverwege waterkolom; WATSG: 1 m onder wateroppervlak

In onderstaande figuur zijn de analyseresultaten van de totaal-lood analyses samengevat (opgelost en deeltjes gebonden samen). Van links naar rechts Wissenkerke op 1 m diepte, munitiestort op 1 m diepte en een meter boven munitiestort. Opvallend is dat de lijnen een vrij vergelijkbaar verloop laten zien. Met andere woorden. Wissenkerke en de metingen boven de munitiestort lijken qua metingen sterk op elkaar.

figuur 1: verloop lood Wissenkerke (1 m), munitiestort (1 m), munitiestort een meter boven bodem



Conclusies die mogen worden getrokken t.a.v. lood (Pb):

- De concentratie totaal lood net boven de munitiestort is regelmatig wat hoger dan een meter beneden het wateroppervlak.
- Het merendeel van het lood is aanwezig in de fractie > dan $0,45 \mu\text{m}$. Het lood is in niet opgeloste vorm aanwezig.

- Enkele keren is de totale concentratie lood net boven de stort wat hoger dan op de referentielocatie. Dat geldt echter niet wanneer de concentraties op een meter diepte met elkaar worden vergeleken.
- De trendlijnen van de analyses boven de munitiestort lijken sterk op die bij Wissenkerke. Verschillen in gehalte kunnen komen door verschillen in zwevend stof op de verschillende diepte en daardoor andere gehalten. Boven de bodem van de stort kan onder invloed van stroming het zwevend stof gehalte hoger zijn. Maar dat hoeft niet door beïnvloeding door de stort zelf te komen. In Wissenkerke is immers het zelfde beeld zichtbaar.
- Gemeten concentraties lood na filtratie liggen beneden de geldende norm in zout water (1,3 µg/l opgelost; achtergrond 0,02 µg/l). Dat betekent dat de gemeten concentraties in tabel 2b verminderd mogen worden met de achtergrondconcentratie alvorens te toetsen aan de norm.

2.3 IJzer

tabel 3a resultaten ijzeranalyses totaal (mg/l)

U meetpunt	Sampled date	BODM	HALVWTKL	WATSGL
WISSKKE	04-02-2014			0.423
ZIERZDVL	04-02-2014	0.543	0.334	0.300
WISSKKE	05-03-2014			0.222
ZIERZDVL	05-03-2014	0.373	0.283	0.200
WISSKKE	07-01-2014			1.25
ZIERZDVL	07-01-2014	0.638	0.497	0.527
WISSKKE	15-10-2014			0.179
ZIERZDVL	15-10-2014	0.153	0.155	0.152
WISSKKE	20-08-2014			0.143
ZIERZDVL	20-08-2014	0.117	0.0870	0.0540
WISSKKE	23-07-2014			0.301
ZIERZDVL	23-07-2014	0.295	0.279	0.201
WISSKKE	25-06-2014			0.0460
ZIERZDVL	25-06-2014	0.117	0.100	0.0920
WISSKKE	27-05-2014			0.209
ZIERZDVL	27-05-2014	0.150	0.176	0.0740
WISSKKE	30-04-2014			0.206
ZIERZDVL	30-04-2014	0.196	0.214	0.100
WISSKKE	31-03-2014			0.150
ZIERZDVL	31-03-2014	0.259	0.182	0.187

ZIERZDVL: munitiestort; WISSKKE: referentie Wissenkerke

BODM net boven de stort; HALVWTKL; halverwege waterkolom; WATSGL: 1 m onder wateroppervlak

tabel 3b resultaten ijzeranalyses na filtratie (mg/l)

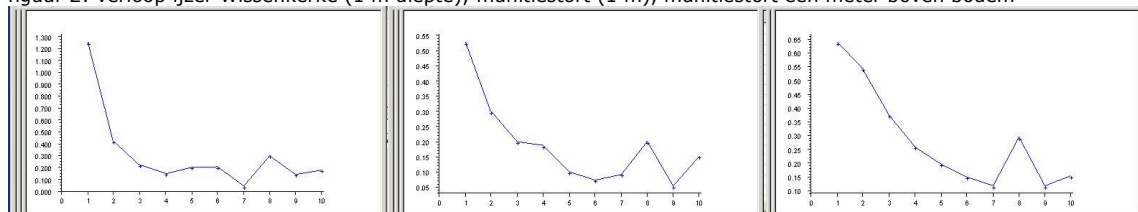
U meetpunt	Sampled date	BODM	HALVWTKL	WATSGL
WISSKKE	04-02-2014			0.00100
ZIERZDVL	04-02-2014	0.00100	0.00100	0.00100
WISSKKE	05-03-2014			<0.001
ZIERZDVL	05-03-2014	<0.001	<0.001	<0.001
WISSKKE	07-01-2014			<0.001
ZIERZDVL	07-01-2014	0.00100	0.00100	0.00400
WISSKKE	15-10-2014			0.00200
ZIERZDVL	15-10-2014	0.00100	0.00200	0.00100
WISSKKE	20-08-2014			0.00200
ZIERZDVL	20-08-2014	0.00200	0.00200	0.0190
WISSKKE	23-07-2014			0.00100
ZIERZDVL	23-07-2014	0.00200	0.00100	0.00100
WISSKKE	25-06-2014			0.00100
ZIERZDVL	25-06-2014	0.00100	0.00100	0.00100
WISSKKE	27-05-2014			0.00100
ZIERZDVL	27-05-2014	0.00100	0.00100	0.00100
WISSKKE	30-04-2014			0.00100
ZIERZDVL	30-04-2014	0.00100	0.00100	0.00100
WISSKKE	31-03-2014			0.00100
ZIERZDVL	31-03-2014	0.00100	0.00100	0.00100

