Emissie beperkende maatregelen Munitiestort Oosterschelde

drs. A.J. Wijdeveld,
drs. N.M. de Rooij,
ir. W.G.M. van Kesteren

februari 2002

Inhoud

1 Inleiding 1–1

2 Doelstelling 2–1

3 Opzet verkennend onderzoek 3–1

4 Invulling thema's 4–1

4.1 Hydrodynamica 4–1

4.2 Fysica van de afdeklaag 4–1

4.3 Emissie naar en transport in het grondwater 4–2

4.4 Emissie naar het oppervlaktewater 4–3

4.4.1 Te beschouwen stoffen 4–4
4.4.2 Emissieberekeningen 4–6

4.5 Risico-analyse 4–8

5 Resultaten 5–1

5.1 Hydrodynamica 5–1

5.2 Fysica van de afdeklaag 5–2

5.2.1 Morfologische condities ter plaatse van de put 5–2
5.2.2 Algemene beschouwing erosiegevoeligheid van sedimenten 5–4
5.2.3 Beschouwing van afdekvarianten 5–4

5.3 Emissie naar en transport in het grondwater 5–7

5.3.1 Geohydrologie 5–7
5.3.2 Emissie naar en transport in het grondwater 5–8

5.4 Emissie naar oppervlaktewater 5–13

5.4.1 Emissie en doorbraak naar het oppervlaktewater voor een niet retarderende stof 5–13
5.4.2 Emissie en doorbraak per stof naar het oppervlaktewater 5–17
5.4.3 Effect emissie op oppervlaktewaterconcentratie 5–21

5.5 Risico-analyse 5–22

6 Conclusies 6–1

6.1 Algemene conclusie 6–1
6.1.1 inleiding 6–1
6.1.2 Resultaten 6–1
6.2 Beantwoording vragen 6–3

7 Literatuur 7–1

Bijlagen

1 Stofeigenschappen in de stort
2 Input Charon
3 Eigenschappen per stof
4 Concentratiegegevens in de stort
5 Verspreiding van stoffen & retardatie

1 Inleiding

In het rapport Risicobeoordeling Munitiestort Oosterschelde (RIKZ, 2001) wordt geconcludeerd dat de munitie die in de periode 1945-1967 in het Gat van Zierikzee is gestort een potentieel risico betekent voor de organismen en het ecologisch functioneren van de Oosterschelde.

Maatgevend voor het risico is de snelheid waarmee diverse milieuvreemde en toxische stoffen die zich in de munitie bevinden, vrijkomen en worden afgegeven aan de bovenliggende waterkolom. Mede omdat er veel onzekerheden zijn omtrent de snelheid van degradatie van de munitie en het vrijkomen van de verschillende (giftige) stoffen is aanbevolen om een verkennend onderzoek uit te voeren naar mogelijke maatregelen die kunnen zorgen voor een zodanige isolatie van de stortlocatie dat de afgifte van stoffen naar het Oosterschelde water aanzienlijk wordt vertraagd. Beoogd wordt dat hierdoor de concentratie van stoffen in water en sediment, als gevolg van de munitiestort in de Oosterschelde, onder de norm blijft zodat de gevolgen voor het aquatisch milieu beneden een aanvaardbaar risiconiveau blijven.

2 Doelstelling

Doelstelling is een verkennend onderzoek naar mogelijke *maatregelen* die kunnen zorgen voor een zodanige isolatie van de stortlocatie dat de afgifte van stoffen naar het Oosterschelde water aanzienlijk wordt vertraagd. Hiertoe wordt een fysisch/chemisch onderzoek uitgevoerd naar het vrijkomen van toxische stoffen uit de stort. Het effect van afdekken wordt zowel vanuit chemisch perspectief (effect op de emissie) als ook vanuit fysisch perspectief (de stabiliteit van de afdeklaag) beschouwd.

RIKZ heeft een negental specifieke vragen geformuleerd, waarbij het effect van maatregelen (het afdekken van de stort) op de verspreiding van verontreinigingen naar grond- en oppervlaktewater centraal staat.
Aanvullend op deze vraagstelling wordt ook nader ingegaan op de stabiliteit van de afdeklaag (erodeerbaarheid) en worden diverse variaties in de randvoorwaarden beschouwd (b.v. zeespiegelrijzing en calamiteiten).

