



Waterkwaliteit munitiedepot Gat van Zierikzee, Oosterschelde (2019-2020)

Datum	28 april 2021
Status	DEFINITIEF

Colofon

Uitgegeven door	Rijkswaterstaat Water Verkeer en Leefomgeving
Auteur	C. Hogendoorn en R.P.M. Berbee
Informatie	Carmen Hogendoorn
Datum	28 april 2021
Versie	
Status	DEFINITIEF

Inhoud

	Samenvatting	4
1	Inleiding	6
2	Analysemethoden	8
2.1	Monsternamen door Rijkswaterstaat	8
2.2	Analyse van springstof en afbraakproducten	8
2.3	Analyse van metalen	8
2.4	Analyse door TNO	8
3	Springstof en afbraakproducten	9
4	Metalen	13
5	Evaluatie en vervolg	15
5.1	Voorzetting meetcampagne	15
5.2	Toevoegen referentielocaties	15
5.3	Rapportage meetgegevens 2021	16
6	Conclusies	17
7	Referenties	18
8	Bijlage 1: Concentratie afbraakproducten van springstof	19
9	Bijlage 2: KRW normen voor zout water	20
10	Bijlage 3: Metaalconcentraties	21

Samenvatting

In de Oosterschelde, nabij Zierikzee, ligt een munitiedepot met overtollige munitie uit de Tweede Wereldoorlog. Door corrosie van de metalen omhulsels van de munitie, komt springstof (met name TNT) bloot te liggen. Hierdoor komen springstof, afbraakproducten van springstof en zware metalen in het water. De conclusie van dit onderzoek is dat de ecologische waterkwaliteit en de volksgezondheid niet in het geding komen als gevolg van uit het munitiedepot vrijkomen van springstoffen, afbraakproducten van springstoffen en zware metalen - noch in de directe omgeving van het munitiedepot, noch in de Oosterschelde als geheel.

In 2019 en 2020 zijn er door Rijkswaterstaat (RWS) en TNO meetcampagnes uitgevoerd, waarbij water- en bodemonsters zijn geanalyseerd op concentraties springstof, afbraakproducten daarvan en zware metalen. Deze rapportage beschrijft het effect van de corroderende munitie op de waterkwaliteit. Er is gebruik gemaakt van meetgegevens die door TNO en Rijkswaterstaat zijn verkregen. Er is op meerdere momenten gemeten op verschillende dieptes in de waterkolom boven het munitiedepot, waarbij de concentratie springstof en afbraakproducten van springstof zijn geanalyseerd.

De hoogst gemeten concentratie TNT – gemeten op enkele decimeters boven de munitie – ligt een factor tien onder het indicatieve maximaal toelaatbaar risico (i-MTR). De i-MTR is afgeleid voor zoet water, maar een systematische zoutwatercorrectie op de i-MTR laat zien dat de gemeten concentraties TNT geen effect hebben op de waterkwaliteit. Ook voor de gemeten afbraakproducten van TNT liggen de concentraties ver onder het i-MTR. Het i-MTR is een conservatieve norm die rekening houdt met humaan toxicologische effecten en ecologisch toxische effecten. In het geval van TNT en zijn afbraakproducten is de ecologische route bepalend, en niet de humaan toxicologische route. Eventuele overschrijding van de i-MTR kan invloed hebben op de ecologische waterkwaliteit. Aangezien deze stoffen niet ophopen in schelpdieren en vis, is de kans op doorvergiftiging via de voedselketen nihil. Direct boven het munitiedepot vormen de vrijgekomen TNT (en afbraakproducten daarvan) geen risico voor de ecologische waterkwaliteit of gezondheid. Dit is in overeenstemming met eerder onderzoek.

De concentratie TNT is niet alleen direct boven het munitiedepot onderzocht, maar ook benedenstrooms bij het KRW-meetpunt Wissenkerke, ter hoogte van de Oosterscheldekering, op circa 10 km van het munitiedepot. Ook hier is een zeer lage concentratie TNT geconstateerd; deze ligt een factor 214 onder de i-MTR en vormt daarmee geen risico voor de ecologische waterkwaliteit en de volksgezondheid.

Het effect van de concentratie zware metalen op de waterkwaliteit op verschillende dieptes in de waterkolom direct boven het munitiedepot is volgens de systematiek van de Kaderrichtlijn Water (KRW) beoordeeld. Hierbij zijn jaargemiddelde concentraties en maximale concentraties bepaald. De concentraties zijn vergeleken met referentielocaties en de normen. De normen voor zware metalen worden niet overschreden en rondom het munitiedepot is geen lokale verhoging ten opzichte van referentielocaties. De vrijkomende zware metalen dragen nauwelijks bij aan lokale aantasting van de waterkwaliteit en hebben geen negatief effect op de waterkwaliteit in de rest van de Oosterschelde.

Gedurende het schrijven van dit rapport bleek dat TNT niet stabiel is in de monsters van RWS in de watermonsters en door biologische en/of chemische processen afbreekt. Dit leidt tot een onderschatting van de concentratie TNT. Naar verwachting is zo'n 50% van de TNT afgebroken tussen het moment van monsternamen en analyse. Echter, zelfs als tot 95% van de TNT zou zijn afgebroken blijft de concentratie onder de norm. Bij de watermonsters die door TNO zijn genomen speelt dit probleem niet. Vanaf 2021 worden watermonsters van RWS aangezuurd om de afbraak van TNT te voorkomen en een beter beeld te krijgen van de daadwerkelijke concentratie TNT rondom het munitiedepot en in de Oosterschelde.

Het blijft vooralsnog onduidelijk of de TNT bij Wissenkerke van het munitiedepot in Zierikzee afkomstig is, of van een munitiedepot elders langs de Noordzeekust. Stromingsmodellen voorspellen dat de concentratie TNT bij Wissenkerke zo ver verdund zou moeten zijn, dat daar geen TNT vanuit het munitiedepot gemeten zou kunnen worden. RWS zet de meetcampagne daarom in 2021 voort, en bemonstert extra referentielocaties bovenstrooms het munitiedepot, in de Noordzee en in de Westerschelde. Als alle watermonsters zijn geanalyseerd, zullen de meetgegevens worden geïnterpreteerd en beschikbaar gemaakt worden door RWS middels een kort aanvullend rapport.