ZIERZDVL: munitiestort; WISSKKE: referentie Wissenkerke

BODM net boven de stort; HALVWTKL; halverwege waterkolom; WATSGL: 1 m onder wateroppervlak

In onderstaande figuur zijn de analyseresultaten van de totaal-ijzer analyses samengevat (opgelost en deeltjes gebonden samen). Van links naar rechts Wissenkerke op 1 m diepte, munitiestort op 1 m diepte en een meter boven munitiestort. Opvallend is dat de lijnen een vrij vergelijkbaar verloop laten zien. Met andere woorden. Wissenkerke en de metingen boven de munitiestort lijken qua metingen sterk op elkaar.

figuur 2: verloop ijzer Wissenkerke (1 m diepte), munitiestort (1 m), munitiestort een meter boven bodem



Conclusies t.a.v. ijzer (Fe):

- De concentratie totaal ijzer ligt net boven de stort wat hoger dan een meter beneden het wateroppervlak.
- Op de referentielocatie Wissenkerke op 1 m diepte zijn de totaal ijzer gehalten vaak wat hoger dan boven de stort op 1 m. diepte.
- Het merendeel van het ijzer is niet opgelost. Zit in de fractie > 0,45 μm

- De trendlijnen van de analyses boven de munitiestort lijken sterk op die bij Wissenkerke. Verschillen in gehalte kunnen komen door verschillen in zwevend stof op de verschillende diepte en daardoor andere gehalten. Boven de bodem van de stort kan onder invloed van stroming het zwevend stof gehalte hoger zijn. Maar dat hoeft niet door beïnvloeding door de stort zelf te komen. In Wissenkerke is immers het zelfde beeld zichtbaar.
- Er zijn geen normen voor ijzer in zout oppervlaktewater. Daardoor kan er niet worden getoetst op overschrijding.

2.4 Zink

tabel 4a resultaten zinkanalyses totaal ($\mu\text{g/l}$)

U meetpunt	Sampled date	BODM	HALVWTKL	WATSGL
WISSKKE	04-02-2014			2.83
ZIERZDVL	04-02-2014	4.33	2.84	2.75
WISSKKE	05-03-2014			2.68
ZIERZDVL	05-03-2014	3.46	3.40	3.10
WISSKKE	07-01-2014			7.39
ZIERZDVL	07-01-2014	4.59	3.90	4.82
WISSKKE	15-10-2014			3.87
ZIERZDVL	15-10-2014	2.44	1.68	5.88
WISSKKE	20-08-2014			16.5
ZIERZDVL	20-08-2014	4.52	10.6	4.56
WISSKKE	23-07-2014			5.30
ZIERZDVL	23-07-2014	6.80	5.54	4.44
WISSKKE	25-06-2014			4.05
ZIERZDVL	25-06-2014	4.71	4.97	3.45
WISSKKE	27-05-2014			4.80
ZIERZDVL	27-05-2014	3.93	4.13	5.14
WISSKKE	30-04-2014			5.05
ZIERZDVL	30-04-2014	5.13	6.52	6.41
WISSKKE	31-03-2014			5.67
ZIERZDVL	31-03-2014	4.90	5.85	12.5

ZIERZDVL: munitiestort; WISSKKE: referentie Wissenkerke

BODM net boven de stort; HALVWTKL; halverwege waterkolom; WATSGL: 1 m onder wateroppervlak

tabel 4b resultaten zinkanalyses na filtratie ($\mu\text{g/l}$)