Veel van de in de munitiestort aanwezige stoffen kennen geen plaats binnen de in Nederland gangbare kwaliteitstoetsing van grond/slib/water (voorbeelden van dergelijke kwaliteitstoetsingen zijn de 4^{e} nota waterhuishouding, de WVO normen, het beleidsstandpunt Verwijdering Baggerspecie en de recente regeling stortplaatsen voor Baggerspecie op Land). Voor deze stoffen is aanvullend literatuuronderzoek uitgevoerd om de risico's op verspreiding te kunnen vaststellen. Ook de mogelijke rol van de vorming van (semi) stabiele tussenproducten bij de afbraak van organische verontreinigingen wordt in deze literatuurstudie beschouwd.

3 Opzet verkennend onderzoek

Uitgangspunt voor het onderzoek waren de door RIKZ gestelde vragen (citaat):

1. specificatie van de hydraulische randvoorwaarden (maximale stroomsnelheid en bodemschuifspanning) ter plaatse van de munitiestort en stabiliteit van het geulen systeem zowel voor de huidige als toekomstige situaties (incl. scenario's voor zeespiegelstijging, herstel bekkenuitwisseling e.d.)
2. identificatie van de mogelijke afdekmaterialen (zand, slib, klei, grind, of combinaties hiervan, en stoffen die als toeslag kunnen worden toegevoegd en voor een "concrete" afdekking zorgen) die kunnen worden gebruikt voor een duurzame en effectieve afdekking van de munitiestort
3. berekening van de termijn en de omvang van bodemverontreiniging in de omgeving van de munitiestort
4. onderzoek naar de benodigde laagdikte en hoeveelheid materiaal die nodig is voor en effectieve en duurzame afdekking.
5. bepaling van de emissieduur en -niveau, afhankelijk van gekozen laagdikte en (combinatie van) materialen waarmee wordt afgedekt.
6. het definiëren wat in dit verband onder effectief en duurzaam mag worden verstaan: als de emissieduur lang genoeg is, zal een aanvaardbaar risiconiveau haalbaar zijn.
7. verkenning van de beschikbare informatie over grondwaterstromen in de regio en in de directe omgeving van de stortlocatie
8. verkenning van de stofverspreiding in de (afgedekte) bodem en extra tijdschaal waarover stoffen kunnen worden getransporteerd naar het bodemoppervlak en worden afgegeven aan de waterkolom.
9. inschatting van de risico's van bodemverstoring door extreme condities en/of gebeurtenissen

WL heeft deze vragen thematisch gegroepeerd, waarbij vijf thema's onderscheiden werden:

1. *hydrodynamica*, waarbij de invloed van de stroming op de erosie/sedimentatie ter locatie van de stort beschouwd wordt
2. *fysica van de afdeklaag*, waarbij de stabiliteit van een eventueel aan te brengen afdeklaag centraal staat
3. *geohydrologie en transport in het grondwater,* waarbij het stoftransport in het grondwater beschouwd wordt
4. *emissie naar oppervlaktewater*, waarbij de flux naar het oppervlaktewater op basis van de stofeigenschappen onderwerp van de beschouwingen is
5. *inschatting risico's bodemverstoring,* waarbij het effect van bodemstoring op de emissie van stoffen en op een eventueel aan te brengen afdeklaag geëvalueerd wordt

Per thema wordt ingegaan op de vraagstelling van RIKZ:

Thema	vraag	toelichting
Hydrodynamica	1	Deze gegevens zijn afkomstig uit WL, 2001 (Z3118) aanvullende beoordeling zal geschieden op basis van recente meetgegevens in de Oosterschelde (Maldegem, 2001)
Fysica van de afdeklaag	2, 4	De stabiliteit en erosiegevoeligheid van afdeklaagvarianten wordt in dit thema beschouwd.
Geohydrologie en transport in het grondwater	3,7	De randvoorwaarden (inzijging/kwel ter plaatse van de stort en de grondwaterstroomsnelheid) worden in dit thema uitgewerkt. Met behulp van de stofeigenschappen en de lokale geohydrologische situatie wordt een beeld geschetst van de verspreiding van de stoffen in de stort.
Emissie naar het oppervlaktewater	4,5,6	Vraag 2 (fysica van de afdeklaag) geeft antwoord op de fysische randvoorwaarden waaronder een afdeklaag stabiel is. In dit thema wordt de emissie naar het oppervlaktewater als functie van de eigenschappen van de afdeklaag (aard materiaal en dikte) beschouwd.
	8	De tijdschaal van doorbraak van verontreinigingen door de afdeklaag en de invloed van bacteriële afbraak op de emissie van organische verontreinigingen vormt onderdeel van studie in dit thema.
Inschatting risico's bodemverstoring	9	Onder dit thema worden de gevolgen van diverse verstoringen in de afdeklaag beschouwd

Het (literatuur)onderzoek naar de stofeigenschappen van de zich in de stort bevindende verontreinigingen is terug te vinden in **bijlage 1**.