1 Inleiding

Na de Tweede Wereldoorlog is op een aantal plaatsen overtollige munitie in het oppervlaktewater gestort. Eén van deze locaties ligt in de Oosterschelde, nabij Zierikzee. Naar schatting is hier 30.000 ton munitie gestort (van Ham, 2001). Zoals verwacht corroderen de metalen omhulsels van de munitie onder invloed van het zeewater. In 2020 is een uniforme corrosie van 0,01 – 0,03 mm/jaar vastgesteld (den Otter, 2021). Dit is vergelijkbaar met eerder onderzoek uit 2001, waarbij een afname van 0,02 mm/jaar werd bepaald. Sommige stukken munitie zijn zodanig gecorrodeerd dat de springstof bloot ligt.

De corroderende munitie kan van invloed zijn op de waterkwaliteit, omdat springstof, afbraakproducten van springstof en zware metalen in het water terecht kunnen komen. In 1999, 2001, 2003 en 2014 is de waterkwaliteit onderzocht, waarbij de concentraties van munitie gerelateerde stoffen zijn gemeten (van Eck, 2001, van Ham, 2002, van Ham, 2005, Berbee, 2015). Deze rapporten laten zien dat de waterkwaliteit niet wordt beïnvloed door de vrijgekomen stoffen van het munitiedepot. Er zijn geen aanwijzingen dat TNT of afbraakproducten van springstof ophopen in vis of schelpdieren (Beek, 2006). Dit is bevestigd door Japanse oesters die rondom het munitiedepot leven te analyseren op de aanwezigheid van deze stoffen (Wijsman, 2015). In deze oesters zijn geen TNT of afbraakproducten van springstof aangetroffen. Van doorvergiftiging naar de mens via de voedselketen lijkt geen sprake te zijn.

Het munitiedepot nabij Zierikzee ligt in de Oosterschelde, waarbij munitie tot 35 meter diepte ligt. Dit waterlichaam is getypeerd als zout waterlichaam (type K2) binnen de Kaderrichtlijn Water (KRW) (Hojtink, 2020). Voor dit waterlichaam zijn zoute normen afgeleid voor een aantal metalen, die bestaan uit een jaargemiddelde norm (JG-MKN) en een maximale norm (MAC-MKN) die niet overschreden mag worden. Deze normen zijn in Europees verband afgeleid en vastgesteld in de Richtlijn Prioritaire Stoffen (Richtlijn Prioritaire Stoffen 2013/39/EU) of nationaal door het RIVM via de methodiek die binnen Europa als gangbaar wordt beschouwd¹. Dit laatste gebeurt voornamelijk voor stoffen die vooral in Nederlandse wateren een (potentieel) risico vormen.

Voor springstof en afbraakproducten zijn geen JG-MKN en MAC-MKN afgeleid, maar wel een indicatief maximaal toelaatbaar risico (i-MTR), afgeleid voor een aantal stoffen volgens de Handreiking voor de afleiding van indicatieve milieukwaliteitsnormen (Hansler, 2006). Deze manier van normafleiding houdt rekening met gevaareigenschappen voor mens en milieu, maar wordt niet uitgebreid beoordeeld op validiteit door middel van uitgebreid literatuuronderzoek. In plaats daarvan wordt een ruime veiligheidsmarge toegepast, wat resulteert in een conservatievere norm, dan wanneer de norm uitgebreid wordt beoordeeld op validiteit, zoals bij de afleiding van JG-MKNs en MAC-MKNs. Voor TNT en zijn afbraakproducten zijn i-MTRs afgeleid. Tijdens de afleiding van i-MTRs wordt gekeken naar de humane toxiciteit en de ecologische toxiciteit. Humane toxiciteit wordt veroorzaakt, doordat stoffen zich ophopen in vis en schelpdieren en via de voedselketen de mens wordt blootgesteld aan deze stoffen. Het element dat het zwaarst weegt, bepaalt de norm. In het geval van TNT en springstoffen is dat de

¹ PROCEDURE VOOR HET VASTSTELLEN VAN MILIEUKWALITEITSNORMEN WATER EN LUCHT, EN DRINKWATERNORMEN IN NEDERLAND, beschikbaar via <https://rvs.rivm.nl/normen/milieu/milieukwaliteitsnormen>

ecologische toxiciteit en niet humane toxiciteit. Overschrijding van de i-MTRs gevolgen kan hebben voor de ecologische waterkwaliteit (Beek, 2006).

Om te onderzoeken of de aanwezigheid en afbraak van de munitie bijdraagt aan verhoogde concentraties springstof, afbraakproducten van springstof en zware metalen zijn, verspreid over 2019 en 2020, door Rijkswaterstaat watermonsters genomen net boven de munitie (op ongeveer 30 meter diepte, circa 1 meter boven het munitiedepot), halverwege de waterkolom en net onder het wateroppervlakte (circa 1 meter). Daarnaast zijn benedenstrooms, ter hoogte van Wissenkerke bij de Oosterscheldekering, ter controle ook monsters genomen net onder de oppervlakte. Al deze monsters zijn geanalyseerd op de aanwezigheid van springstof, zijn afbraakproducten en zware metalen. Parallel hieraan heeft TNO door professionele duikers watermonsters laten nemen op verschillende plaatsen direct boven (d.w.z. 20 cm) het munitiedepot in augustus 2020 (Den Otter, 2021). In dit rapport zijn zowel de resultaten van de meetcampagne van RWS in 2019 en 2020 als de resultaten van TNO gebruikt en gepresenteerd.

In dit rapport is onderzocht of de waterkwaliteit negatief wordt beïnvloed door het vrijkomen van springstof, afbraakproducten van springstof en zware metalen. Er wordt onderscheid gemaakt tussen lokale verhoging van concentraties in water en verhoging op waterlichaamniveau. De gemeten concentraties worden vergeleken met de beschikbare normen om een uitspraak te doen over de waterkwaliteit en de beïnvloeding van de waterkwaliteit door het munitiedepot.

2 Analysemethoden

2.1 **Monstername door Rijkswaterstaat**

In de Oosterschelde, nabij Zierikzee, ligt het munitiedepot Het Gat van Zierikzee. Boven het munitiedepot ligt de meetlocatie (ZIERZDVL, 05080000; 40560000), vanwaar periodiek watermonsters worden genomen door Rijkswaterstaat. Daarnaast worden ook watermonsters genomen ter hoogte van Wissenkerke (WISSKKE, 03954000; 40273000). Deze locatie ligt circa 10 km benedenstreams van het munitiedepot bij de Oosterscheldekering. Ondanks dat de Oosterschelde in directe verbinding met de Noordzee, waarbij zeewater de Oosterschelde instroomt, is er een netto stroming van Zierikzee naar Wissenkerke.