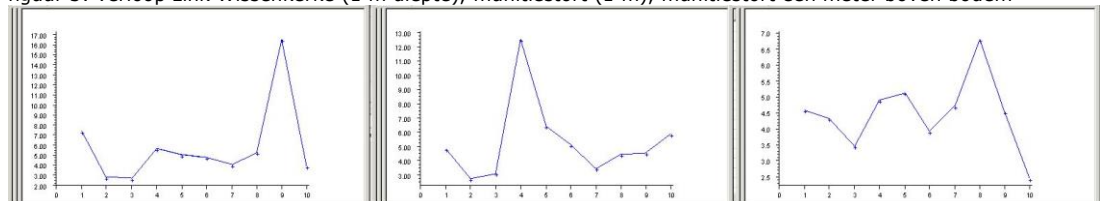
U meetpunt	Sampled date	BODM	HALVWTKL	WATSGL
WISSKKE	04-02-2014			1.15
ZIERZDVL	04-02-2014	1.49	1.44	1.78
WISSKKE	05-03-2014			1.89
ZIERZDVL	05-03-2014	2.00	2.08	2.23
WISSKKE	07-01-2014			1.21
ZIERZDVL	07-01-2014	1.18	1.31	1.73
WISSKKE	15-10-2014			0.837
ZIERZDVL	15-10-2014	0.768	0.679	0.827
WISSKKE	20-08-2014			0.986
ZIERZDVL	20-08-2014	0.872	1.22	1.32
WISSKKE	23-07-2014			0.786
ZIERZDVL	23-07-2014	0.909	0.816	0.931
WISSKKE	25-06-2014			<0.5
ZIERZDVL	25-06-2014	0.832	0.579	0.614
WISSKKE	27-05-2014			1.16
ZIERZDVL	27-05-2014	0.717	0.945	0.905
WISSKKE	30-04-2014			<0.5
ZIERZDVL	30-04-2014	<0.5	0.540	0.622
WISSKKE	31-03-2014			0.931
ZIERZDVL	31-03-2014	1.34	1.44	1.75

ZIERZDVL: munitiestort; WISSKKE: referentie Wissenkerke

BODM net boven de stort; HALVWTKL; halverwege waterkolom; WATSGL: 1 m onder wateroppervlak

In onderstaande figuur zijn de analyseresultaten van de totaal-zink analyses samengevat (opgelost en deeltjes gebonden samen). Van links naar rechts Wissenkerke op 1 m diepte, munitiestort op 1 m diepte en een meter boven munitiestort. Opvallend is dat de lijnen een sterk verschillend verloop laten zien.

figuur 3: verloop zink Wissenkerke (1 m diepte), munitiestort (1 m), munitiestort een meter boven bodem



Dit in tegenstelling tot het verloop van bij lood (zie par. 2.2) en ijzer (zie par. 2.3). Verschil tussen met deze stoffen is dat zink voor een groter deel opgelost is (vergelijk tabel 4a en 4b). Bij lood en ijzer komt het vergelijkbare verloop vermoedelijk door verschillen in zwevend stof op deze locaties. Bij zink is dat minder duidelijk.

Conclusies t.a.v. zink (Zn):

- T.a.v. de totaal gehalten van zink is er een wat wisselend beeld. Soms zijn de gehalten net boven de stort wat hoger dan boven in de waterkolom. Omgekeerd komt echter ook voor.
- Er is sprake van een wat wisselend beeld van de hoogte van de metaalconcentraties op de referentielocatie Wissenkerke en boven de munitiestort. Soms vergelijkbaar, soms er iets boven en soms er onder.
- Gemeten concentraties na filtratie boven de stort liggen allen beneden de norm in zout water (3 µg/l opgelost). Er mag worden gecorrigeerd voor de achtergrond concentratie 0,4 µg/l). Dat betekent dat de gemeten concentraties in tabel 4b verminderd mogen worden met de achtergrondconcentratie alvorens te toetsen aan de norm.

2.5 Witte fosfor

Deze stof kan bij blootstelling aan de buitenlucht tot ontbranding komen en komt voor in fosforgranaten. De stof wordt meegeanalyseerd bij de bepaling van fosfaat. Er kan geen onderscheid worden gemaakt of het fosfaat is of witte fosfor.

tabel 5a resultaten totaal P (mg/l)

U meetpunt	Sampled date	BODM	HALVWTKL	WATSG
WISSKKE	04-02-2014			0.0547
ZIERZDVL	04-02-2014	0.0635	0.0580	0.0534
WISSKKE	05-03-2014			0.0476
ZIERZDVL	05-03-2014	0.0489	0.0465	0.0437
WISSKKE	07-01-2014			0.0820
ZIERZDVL	07-01-2014	0.0708	0.0615	0.0583
WISSKKE	09-12-2014			0.0727
ZIERZDVL	09-12-2014	0.0746	0.0727	0.0724
WISSKKE	13-11-2014			0.0587
ZIERZDVL	13-11-2014	0.0675	0.0656	0.0672
WISSKKE	15-10-2014			0.0538
ZIERZDVL	15-10-2014	0.0611	0.0601	0.0650
WISSKKE	16-09-2014			0.0503
ZIERZDVL	16-09-2014	0.0661	0.0621	0.0637
WISSKKE	20-08-2014			0.0434
ZIERZDVL	20-08-2014	0.0545	0.0486	0.0511
WISSKKE	23-07-2014			0.0583
ZIERZDVL	23-07-2014	0.0663	0.0674	0.0638
WISSKKE	25-06-2014			0.0406
ZIERZDVL	25-06-2014	0.0460	0.0488	0.0428
WISSKKE	27-05-2014			0.0340
ZIERZDVL	27-05-2014	0.0352	0.0307	0.0238
WISSKKE	30-04-2014			0.0261
ZIERZDVL	30-04-2014	0.0275	0.0365	0.0231
WISSKKE	31-03-2014			0.0241
ZIERZDVL	31-03-2014	0.0324	0.0314	0.0307