Scenario's

Door de thema's heen speelt de vraag wat de invloed op de stort is indien de condities in de Oosterschelde zich wijzigen. Als scenario zal worden ingegaan op *de effecten van zeespiegelrijzing* op de stort (peil +1 meter). Zeespiegelrijzing is voor de volgende onderzoeksthema's van invloed:

- hydrodynamica: d.m.v. een hogere stroomsnelheid,
- fysica van de afdeklaag: d.m.v. een hogere stromingsdruk (een potentieel hogere erosie),
- geohydrologie: d.m.v. een groter potentiaalverschil met de polder en daardoor meer inzijging naar (en stoftransport in) het grondwater,
- emissie naar het oppervlakte water: meer inzijging houdt een lagere emissie naar het oppervlakte water in
- inschatting risico's; d.m.v. een hogere stroomsnelheid

Hoewel emissies, verspreiding en risico's op tijdschalen van jaren tot duizenden jaren beschouwd kunnen worden is in deze studie meegewogen dat de economische levensduur van de Oosterscheldekering 200 jaar is. Dit betekent dat de randvoorwaarden mogelijk niet langer geldig zijn op een termijn langer dan 200 jaar.

4 Invulling thema's

4.1 Hydrodynamica

De hydrodynamica is bestudeerd in (WL, 2001). De uit dit onderzoek berekende randvoorwaarden zullen worden aangehouden.

Groenenberg (1999) geeft aanvullende informatie over de morfologische en hydraulische ontwikkelingen ter plaatse van de stort.

Aanvullend is informatie uit (Maldegem, 2001) gebruikt. De in dit rapport weergegeven figuren geven een goed inzicht in het stromingsprofiel in de munitiestort bij eb en vloed. Ook de weergegeven gridverschillen in de bodemligging tussen 1983 en 2000 zijn zeer behulpzaam bij het beoordelen of ter locatie van de stort erosie dan wel sedimentatie plaatsvindt.

4.2 Fysica van de afdeklaag

Het nut van het aanbrengen van afdeklagen op de stort wordt toegelicht onder het thema Emissie naar oppervlakte-water.
Vanuit fysisch perspectief is het van belang na te gaan of aangebrachte afdeklagen stabiel zijn of eroderen.

Beantwoording van deze vraag kent meerdere aspecten:
1. de definitie van afdeklaag varianten en hun eigenschappen
2. de optredende stroomsnelheden en de eroderende eigenschappen bij deze snelheid
3. de tijdschaal waarop de afdeklaag erosie bestendig dient te zijn

1 Afdeklagen

De beschouwde afdeklagen zijn:
1. niet gecompacteerd zand (niet cohesief materiaal)
2. niet gecompacteerd zand afgedekt met grind (grind dient ter verhoging v.d. erosieweerstand)
3. niet gecompacteerd zand afgedekt met bentoniet (bentoniet klei dient ter vorming van een filtercake)
4. Boomse klei (cohesief materiaal)

De specifieke eigenschappen per afdeklaag variant komen nader aan de orde in Hoofdstuk 5. Andere alternatieven zoals onderwaterbeton en folies zijn uit kostentechnisch oogpunt niet beschouwd. De focus lag op relatief goedkope/eenvoudige afdeklaagvarianten.

Voor afdeklaag alternatieven zoals onderwaterbeton en folies geldt dat, mits ze technisch uitvoerbaar zijn en gegarandeerd het onderliggend sediment kunnen fixeren, deze eveneens geschikt zouden zijn.

2 Stroomsnelheid

Voor de ter locatie van de stort optredende stroomsnelheden worden de volgende gegevens gebruikt:

- Tracer berekeningen Oosterschelde (WL, 2001),
- Morfodynamische condities ter plaatse van munitiestortplaats Oosterschelde (Maldegam, 2001), en
- Advies Morfologische en Hydraulische ontwikkeling Munitiestortplaats Zierikzee. (Groenenberg, 1999).