Bij het munitiedepot wordt water omhoog gepompt om een watermonster te verzamelen voor de analyse van springstoffen en zware metalen. Hierbij wordt water van ongeveer 1 meter boven de bodem, halverwege de waterkolom en een meter onder het wateroppervlakte omhoog gehaald. Het water wordt overgebracht in glazen flessen en bewaard bij 4 °C in het donker. Op dezelfde manier worden watermonsters bij meetlocatie Wissenkerke verzameld. Op deze locatie wordt alleen water verzameld op circa een meter onder het wateroppervlakte .

2.2 **Analyse van springstof en afbraakproducten**

Met behulp van vloeistof-vloeistofextractie worden springstoffen en afbraakproducten van springstof geëxtraheerd uit de watermonsters. Dit extract wordt geanalyseerd door middel van GC-MS/MS, een analytische techniek waarbij de individuele stoffen in een mengsel kunnen worden gekwantificeerd. Deze analyses worden in opdracht van RWS uitgevoerd door de onderzoeksgroep Ecosystems Physico-Chemistry van het Koninklijke Belgisch Instituut voor Natuurwetenschappen (KBIN).

2.3 **Analyse van metalen**

De analyse voor zware metalen wordt uitgevoerd door het laboratorium van Rijkswaterstaat. Hierbij wordt het water gefiltreerd, waarna de metaalconcentratie van het filtraat wordt bepaald door middel van ICP-QQQ-MS, een analytische techniek om in een mengsel metalen te kwantificeren.

2.4 **Analyse door TNO**

Parallel hieraan heeft TNO, samenwerking met professionele duikers, watermonsters genomen op verschillende plaatsen boven het munitiedepot in augustus 2020. Voor een uitgebreide beschrijving van de monsternamen en de analysemethoden, zie het rapport van TNO (den Otter, et al., 2021).

3 Springstof en afbraakproducten

Onder invloed van het zoute zeewater corrodeert de munitie het munitiedepot in de Oosterschelde nabij Zierikzee. Er is onderzocht of springstof en afbraakproducten van springstof aanwezig zijn in de waterkolom en hoe deze stoffen zich verspreiden. Daarbij zijn naast de meetgegevens van RWS ook de analyseresultaten van TNO meegenomen. Tijdens het schrijven van dit rapport is gebleken dat TNT niet stabiel is en er is sprake van biologische en/of chemische afbraak. Watermonster werden in het donker bij 4 °C bewaard, maar zelfs onder deze omstandigheden is TNT niet stabiel (Crockett, et al., 1991; EPA, 2017). Aangezien er een aantal dagen tussen bemonsteren en analyseren zit, zijn de TNT-gehalten van RWS lager dan de concentraties op het moment van bemonsteren. Op basis van een analyse van TNO op de door hen genomen monsters, blijkt dat tot 50% van de TNT tussen de momenten van bemonstering en analyse kan zijn afgebroken. Ook de afbraakproducten van TNT zijn waarschijnlijk niet stabiel in de tijd tussen met bemonsteren en de daadwerkelijke analyse.

In tabel 1 is weergegeven welke stoffen zijn geanalyseerd en welke stoffen zijn gedetecteerd tijdens de meetcampagnes in 2019 en 2020, uitgevoerd door RWS en TNO. TNT (2,4,6-trinitrotolueen) is gedetecteerd, maar ook de afbraakproducten 1,3,5-trinitrobenzeen, 1,3-dinitrobenzeen, 2-amino-4,6-dinitrotolueen, 4-amino-2,6-dinitrotolueen en 2,4-dinitrotolueen (2,4-DNT). 2,4-DNT is aangemerkt als zeer zorgwekkende stof (ZZS²). Daarnaast zijn difenylamine en hexachloorethaan gevonden in het water direct rondom het munitiedepot. Dit zijn geen afbraakproducten. Difenylamine wordt toegevoegd als stabilisator in munitie en hexachloorethaan speelt een rol bij de rookontwikkeling na het afvuren van de munitie.

Tabel 1: Springstof en afbraakproducten die zijn geanalyseerd, met bijbehorende aquo-code, afkorting, Cas-nummer, of het een zeer zorgwekkende stof (ZZS) en of het tijdens de meetcampagnes in 2019 en 2020 gedetecteerd is.

Stof	Aquo-code	Afkorting	Cas	ZZS ²	Gedetecteerd
2,4,6-trinitrotolueen	TNT	2,4,6-TNT	118-96-7		Ja
1,3,5-trinitrobenzeen	135TNO2Ben	1,3,5-TNB	99-35-4		Ja
1,3-dinitrobenzeen	13DNO2Ben	1,3-DNB	99-65-0		Ja
5-nitro-o-toluidine	5NO2otlidne		99-55-8		Nee
2,4-diamino-6-nitrotolueen	24DAo6NO2Tol		6629-29-4		Nee
2,6-diamino-4-nitrotolueen	26DAo4NO2Tol		59229-75-3		Nee
2-amino-4,6-dinitrotolueen	2Ao46DNO2Tol	2A-DNT	35572-78-2		Ja
2-amino-6-nitrotolueen	2Ao6NO2Tol		603-83-8		Nee
4-amino-2,6-dinitrotolueen	4Ao26DNO2Tol	4A-DNT	19406-51-0		Ja
2,4-dinitrotolueen	24DNO2Tol	2,4-DNT	121-14-2	Ja	Ja
2,6-dinitrotolueen	26DNO2Tol		606-20-2	Ja	Nee
3,4-dinitrotolueen	34DNO2Tol		610-39-9	Ja	Nee
Difenylamine	DFyAe	DFA	122-39-4		Ja
Hexachloorethaan	HxCIC2a	HCE	67-72-1		Ja

² Voor ZZS dient bij lozingen verdere reductie te worden gerealiseerd door gebruik te maken van voor hand liggende technieken zijn (die kwalificeren als best beschikbare techniek (BBT)) In deze situatie is er sprake van een stort, waarbij in de vergunning geen streven naar reductie is opgenomen. Daarbij is geen verdere reductie van ZZS mogelijk door toepassing van voor de hand liggende technieken.