ZIERZDVL: munitiestort; WISSKKE: referentie Wissenkerke

BODM net boven de stort; HALVWTKL; halverwege waterkolom; WATSG: 1 m onder wateroppervlak

tabel 5b resultaten opgelost P (mg/l)

U meetpunt	Sampled date	BODM	HALVWTKL	WATSGE
WISSKKE	04-02-2014			0.0409
ZIERZDVL	04-02-2014	0.0421	0.0434	0.0421
WISSKKE	05-03-2014			0.0337
ZIERZDVL	05-03-2014	0.0353	0.0365	0.0355
WISSKKE	07-01-2014			0.0380
ZIERZDVL	07-01-2014	0.0439	0.0421	0.0410
WISSKKE	09-12-2014			0.0559
ZIERZDVL	09-12-2014	0.0633	0.0638	0.0640
WISSKKE	13-11-2014			0.0517
ZIERZDVL	13-11-2014	0.0556	0.0566	0.0565
WISSKKE	15-10-2014			0.0462
ZIERZDVL	15-10-2014	0.0527	0.0527	0.0566
WISSKKE	16-09-2014			0.0419
ZIERZDVL	16-09-2014	0.0560	0.0560	0.0584
WISSKKE	20-08-2014			0.0344
ZIERZDVL	20-08-2014	0.0442	0.0411	0.0427
WISSKKE	23-07-2014			0.0396
ZIERZDVL	23-07-2014	0.0482	0.0497	0.0509
WISSKKE	25-06-2014			0.0323
ZIERZDVL	25-06-2014	0.0355	0.0368	0.0327
WISSKKE	27-05-2014			0.0200
ZIERZDVL	27-05-2014	0.0254	0.0245	0.0177
WISSKKE	30-04-2014			0.0111
ZIERZDVL	30-04-2014	0.0124	0.0130	0.0117
WISSKKE	31-03-2014			0.0150
ZIERZDVL	31-03-2014	0.0197	0.0214	0.0213

ZIERZDVL: munitiestort; WISSKKE: referentie Wissenkerke

BODM net boven de stort; HALVWTKL; halverwege waterkolom; WATSGE: 1 m onder wateroppervlak

Conclusies t.a.v. fosfaat:

- T.a.v. de concentratie van totaal fosfaat-P zijn de concentraties boven de bodem meestal ietsje hoger dan in de waterkolom daar boven. Een relatie met witte fosfor is echter niet te leggen. Het kan ook fosfaat zijn dat van nature aanwezig is.
- De concentratie fosfaat op de referentielocatie Wissenkerke en op de stortlocatie verschillen soms in geringe mate. Soms zijn ze in Wissenkerke hoger dan op de stortlocatie, maar omgekeerd komt ook voor.
- Vergelijking van tabel 5a (ongefiltreerd) en 5b (gefiltreerd over 0,45 µm) laat zien dat het merendeel van de fosfaat in opgeloste vorm aanwezig is.
- Er zijn geen normen voor fosfaat-P in de Oosterschelde. De reden is dat totaal-N meestal bepalend is voor eutrofiëring in zeewater en niet fosfaat.

3 Resultaten organische analyses

Voor het project van het munitiedepot bij Zierikzee, zijn op het organisch laboratorium van Rijkswaterstaat 28 monsters onderzocht op polaire en matig polaire organische verbindingen. Op de locatie van het munitiedepot is op drie dieptes bemonsterd. Daarnaast is een referentiepunt bij Wissenkerke bemonsterd. Hierbij is gekeken naar de aanwezigheid van verbindingen en is gekeken naar verschillen tussen de bemonsteringspunten.

Alle monsters zijn geëxtraheerd met vaste fase extractie (SPE) en vervolgens geanalyseerd op matig polaire verbindingen met gaschromatografie en massaselectieve detectie (GCMS). De meer polaire verbindingen zijn geanalyseerd met vloeistofchromatografie en massaselectieve detectie (LC-Orbitrap MS). Met de Orbitrap is het mogelijk om in een vloeistofstroom accurate massa's te meten met een precisie van 5 ppm.