3 Tijdschaal

Zoals eerder aangegeven is de economische levensduur van de Oosterschelde kering 200 jaar is. Een eventueel aan te brengen afdeklaag moet op deze tijdschaal stabiel zijn.

4.3 Emissie naar en transport in het grondwater

Voorafgaand aan emissieberekeningen dient de geohydrologische situatie ter plaatse van de munitiestort in kaart gebracht te worden. Hiertoe is een eenvoudig grondwatermodel ontwikkeld. Een dergelijk model heeft twee doelen:

1. Het bepalen van de grondwaterstromingsrichting en snelheid: de grondwaterstroom-snelheid kan berekend worden met behulp van het potentiaalverschil tussen het grondwater onder de stort en in het gebied achter de dijk (beide af te leiden uit het isohypsenverloop) en de weerstand in het watervoerend pakket de stroombaan.
2. Het bepalen van de lokale inzijging of kwel: Indien de grondwaterstroming berekend is kan met behulp van lokale weerstand tussen de stort en het watervoerend pakket geschat worden wat de kwel of inzijging in de stort is.

Weerstanden in het watervoerend pakket worden op basis van expert judgement ingeschat. Aangezien een eenvoudig model volstaat voor grootte orde berekening wordt geen uitgebreide 3D regionale validatie van het berekend stromingspatroon uitgevoerd.

WL is van gedachte dat de totale weerstand tussen het oppervlaktewater en de aangrenzende polders nauwelijks beïnvloed wordt door weerstand van de afdeklaag ter plaatse van de stort. Het al dan niet aanbrengen van een afdeklaag ter plaatse van de stort met als doel de stroomsnelheid in het grondwater en/of de zoute kwel in de polder te beïnvloeden is dan ook weinig zinvol.

Wel kan een afsluitende afdeklaag (b.v. bentoniet) lokaal de inzijging tegengaan of zelfs verhinderen. Dit heeft vooral effect op de emissie naar het oppervlaktewater. Dit effect wordt meegenomen in de beschouwing van de emissie.

Voor de flux naar de bodem draagt inzijging (en daarmee afdekking) bij, maar zal diffusief transport eveneens een belangrijk verspreidingsproces zijn. Gezien de aard van het gebruikte grondwatermodel kan de specifieke invloed van de afdeklaag op de flux naar de bodem niet gekwantificeerd worden.

4.4 Emissie naar het oppervlaktewater

geochemische processen in de munitiestort

In de studie ligt een grote nadruk op een zo volledig mogelijke beschouwing van de processen welke zich in de stort af kunnen spelen. Door geochemische processen welke beïnvloed worden door b.v. redox, pH, alkaliteit, speciatie, de macro chemie en het ontstaan van eventuele concentratiegradiënten van verbindingen in de beschouwing te betrekken is een hoge mate van detail in het systeem gewaarborgd. Hiertoe wordt een 1-dimensionaal (kolom) schematisatie gebruikt in combinatie met het geochemisch speciatiemodel CHARON (WL, 1991). In **Bijlage 2** is de input van het geochemisch speciatiemodel weergeven. Zie voor een toelichting op de stofeigenschappen **bijlage 1.**

Het model berekent de emissie naar het oppervlaktewater in de tijd als functie van de optredende processen en het optredend transport (zowel diffusief als advectief transport).
De snelheid van stoftransport is niet alleen afhankelijk van diffusieve of advectieve processen, maar ook van de retardatie van stoffen. Retardatie is de vertraging van stoftransport ten opzichte van het watertransport. Retardatie wordt veroorzaakt door adsorptie van opgeloste verbindingen aan de vaste stof in de bodem (zie voor een nadere numerieke uitwerking van de retardatie **bijlage 5**) . Hiertoe is het van belang de eigenschappen van het sediment (porositeit, bulkdichtheid e.d.) bij de beschouwing mee te nemen. Deze eigenschappen van het sediment staan in **bijlage 4** vermeld.

Voor het berekenen van het optredend advectief transport wordt gebruik gemaakt van de (jaar)gemiddeld optredende kwel of inzijging in het gebied. Hiertoe wordt een simpel oppervlakte-/grondwater model opgezet op basis van de beschikbare peilbuizen in de grondwaterpakketten en de gemiddelde waterstand in de Oosterschelde voor de kust van Zierikzee. Op basis van de berekende grondwaterstroomsnelheid wordt ter plaatse van de stort de inzijging geschat.