Voor hexachloorethaan is een jaargemiddelde norm (JG-MKN) en een maximale norm (MAC-MKN) beschikbaar, terwijl voor alle andere stoffen een indicatief maximaal toelaatbaar risico (i-MTR) beschikbaar is (tabel 2). Gedurende de meetcampagnes van RWS en TNO zijn op verschillende tijdstippen en locaties watermonsters genomen en geanalyseerd. Tabel 2 geeft de hoogste gemeten concentraties weer. Als de verhouding in de meest rechtse kolom onder de "1" ligt zijn er geen risico's voor de ecologische waterkwaliteit en de volksgezondheid. Hieruit kan geconcludeerd worden dat er noch lokaal, nog in de rest van het waterlichaam sprake is van concentraties die bedreigend zijn voor de volksgezondheid of de ecologische waterkwaliteit.

Tabel 2: Springstof en afbraakproducten die zijn gedetecteerd, met bijbehorende indicatief Maximaal Toelaatbaar Risico (i-MTR), jaargemiddelde (JG-MKN), maximale norm (MAC-MKN), de hoogste gemeten concentraties van TNO of RWS en de verhouding concentratie:norm. De normen zijn te vinden via <https://rvszoekstelsysteem.rivm.nl/>.

Stof	i-MTR zoet (ng/l)	JG-MKN zout (ng/l)	MAC-MKN zout (ng/l)	Conc (ng/l)	Conc/norm
2,4,6-trinitrotolueen (TNT)	620	-	-	56,7	0,091
1,3,5-trinitrobenzeen	1500	-	-	3,5**	0,0023
1,3-dinitrobenzeen	70000	-	-	7,8	0,00011
2-amino-4,6-dinitrotolueen	1800	-	-	13	0,0072
4-amino-2,6-dinitrotolueen	1800	-	-	11,2	0,0062
2,4-dinitrotolueen	100/200*	-	-	9	0,09/0.045
Difenyamine	1200	-	-	15	0.013
Hexachloorethaan	-	67000	280000	0,024	0,00000036

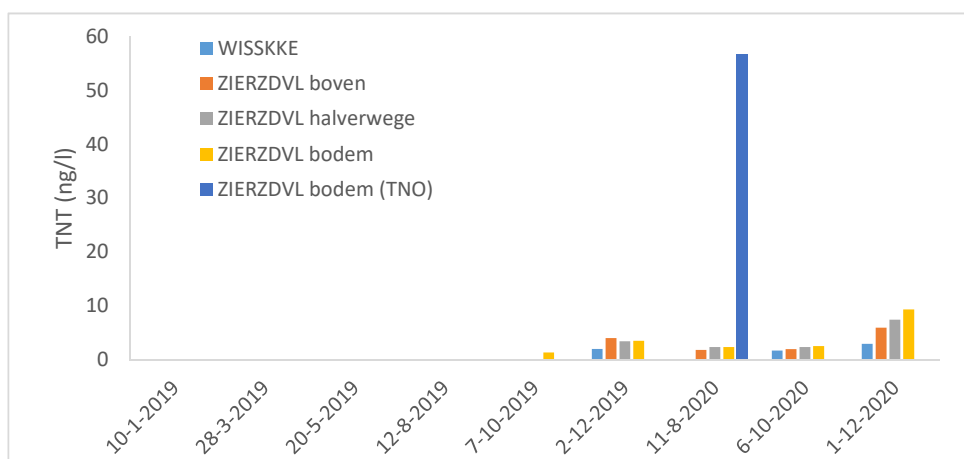
*Voor 2,4-dinitrotolueen is eerder een norm van 118 µg/L afgeleid. Die is gebaseerd op een oude methode waarin rekening werd gehouden met verdeling tussen compartimenten, waarbij nadere analyse van de originele normafleiding documenten een i-MTR van 100 ng/l laat zien. Waarschijnlijk is de 118 µg/l verkeerd overgenomen. De ECHA-database laat een Predicted No Effect Concentration (PNEC) van 200 ng/l zien voor zoute wateren (Carreras Vaquer, et al., 2008).

**1,3,5-trinitrobenzeen is door RWS gemeten met een concentratie van 3,5 ng/l. Aangezien er sprake is van afbraak van TNT, vorming van afbraakproducten en afbraak van afbraakproducten voordat de analyse is uitgevoerd, is de gemeten 1,3,5-trinitrobenzeen onzeker. Het feit blijft dat deze stof is gemeten, maar dat het onwaarschijnlijk is dat de norm van 1500 ng/l wordt overschreden.

De hoogste concentratie TNT is 56,7 ng/l is gemeten door TNO op zo'n 20 centimeter boven het munitiedepot. Deze concentratie zit ruim een factor 10 onder de i-MTR die afgeleid en beleidsmatig vastgesteld is. Deze conservatieve i-MTR is afgeleid voor zoet water. Typisch wordt deze norm voor zoute waterlichamen nog eens met een factor 10 aangescherpt (de Poorter, 2005). In dit geval zou de hoogst gemeten TNT-concentratie nog steeds onder de uiterst conservatieve i-MTR liggen. Hoewel het bij normstelling voorkomt dat een zoete norm met een factor 10 wordt verlaagd om tot een zoute norm te komen, zijn er geen i-MTRs beleidsmatig vastgesteld voor zoute wateren.

De afbraakproducten van TNT zijn ook geanalyseerd rondom het munitiedepot en de concentraties zitten ruim onder de i-MTR. Hieruit kan geconcludeerd worden dat deze concentraties hoogstwaarschijnlijk geen effect hebben op de ecologische waterkwaliteit.

RWS heeft TNT gemeten boven de munitie stort, waarbij monsters zijn genomen op 1 meter onder het wateroppervlak (ZIERDVL boven), halverwege de waterkolom (ZIERZDVL halverwege) en een meter boven de bodem (ZIERDVL bodem). Ook bovenstrooms, bij meetlocatie Wissenkerke (WSSKKE) wordt TNT aangetroffen. De gemeten concentraties zijn in onderstaand figuur weergegeven, waarbij geen correctie is toegepast op de meetgegevens. Aangezien er waarschijnlijk een deel van de TNT is afgebroken, voordat de analyse heeft plaatsgevonden, kan er geen uitspraak over de precieze concentratie gedaan worden, behalve dat deze tot 50% kunnen afwijken naar boven toe. Indien de door Rijkswaterstaat gemeten concentraties met 50% of zelfs 95% zouden worden verhoogd om te corrigeren voor de afbraak tussen bemonstering en analyse, komen deze uit onder de voor zout water gecorrigeerde i-MTR.