De data van de GCMS is onderzocht met referentiespectra uit massaspectrale bibliotheken. Voor de LCMS data is een statistisch programma gebruikt om verschillen te herkennen tussen de bemonsteringspunten. Voor de GCMS analyse is als extra een referentiestandaard met explosieven en explosief gerelateerde stoffen besteld. Dit is gebruikt om gericht naar doelstoffen te zoeken en om de extractie efficiëntie voor deze stoffen te bepalen.

3.1.1 Binnengekomen monsters

In 2014 zijn in totaal 28 monsters ontvangen. De monsters zijn bij binnenkomst koel bewaard en binnen 7 dagen geëxtraheerd.

tabel 6 binnengekomen monsters

monsternr	Locatie	Bem. hoogte	datum
2014000259	ZIERZDVL	-100	07-01-2014
2014000260	ZIERZDVL	100	07-01-2014
2014000261	ZIERZDVL	0	07-01-2014
2014000262	WISSKKE	-100	07-01-2014
2014002720	ZIERZDVL	-100	05-03-2014
2014002721	ZIERZDVL	100	05-03-2014
2014002722	ZIERZDVL	0	05-03-2014
2014002723	WISSKKE	-100	05-03-2014
2014004340	ZIERZDVL	-100	30-04-2014
2014004341	ZIERZDVL	100	30-04-2014
2014004342	ZIERZDVL	0	30-04-2014
2014004343	WISSKKE	-100	30-04-2014
2014006021	ZIERZDVL	-100	25-06-2014
2014006022	ZIERZDVL	100	25-06-2014
2014006023	ZIERZDVL	0	25-06-2014
2014006024	WISSKKE	-100	25-06-2014
2014009123	ZIERZDVL	-100	20-08-2014
2014009124	ZIERZDVL	100	20-08-2014
2014009125	ZIERZDVL	0	20-08-2014
2014009126	WISSKKE	-100	20-08-2014



2014010269	ZIERZDVL	-100	15-10-2014
2014010270	ZIERZDVL	100	15-10-2014
2014010271	ZIERZDVL	0	15-10-2014
2014010272	WISSKKE	-100	15-10-2014
2014011787	ZIERZDVL	-100	09-12-2014
2014011788	ZIERZDVL	100	09-12-2014
2014011789	ZIERZDVL	0	09-12-2014
2014011790	WISSKKE	-100	09-12-2014

3.1.2

Extractie

Voor de GC-MS analyse is een vaste fase extractie gebruikt met styreen divinylbenzeen fase en elutie met dichloormethaan en voor de LC-MS analyse een identieke extractie maar dan methanol als elutiemiddel. De stoffen die niet met de betreffende extracties geëxtraheerd kunnen worden, zijn dus uitgesloten van de screening. Voor beide extracties is een procedureblanco (leidingwater) geëxtraheerd en een additie van polaire bestrijdingsmiddelen aan een influent om de extractie te borgen. Tevens is met de GC-MS methode een additie gedaan aan de locatie Zierikzee van een standaard met explosief gerelateerde stoffen (zie paragraaf 3.2.3).

3.1.3

GCMS analyse screening met Amdis.

Analyse van het extract wordt uitgevoerd met PTV injectie (10- μ L) gevolgd door gaschromatografische scheiding met massaspectrometrische detectie in de full scan mode. Als analytische kolom is een DB1-MS kolom gebruikt van 60m x 0.25mm x 0.25 μ m. Hierna worden de chromatogrammen gescreend m.b.v. AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution & Identification System). De retentieindex wordt bepaald aan de hand van een alkanenstandaard. Dit geeft een lineaire curve waarmee de retentieindex van modellen in de monsters bepaald wordt.

De gevonden modellen worden doorzocht in de eigen bibliotheek met spectra en retentieindex. Alle gevonden componenten worden gerapporteerd. Na het doorzoeken in de eigen bibliotheek blijven altijd wel modellen over die niet toegekend zijn. Deze kunnen naderhand nog worden doorzocht met de NIST bibliotheek. Voordeel hiervan is dat de NIST bibliotheek veel meer spectra bevat, maar geen retentieindex gegevens. De betrouwbaarheid van deze zoekacties is dus lager omdat je alleen op massaspectra identificeert. De minimale matchfactor voor de zoekactie met de NIST is op 80 ingesteld.

De resultaten worden verzameld in een Excel spreadsheet en gecontroleerd op juistheid en relevantie. Dit laatste wordt gedaan door alle componenten die ook in de procedureblanco voorkomen te verwijderen. Van de overige componenten is het massaspectrum gecontroleerd met de NIST bibliotheek.

Voor de schatting van de concentratie is gebruik gemaakt van de respons van atrazine-d5 in een werkstandaard. Hierbij is geen rekening gehouden met een responsfactor gerelateerd aan atrazine-d5. Dit betekent dat de concentratie meer dan een factor 10 kan afwijken en dus puur kwalitatief bedoeld is.

3.1.4

LC-MS screening

De extracten worden geïnjecteerd op een C18 Reversed Phase analytische kolom (Waters Xbridge 100x2.1mmx3.5 μ m) en met een methanol gradiënt geëluëerd naar de massaspectrometer. De massaspectrometer is ingesteld op fullscan analyse van m/z 50 tot 1000.

De datafiles zijn onderzocht met een statistisch pakket. Dit pakket is SIEVE 2.2 en is bedoeld voor metabolisme studies. Deze kan helpen bij het zoeken naar componenten die een statistisch verband vertonen tussen bemonsteringspunten. Componenten die niet aanwezig zijn op het controlepunt Wissenkerke maar wel aanwezig zijn bij het munitiedepot kunnen zo gevonden worden maar ook als componenten zowel voorkomen bij Wissenkerke als Zierikzee maar veel lager in concentratie. Ook concentratieverschillen tussen de verschillende bemonsteringshoogtes kunnen zo worden aangetoond.

De lijst met massa's die hieruit komt, moet gecontroleerd worden. De eerste controle is de piekvorm omdat ook Sieve een basislijnruis als signaal ziet. Vervolgens worden isotoopmassa's en massa's die bij een zelfde component horen verzameld. Hiermee worden dubbele resultaten voorkomen.

3.2 Resultaten

3.2.1 GCMS analyse screening Amdis.

In geen van de aangeboden monsters zijn explosieve stoffen aangetroffen.

De addities van bestrijdingsmiddelen en explosieven aan de locatie Zierikzee worden goed teruggevonden. Dit houdt in dat de extracties en dataverwerking goed uitgevoerd zijn. In tabel 7 staan de resultaten voor de terugvinding van de explosievenstandaard. De overige explosieve stoffen (tabel 8) zijn niet teruggevonden met de gebruikte screening. Dit is handmatig gecontroleerd en sommige stoffen zijn wel terug te vinden met een lagere matchfactor omdat door de achtergrond van de matrix spectra onzuiver worden en dus minder specifiek. Hier is geen rekening mee gehouden tijdens de screening van de monsters.

tabel 7 resultaten terugvinding additie explosieven standaard na screening met Amdis

CompoundName	CASNumber	terugvinding (%)
Benzene, 2-methyl-1,3,5-trinitro-	118-96-7	90
benzene, 1-methyl-2,4-dinitro-	121-14-2	93
benzene, 2-methyl-1,3-dinitro-	606-20-2	92
benzene, 1-methyl-2-nitro-	88-72-2	47
toluene, m-nitro-	99-08-1	60
1,3,5-trinitrobenzene	99-35-4	77
benzene, 1,3-dinitro-	99-65-0	91
toluene, p-nitro-	99-99-0	86

3.2.2 LCMS screening met Sieve

Ook met Sieve zijn geen bijzonderheden aangetoond. Er zijn geen componenten aangetoond die alleen in Zierikzee of in Wissenkerke voorkomen. Ook zijn er geen componenten die significant verschillen tussen de bemonsteringspunten.

3.2.3 Overzicht explosieven standaard

tabel 8: overzicht samenstelling standaard.

	compound	CAS
DIN 38407-21-A	Picric acid	88-89-1
	HMX	2691-41-0
	RDX	121-82-4
	Tetryl	479-45-8
	EGDN	628-96-6
	DEGDN	693-21-0
	Nitroglycerin	55-63-0
	TNT	118-96-7
	2-Nitrotoluene	88-72-2
	PETN	78-11-5
	4-Nitrotoluene	99-99-0
	3-Nitrotoluene	99-08-1
DIN 38407-21-B	1,3,5-Trinitrobenzene	99-35-4
	1,3-Dinitrobenzene	99-65-0
	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	19406-51-0
	2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamine	131-73-7
	2-Amino-4,6-dinitrotoluene	35572-78-2
	2,6-Dinitrotoluene	606-20-2
	2,4-Dinitrotoluene	121-14-2
	Diphenylamine	122-39-4

A.1 Meetplan

Aanpak monitoring Munitiestortplaats Oosterschelde bij Zierikzee.