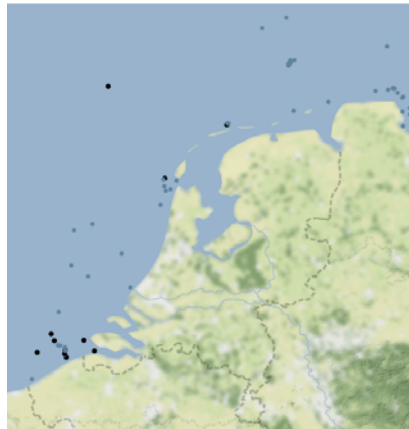


Figuur 1: TNT concentraties die zijn gemeten boven het munitiedepot bij Zierikzee, net boven het munitiedepot (ZIERZDVL bodem), halverwege de waterkolom (ZIERZDVL halverwege) en bovenin de waterkolom (ZIERKZDVL bodem). ZIERZDVL bodem (TNO) is de hoogste waarde die TNO heeft gemeten op 20 cm boven het munitiedepot. Hierbij is geen sprake van afbraak, aangezien de monsters direct zijn ingevroren, zoals bij de watermonsters die RWS heeft analyseren. Daarnaast is TNT gemeten bij meetlocatie Wissenkerke (WISSKKE). Waarschijnlijk zijn de werkelijke concentraties hoger dan meetwaarden van RWS weergegeven in deze figuur. In de periode tussen monsternamen en analyse kan zo'n 50% van de TNT al zijn afgebroken.

TNT is niet alleen gemeten boven het munitiedepot, maar ook in de watermonsters bij locatie Wissenkerke. Deze meetlocatie ligt zo'n 10 kilometer van het munitiedepot. Er zijn modellen beschikbaar die de verdunning van een stof in de Oosterschelde bepalen. In het geval van een lozing bij Zierikzee, zou na 1 kilometer de concentratie van een stof al tenminste 180 keer verdund moeten zijn (Lieverse, 2007). De verdunning bij Wissenkerke, dat circa 10 kilometer verderop ligt, zou nog velen malen groter moeten zijn. In geval dat het munitiedepot Zierikzee de enige bron van springstoffen is, is het hiermee hoogst onwaarschijnlijk dat TNT kan worden waargenomen bij meetlocatie Wissenkerke.

De Oosterschelde staat in open verbinding met de Noordzee, waarin voor de Belgische en Nederlandse kust nog een aantal munitiedepots ligt (Figuur 2). De corroderende munitie van deze locaties kan ook bijdragen aan verhoogde

concentraties springstof in de zee en waterlichamen die in open verbinding staan met de zee.



Figuur 2: Locaties in de Noordzee waar vermoedelijk munitie ligt. De blauwe stippen geven locaties aan waar conventionele munitie (bommen, granaten, torpedo's en mijnen) ligt. De zwarte stippen geven locaties weer waar de identiteit van de munitie onbekend is, maar mogelijk ligt hier ook chemische munitie (zoals mosterdgas). Hoeveel munitie er op de verschillende plekken ligt is onbekend (Ospar, 2001).

In een poging te onderzoeken of er in de Oosterschelde (bij Wissenkerke) sprake is van een achtergrondconcentratie TNT en afbraakproducten onder invloed van deze andere munitiedepots, zal Rijkswaterstaat in de loop van 2021 ook op een aantal andere locaties voor de kust, in de Oosterschelde en de Westerschelde metingen verrichten (zie hoofdstuk 5).

4 Metalen

Corrosie van de munitie resulteert in het vrijkomen van zware metalen in het water. Er is onderzocht of de corrosie bijdraagt aan lokaal verhoogde metaalconcentraties en of dit van invloed is op de waterkwaliteit.

Voor de meeste metalen is er geen relatie te zien tussen de gemeten metaalconcentratie en afstand tot de bodem waarop de munitie ligt (Bijlage 3). Uitzondering hierop is lood in het jaar 2019. In dat jaar laten de cijfers de hoogste concentratie op drie dieptes in de waterkolom boven de munitie zien en neemt de concentratie af naarmate hoger in de waterkolom wordt gemeten (Bijlage 3). Lood is een metaal dat sterk aan deeltjes en zwevend stof in het water bindt. Lood dat vrijkomt vanuit de munitie zal verderop niet meer worden gedetecteerd in de waterfase, omdat het al gebonden zit aan deeltjes. De normen die gelden zijn specifiek afgeleid voor lood dat niet gebonden is aan zwevende deeltjes, maar vrij in de waterkolom aanwezig is.

Vervolgens zijn de metaalconcentraties vergeleken met de concentraties die op de referentielocatie Wissenkerke (WSSKKE) worden gemeten. Zowel de jaargemiddelden als de maximale concentraties zijn voor locatie Wissenkerke en het munitiedepot vergelijkbaar. Er is dus geen sprake van een lokaal verhoogde metaalconcentratie rondom het munitiedepot. TNO heeft zo'n 20 centimeter boven de bodem de metaalconcentratie geanalyseerd. MAC-MKNs die voor zout water gelden worden niet overschreden. Lokaal is er een overschrijding van de JG-MKN voor koper en zink te zien, maar door verdunning en binding aan zwevend stof is er vanaf een meter boven het munitiedepot al geen verhoogde koper- of zinkconcentratie waargenomen.

Daarnaast zijn de metaalconcentraties vergeleken met de twee locaties die bovenstrooms liggen, namelijk Steenberg en Oesterdam (Bijlage 3). Hier zijn de meeste metaalconcentraties hoger dan bij het munitiedepot nabij Zierikzee. Er lijkt dus geen meetbare stijging van de concentratie zware metalen in de Oosterschelde door de corroderende munitie. De molybdeenconcentratie is in de Oosterschelde hoger dan bij Steenberg en Oesterdam. Dit komt hoogstwaarschijnlijk niet door de corrosie van munitie, maar omdat de achtergrondconcentratie in zout water over het algemeen veel hoger is dan in zoete wateren, zoals bij Steenberg en Oesterdam (Osté, 2019).