Opgesteld door: Rob Berbee, Dirk Simon Beerda (RWS WVL) en Gerard Stroomberg (RWS CIV)

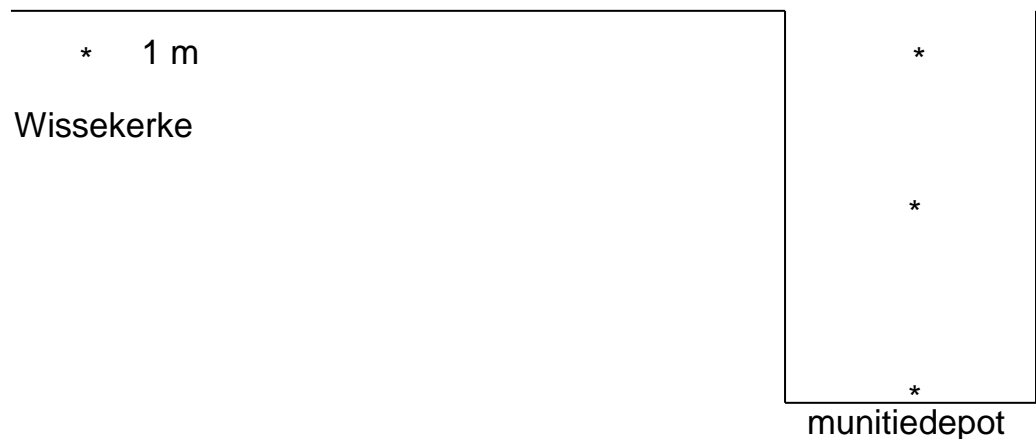
Datum: 6 december 2013

Na overleg met het laboratorium is er voor gekozen om de monitoring op de volgende wijze invulling te geven. Aanleiding hiervoor was de evaluatie die RWS in mei 2013 heeft gedaan en n.a.v. de TV rapportages en Tweede Kamer vragen in het najaar van 2013.

De bemonsteringen voor dit project starten in januari 2014 en lopen in principe door tot het einde van 2014.

Het betreft een diepe put. De munitie ligt op de bodem (30- 55 m diep). Het idee is nu om in de put op drie dieptes te bemonsteren. Daarnaast wordt een referentiepunt gebruikt dat niet wordt beïnvloed door de munitiestort (Wissekerke). Er is ook overwogen om een punt oostelijk van Zierikzee te nemen. Het nadeel is dat er dan meer sprake is van zoete invloed.

De aanpak is vereenvoudigd geschetst in onderstaande figuur. In het munitiedepot wordt bemonsterd op 3 dieptes: 1 meter boven de bodem, 1 meter onder het zeeoppervlak bij eb en halverwege. Indien mogelijk moet de zuurstof concentratie worden bepaald. In het referentiepunt Wissekerke wordt op 1 meter diepte ook een bemonstering uitgevoerd.



De watermonsters worden geanalyseerd op zware metalen (voor en na filtratie), totaal P (i.v.m. witte fosfor) en organische microverontreinigingen (i.v.m. de nitroverbindingen).

De analyse op organische microverontreinigingen worden uitgevoerd met behulp van een GC/MS en LC/MS screening techniek. Daarna wordt geëvalueerd of de methode effectief is.

Het is de bedoeling dat de zware metalen en analyse op totaal P maandelijks plaats vindt.

De screening op organische micro's vindt in principe tweemaandelijks plaats. Na de eerste bemonstering van de organische microverontreinigingen worden de

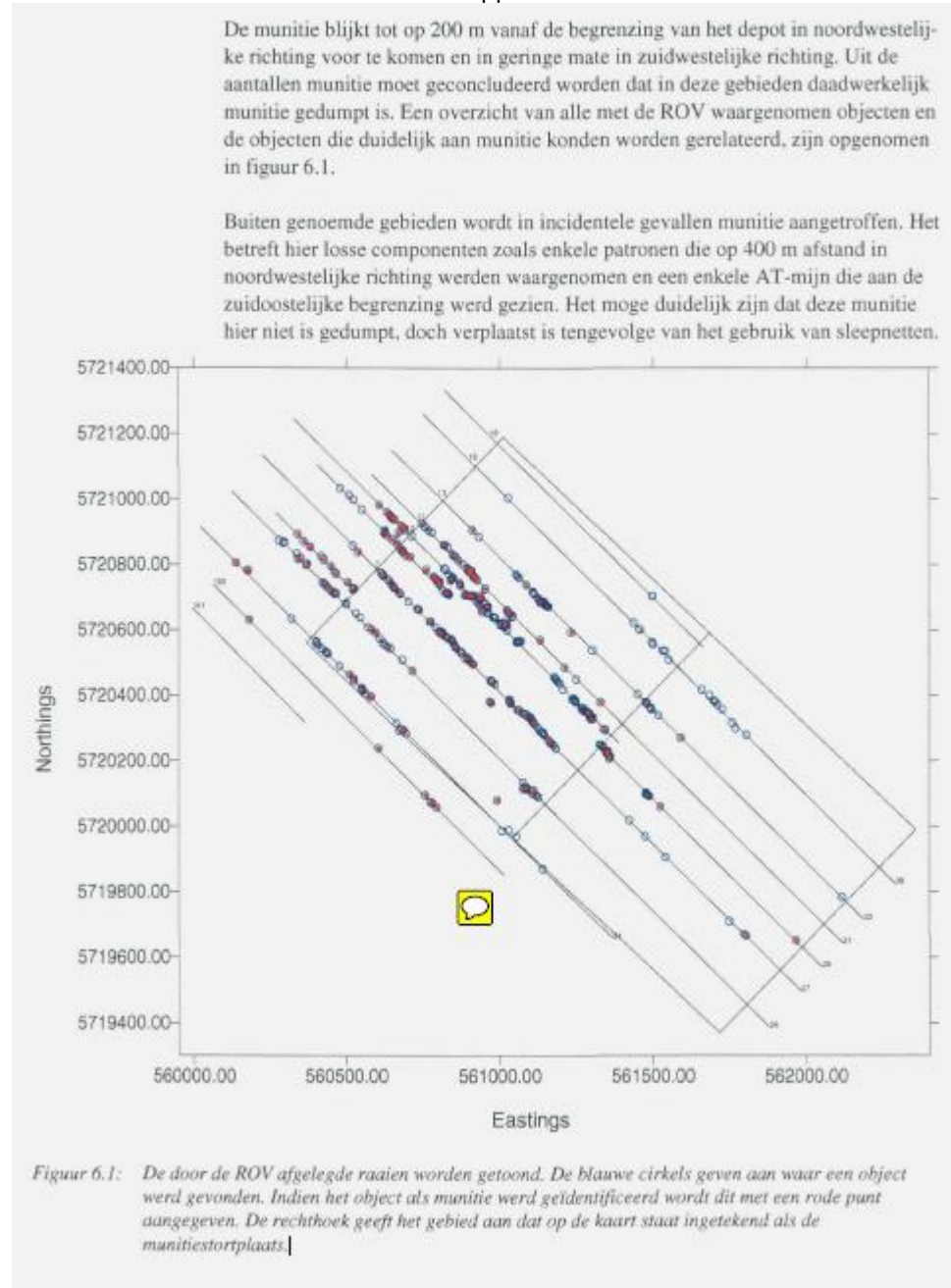
resultaten geëvalueerd door WVL (D.S. Beerda en R.P.M. Berbee) en CIV (G. Stroomberg). Daarna worden keuzen gemaakt voor de vervolganalyses van deze stoffen (analyse middels screening of een gerichte doelstofanalyse naar specifieke stoffen). Doelstoffenanalyse geeft een nauwkeurige analyseresultaat. Screening geeft een meer kwalitatief beeld over aangetroffen stoffen.

De precieze locatie waar bemonsterd dient te worden is af te leiden uit de informatie in bijlage 1. Geschikt is de locatie 5720700.00 (N) 561000.00 (O). Middels sonar moet op dit punt de diepte worden bepaald. Onderste punt op 1 meter boven de bodem, middelste punt "halverwege". Bovenste punt 1 m diep. D.m.v. de pompmethode dient op elke diepte 5 liter monster te worden genomen (1 l. zware metalen totaal ICP MS analyse/na destructie, 1 l. zware metalen ICP/MS na filtratie 0,45 µm, 1 l. P totaal, 1 l. t.b.v. GC/MS screening, 1 l. t.b.v. LC/MS analyse). Fleystypes + bemonsteringsinfo worden intern CIV geregeld.

De resultaten zullen aan de Tweede Kamer door WVL worden gerapporteerd. Resultaten worden voorafgaand daaraan kortgesloten met RWS ZD.

Bijlage 1

Deze informatie is ontleend aan TNO rapport 1999-A59



Bijlage 2

De onderstaande informatie is ontleend aan TNO rapport PML 2000 A68.

Tabel 6: *Algemene samenstelling*

Component	Gewicht / 1000 kg munitie	Totaal gewicht in stortplaats kg
IJzer (Staal)	532	16.000.000
Lood	84	2.520.000
Koper	41	1228500
Zink	22	661500
Aluminium	25	7.500.000
Nitrocellulose	136	4.080.000
Difenylamine	1,6	48.000
Dinitrotolueen	15,7	471.000
Dibutylftalaat	4,7	141.000
Tri nitrotolueen	99	2.970.000
RDX	5,5	165.000
Tetryl	3,3	99.000
PETN	2,2	66.000
Hexachloor ethaan	9,8	294.000
Zinkoxide	9,8	294.000
Bariumnitraat	1,4	42.000
Strontiumnitraat	0,84	25.200
Witte fosfor	1,0	30.000

Uit TNT kunnen door omzettingen 2- en 4-aminodinitrotolueen ontstaan. Toevoeging Rob Berbee uit persoonlijke ervaring. O.i.v. licht is het mogelijk dat nitrogroepen in bijv. TNT worden vervangen door een OH groep (vorming nitrofenolen).