Ook TNO heeft met metaalanalyses gedaan op watermonsters die met behulp van duikers vlak boven het munitiedepot zijn genomen. De gemeten concentraties zijn voor de meeste metalen (Fe, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb en Cd) hoger dan de maximale concentraties die RWS heeft gemeten. De verklaring hiervoor kan zijn dat met de duikers dichtbij de munitie (20 cm van de bodem) hun watermonsters kunnen nemen water en bij dood tij. Hierdoor is er minder verdunning en minder binding van metaal aan zwevend stof opgetreden.

Als we de meetgegevens van TNO naast de maximale concentratie normen (MAC-MKN) leggen, komen geen van de gemeten concentraties boven de MAC-MKN uit. Volgens de systematiek van de imissietoets, een tool om te bepalen of lozingen zijn toegestaan, mag de MAC-MKN of de i-MTR niet overschreden worden binnen 25 meter van de bron van de lozing. Aangezien de MAC-MKN niet wordt overschreden, en langdurige monitoring laat ook zien dat het jaargemiddelde niet wordt

overschreden, zullen de vrijgekomen zware metalen niet bijdragen aan een verslechtering van de ecologische waterkwaliteit, noch lokaal, noch in de Oosterschelde als geheel.

5 Evaluatie en vervolg

5.1 Voorzetting meetcampagne

Zoals verwacht en eerder aangetoond, corrodeert de munitie in munitiedepot Oosterschelde onder invloed van het zoute water. De meetcampagnes van RWS en TNO laten zien dat er springstof en afbraakproducten nabij het munitiedepot en in de Oosterschelde wordt gedetecteerd. In 2021 wordt de meetcampagne voortgezet door 6 maal watermonsters op 3 waterdieptes boven het munitiedepot te nemen. Hierbij zullen de monsters worden aangezuurd, zodat de afbraak van TNT en afbraakproducten wordt geremd. Op deze manier wordt een beter inzicht verkregen in de daadwerkelijke concentraties springstof en afbraakproducten nabij de stort en elders in de Oosterschelde. De vijfjaarlijkse bemonstering wordt ook voortgezet.

5.2 Toevoegen referentielocaties

Om te onderzoeken of de gemeten TNT in Wissenkerke van het munitiedepot afkomstig is, dan wel er sprake is van een achtergrondconcentratie als gevolg aanvoer vanaf de Noordzee, worden in 2021 op meerdere locaties monsters genomen voor de analyse van springstoffen en afbraakproducten van springstoffen. Naast watermonster vanuit de Noordzee, worden ter controle ook watermonsters bovenstrooms het munitiedepot en uit de Westerschelde geanalyseerd op de aanwezigheid van springstoffen. De geselecteerde locaties zijn in onderstaand figuur geel gearceerd.



Figuur 2: Er is gekozen voor de bovenstroomse locaties Oesterdam (OESTDAM) en Zijpe (ZIJPE). Daarnaast worden in de Westerschelde de locaties Antwerps Kanaalpannd (ANTWKND2) en Vlissingen (VLISSGBISSVH) meegenomen in de analyse. Ten slotte worden springstoffen en afbraakproducten geanalyseerd in de Noordzee bij meetlocaties Walcheren 2 km uit de kust (WALCRN2), Schouwen 10 km uit de kust (SCHOUWN10) en Terschelling 10 km uit de kust (TERS LG10, niet weergegeven op bovenstaande kaart).

5.3 **Rapportage meetgegevens 2021**

De kosten voor de voortzetting van de meetcampagne bestaan uit de kosten voor het nemen van de watermonsters en de kosten voor de springstofanalyse en worden geschat op €12.000. Als de meetcampagne van 2021 is voltooid en de analyseresultaten zijn verkregen, zullen de resultaten door Rijkswaterstaat te worden geïnterpreteerd en in de vorm van een meetrapport worden gemaakt. Afhankelijk van de conclusies kan intensieve monitoring worden voortgezet, of kan de monitoring weer worden voortgezet volgens het eerder bepaalde ritme van eens per vijf jaar.

6 Conclusies

In de Oosterschelde, nabij Zierikzee, ligt een munitiedepot. Door de blootstelling aan het zoute water corrodeert de munitie, waardoor springstof, zijn afbraakproducten en zware metalen vrijkomen in het water. In 2019 en 2020 zijn er verschillende meetcampagnes uitgevoerd door RWS en TNO om de waterkwaliteit rondom het munitiedepot bij Zierikzee te analyseren.

Dit rapport combineert de meetresultaten voor de waterkwaliteit van RWS en TNO. De hoogst gemeten concentraties TNT en afbraakproducten van springstof – door TNO gemeten op 20 cm boven het munitiedepot – liggen onder de i-MTRs voor zout water. Deze i-MTRs worden afgeleid door de i-MTRs voor zoet water, die beleidsmatig zijn vastgesteld, met een factor 10 te verminderen. Er wordt verwacht dat deze lage concentraties TNT en afbraakproducten geen effect op de ecologische waterkwaliteit hebben. Een effect op de volksgezondheid is niet te verwachten, aangezien deze stoffen niet bio-accumuleren in vis en schelpdieren en daardoor niet in de voedselketen terecht komen.

De concentraties van de zware metalen boven de munitiestort zijn vergelijkbaar of liggen lager dan op de referentielocaties. Vervolgens zijn de meetgegevens geanalyseerd volgens de systematiek van de Kaderrichtlijn Water (KWR). De meetgegevens van RWS zijn gebruikt om jaargemiddelden te berekenen, waarbij de jaargemiddelden onder de jaargemiddelde-norm liggen. De meetgegevens van TNO laten lokaal een overschrijding van koper en zink zien. Door verdunning en binding aan zwevend stof is er vanaf een meter boven de munitiestort geen verhoging in koper- en zinkconcentratie ten opzichte van referentielocaties waargenomen.

In 2020 is er ook TNT gedetecteerd bij meetlocatie Wissenkerke. Deze locatie ligt zo'n 10 kilometer van het munitiedepot. Het is niet waarschijnlijk dat de gemeten TNT afkomstig is van het munitiedepot. Modellen voorspellen een veel grotere verdunning en daarmee veel lagere concentraties dan de beschikbare meetgegevens laten zien. Om te onderzoeken of de TNT bij Wissenkerke ook een andere oorsprong kan hebben, zoals van munitiedepots op de Noordzee, wordt in 2021 de meetcampagne uitgebreid met analyses van watermonster van de Noordzee, de Westerschelde en bovenstrooms het munitiedepot.

De overall conclusie is dat de ecologische waterkwaliteit en de volksgezondheid niet in het geding komen als gevolg van uit het munitiedepot vrijkomen van springstoffen, afbraakproducten van springstoffen en zware metalen, noch in de directe omgeving van het munitiedepot, noch in de Oosterschelde als geheel.

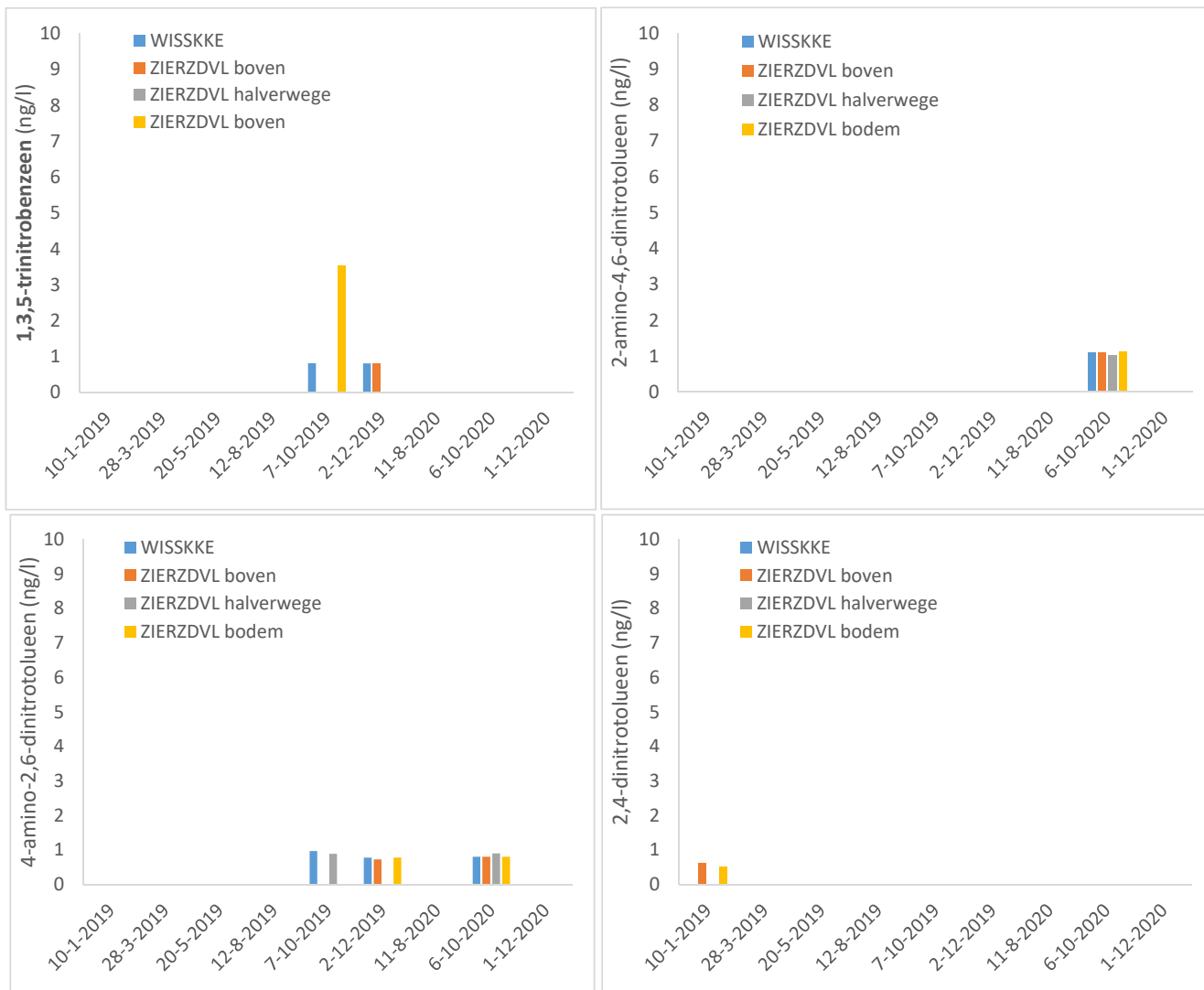
7 Referenties

- Beek, M. ten Hulscher, D. en Fleuren, R. 2006.** *Afleiding van 25 ad hoc MTR's 2006*. Rijkswaterstaat.
- Berbee, R.P.M en de Boer, R. 2015.** *Munitiedepot Oosterschelde - metingen waterkwaliteit 2014*. Rijkswaterstaat.
- Carreras Vaquer, F. en Fresno, A. 2008.** *European Union Risk Assessment Report 2,4-Dinitrotoluene*. ECHA.
- Crockett, A.B, Craig, H.D en Jenkins, T.F. 1991.** Field Sampling And Selecting On-site Analytical Methods Methods For Explosives in Water. EPA. EPA/600/S-99/002.
- den Otter, A. et al. 2021.** *Monitoring munitiedumpgebied Oosterschelde 2020*. Ministerie van Defensie, Rijkswaterstaat.
- EPA. 2017.** Technical Fact Sheet - 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT). EPA. 505-F-17-009.
- Hansler, R.J. Traas, R.P. en Mennes, W.C. 2006.** *Handleiding voor de afleiding van indicatieve milieukwaliteitsnormen*. RIVM
- Hojtink, R. Vroege, M. en Schreuders, R. 2002.** *Protocol monitoring en toestandsbeoordeling oppervlaktewater KRW*. Rijkswaterstaat.
- Lieverse, P. 2007.** *Immissietoets voor de Oosterschelde*. Rijkswaterstaat.
- OSPAR. 2021.** *OSPAR Encounters with Dumped Chemical and Conventional Munitions - 2018*
- Osté, L en Altena. 2019** *Afleiden achtergrondconcentraties 2018*. Deltares. 122-98-017
- de Poorter, L.R.M. et al. 2015.** *Handleiding voor de afleiding van indicatieve milieurisicogrenzen*. RIVM
- Richtlijn 2013/39/EU. 2013.** *Prioritaire Stoffen*.
- van Eck, G. Tm. M, Holland, A. M. B. M en van Pagee, J. A. 2001.** *Risicobeoordeling Munitiedepot Oosterschelde*. Rijkswaterstaat.
- van Ham, N.H.A, Duvalois, W en Blankendaal, V.G. 2001.** Beoordeling van de milieurisico's van gestorte munitie in de Oosterschelde - Bureaustudie op basis van metingen in 1999. TNO rapport. PML 2000-A68.
- van Ham, N.H.A, et al. 2002.** Beoordeling van de milieurisico's van gestorte munitie in de Oosterschelde - Vervolgonderzoek op basis van metingen in 2001. TNO rapport. 2003-A60.
- van Ham, N.H.A, et al. 2005.** Beoordeling van milieurisico's van gestorte munitie in de Oosterschelde - Vervolgonderzoek op basis van metingen in 2003. TNO rapport. PML 2004-A40.
- Wijsman, J.W.M, Kotterman, M.J.J en van Kwadijk C.J.A.F. 2005.** Energetische stoffen en zware metalen in schelpdiervlees bij munitiedepot Gat van Zierikzee. IMARES. C040/15.

8 Bijlage 1: Concentratie afbraakproducten van springstof

RWS heeft in 2019 en 2020 opdracht gegeven tot het nemen van watermonsters bij het munitiedepot Gat van Zierikzee en meetlocatie Wissenkerke. De concentratie springstof en afbraakproducten van springstof zijn geanalyseerd in deze watermonsters. Tijdens het schrijven van dit rapport bleek dat er afbraak is van springstof tussen het moment van monsternamen en de daadwerkelijke analyse. Daarnaast is het onduidelijk of dit zorgt voor een toename van afbraakproducten of dat de afbraakproducten in deze periode ook verder worden afgebroken. Er zit dus een grote onzekerheid in de gemeten concentraties van afbraakproducten.

De concentraties afbraakproducten zijn lager dan de concentraties TNT die zijn gemeten. De afbraakproducten 1,3,5-trinitrobenzeen, 2-amino-4,6-dinitrotolueen, 4-amino-2,6-dinitrotolueen en 2,4-dinitrotolueen worden sporadisch gemeten.



9 Bijlage 2: KRW normen voor zout water

Binnen de KRW zijn voor een aantal zware metalen normen afgeleid. Het gaat hier om jaargemiddelde normen (JG-MKN) en maximale concentraties (MAC-MKN). Voor de normen geldt hoedanigheid na filtratie (nf).

Parameter	CAS-nummer	Hoedanigheid	JG-MKN (ug/l)	MAC-MKN (ug/l)
cadmium	7440-43-9	nf	0,2	Geen norm
chrom	7440-47-3	nf	0,6	Geen norm
kobalt	7440-48-4	nf	Geen norm	0,24
koper	7440-50-8	nf	1,1	Geen norm
ijzer	7439-89-6		Geen norm	Geen norm
molybdeen	7439-98-7		Geen norm	Geen norm
lood	7439-92-1	nf	1,32	14,02
nikkel	7440-02-0	nf	8,85	34,25
tin	7440-31-5		Geen norm	Geen norm
zink	7440-66-6	nf	3,15	Geen norm



10 Bijlage 3: Metaalconcentraties

RWS heeft in 2019 en 2020 opdracht gegeven tot het nemen van watermonsters bij het munitiedepot Gat van Zierikzee en meetlocatie Wissenkerke. Daarnaast zijn de metaalconcentraties bij meetlocatie Steenberg (STEENBGN) en Oesterdam (OESTDM) weergegeven. Deze locaties liggen bovenstrooms het munitiedepot. Bij meetlocatie Steenberg wordt de JG-MKN voor koper overschreden en de MAC-MKN voor kobalt. Bij meetlocatie Oesterdam wordt de MAC-MKN voor kobalt overschreden. Het is zeer onwaarschijnlijk dat deze normoverschrijdingen worden veroorzaakt door het vrijkomen van deze metalen vanuit de munitiestort. Atmosferische depositie en lozingen vanuit industrie en RWZIs zijn de voornaamste bronnen van deze metalen.



		Cadmium (Cd)			Kobalt (Co)			Chroom (Cr)			Koper (Cu)		
		JG (2019)	JG (2020)	Max	JG (2019)	JG (2020)	Max	JG (2019)	JG (2020)	Max	JG (2019)	JG (2020)	Max
STEENBGN		0,029	0,011	0,094	0,35	0,38	0,47	0,14	0,16		2,55	2,57	
OESTDM		0,017	0,007	0,060	0,31	0,35	0,40	0,13	0,16		2,06	2,80	
WISSKKE		0,014	0,016	0,025	0,048	0,055	0,084	0,074	0,15		0,29	0,88	4,36
ZIERZDVL	boven	0,012	0,013	0,024	0,061	0,062	0,072	0,12	<0,1	0,12	0,55	0,90	1,06
	halverwege	0,011	0,014	0,022	0,060	0,063	0,085	0,13	<0,1	0,13	0,52	0,86	0,98
	bodem	0,012	0,012	0,023	0,058	0,050	0,069	0,15	<0,1	0,17	0,60	0,66	1,00
		IJzer (Fe)			Molybdeen (Mo)			Nikkel (Ni)			Lood (Pb)		
		JG (2019)	JG (2020)	Max	JG (2019)	JG (2020)	Max	JG (2019)	JG (2020)	Max	JG (2019)	JG (2020)	Max
STEENBGN		0,0073	0,0060	0,0216		1,55		2,52	2,68	3,33	0,023	0,04	0,079
OESTDM		0,0050	0,0055	0,0103		1,59		2,38	2,68	3,45	0,018	0,02	0,060
WISSKKE		0,0016	0,0019	0,0028		10,6		0,51	0,52	0,68	0,512	0,03	0,679
ZIERZDVL	boven	<0.001	<0.001	<0.001	9,7	10,9	11,4	0,57	0,54	0,73	0,025	<0.02	0,025
	halverwege	0,0019	0,0012	0,0023	9,3	11,2	11,4	0,68	0,55	1,22	0,045	<0.02	0,086
	bodem	<0.001	0,0012	0,0012	9,3	9,7	11,3	0,54	0,50	0,71	0,054	<0.02	0,084

		Tin (Sn)			Zink (Zn)		
		JG (2019)	JG (2020)	Max	JG (2019)	JG (2020)	Max
STEENBGN			<0,03		2,29	1,72	4,86
OESTDM			<0,03		1,66	1,29	3,49
WISSKKE			0,146		1,50	1,48	
ZIERZDVL	boven	0,092	0,097	0,13	2,00	0,91	3,74
	halverwege	0,093	0,11	0,12	1,59	0,92	2,16
	bodem	0,092	0,097	0,13	1,68	0,87	2,07