Voor de organische verbindingen wordt specifiek de rol van retardatie, de afbraak van de component en de vorming van tussenprodukten beschouwd (zij **bijlage 1**). Ook voor deze componenten wordt de emissie naar zowel het oppervlaktewater als ook naar het grondwater in de tijd berekend.

Een 1-D geochemische modelberekening voor emissieberekening is met name zinvol voor het onderling vergelijken van de effectiviteit van afdeklaag varianten op de omvang en de tijdschaal waarop emissies naar het oppervlakte- en grondwater plaatsvinden.

Het 1-D model is niet in staat om de berekende emissies direct te vertalen naar concentraties in het oppervlaktewater. Echter, door gebruik te maken van de eerder uitgevoerde 2-D hydrodynamische en transport berekening (WL, 2001) kan wel een schatting gemaakt worden van de optredende concentraties (uitgaande van de maximale concentratie in het oppervlaktewater op de locatie van de stort en geen afbraak).

4.4.1 Te beschouwen stoffen

Voor de emissieberekening is een selectie gemaakt van de in de stort voorkomende stoffen (Tabel 4-1, overgenomen uit WL, 2001). Hierbij zijn de concentraties omgerekend naar kilogram per vierkante meter. De eigenschappen van de stort die hiervoor gehanteerd zijn (oppervlak, dikte en hoeveelheid vaste stof) zijn eveneens in Tabel 4-1 opgenomen.

Tabel 4-1 Samenvatting chemie van het systeem: (opgeloste) concentraties, afbraak en retardatie

Component	**totale concentratie (kg)**	**concentratie 1) (kg/m2)**	**maximale opgeloste concentratie (mg/liter)**		**halfwaardetijd (jaar)**	**retardatiefactor** zand (0,04% OC)	klei (5,0% OC)
IJzer/C-staal	15990000	16.32	286.51	FE+++	--	--	--
Lood	2520000	2.57	2.92	PB++	--	--	--
Koper	1228500	1.25	0.00	CU++	--	--	--
Zink	661500	0.68	28.18	ZN++	--	--	--
Aluminium	750000	0.77	3.80	AL+++	--	--	--
Nitrocellulose	4080000	4.16					
Difenylamine	48000	0.05					
Trinitrotolueen	2970000	3.03	130	2,4,6 TNT	10	25.3	3166
Dinitrotolueen	471000	0.48					
2-Amino Dinitrotolueen*			180	2,6 DNT	10	17.1	2141
4-Amino Dinitrotolueen*			300	2,4 DNT	10	23.6	2955
Dibutylftalaat	141000	0.14					
RDX	165000	0.17					
Tetryl	99000	0.10					
PETN	66000	0.07					
Hexachloorethaan	294000	0.30	50.00	C2CL6	1	14.6	1822
Zinkoxide	294000	0.30	28.18	ZN++	--	--	--
Bariumnitraat	42000	0.04	10.85	BA++	--	--	--
Strontiumnitraat	25200	0.03	6.74	SR++	--	--	--
Witte fosfor	30000	0.03	0.58	PO4 ---	--	--	--
Fosfine*			0 *	H3P	*	*	*
* ook bij evt. vorming van fosfine is de flux nul, zie tekst							

1) aanname m.b.t. inhoud van de munitiestort		
breedte	700	m
lengte	1400	m
dikte	2	m
totale inhoud	**1960000**	**m3**
aangenomen bulkdichtheid sed.:	1600	kg/m3
aangenomen percentage gasfase:	5.0%	v/v
hoeveelheid vaste stof per m3:	**1083**	**kg**
hoeveelheid water per m3:	517	kg

Voor deze studie zijn geselecteerd:

- alle metalen met een potentieel risico (lood, koper, zink, barium en strontium)
- een drietal organische verontreinigingen en hun afbraakproducten op basis van
  - concentraties in de stort (TNT/DNT en hexachloorethaan)
  - een hoog potentieel risico bij emissie (fosfine)
- fosfor

Voor de emissieberekeningen is gebruik gemaakt van het geochemisch speciatiemodel CHARON (1991). Waar nodig is aanvullend literatuuronderzoek verricht naar stofeigenschappen. De stofeigenschappen en de gedane aannamen met betrekking tot het stofgedrag staan weergegeven in **bijlage 1**. Voor het stofgedrag is onderscheidt gemaakt in twee 'hoofdgroepen' stoffen:

- **metalen**
- **organische verontreinigingen**

Voor de **zware metalen** is met behulp van het speciatiemodel CHARON (zie **bijlage 2** voor de model invoer) een omgevingsanalyse uitgevoerd waarbij een aantal randvoorwaarden zijn gevarieerd:

- pH: gevarieerd van 7,0 tot 8,5
- redoxhuishouding en stofkeuze: ten alle tijden zijn anoxische condities aangehouden, echter er is gevarieerd met de aan- of afwezigheid van stoffen zoals sulfaat, sulfide en CO_2. Omdat de snelheden van reageren met water (oxydatie van elementen) onbekend is, zijn de verschillende stoffen individueel en in combinatie beschouwd.

Als 'worst case' aanname is voor de zware metalen uitgegaan van de in deze omgevingsanalyse hoogst optredende opgeloste concentratie.

Voor de **organische verbindingen** is uitgegaan dat de maximale oplosbaarheid in water (zie **bijlage 1**) maatgevend is. Tevens is de afbraak en retardatie van deze organische stoffen in de berekening meegenomen en worden eventuele toxische tussen- of eindproducten bij afbraak beschouwd..

4.4.2 Emissieberekeningen

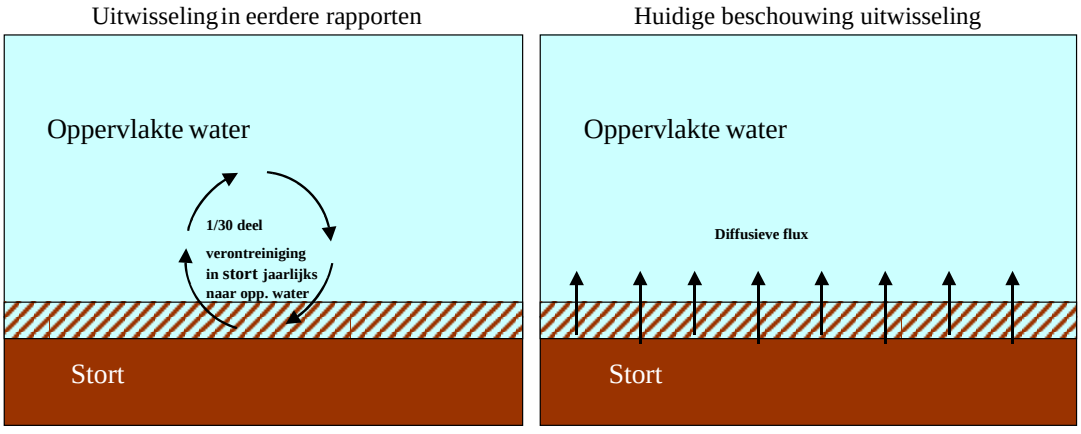
Na het in kaart brengen van de systeemeigenschappen, de stofeigenschappen en de eigenschappen van de afdeklaag, kan de emissie vanuit de emissie stort naar het oppervlaktewater en grondwater berekend worden.

Er is gerekend met een drietal inzijgingsscenario's:
1. geen inzijging (worst case situatie met betrekking tot de emissie)
2. lage inzijging
3. hoge inzijging

Voor de emissie bij het afdekken van de stort is gekeken naar:
1. afdekking met zand met een dikte van 5 tot 100 cm
2. afdekking met klei met een dikte van 10 tot 50 cm

Als bepalend voor de emissie vanuit de stort wordt het transport in de waterfase gezien. Dit houdt in dat aangenomen wordt dat de aanwezige munitie niet als vaste stof kan worden getransporteerd, maar dat eerst de stoffen dienen op te lossen[1].
Maatgevend voor de snelheid waarmee emissie plaatsvindt, is de dikte van de afdekkende laag. Dit houdt in dat aangenomen wordt dat andere mogelijk remmende processen zoals het in oplossing gaan van contaminanten (zoals metalen, organische verontreinigingen, fosfor enz.) geen extra barrière vormen ('worst case' benadering).

[1] In eerdere rapportages (RIKZ, 2001: WL, 2001) is uitgegaan van niet diffusief en/of advectief stoftransport. Een dergelijke beschrijving van stoftransport is gebaseerd op geheel andere aannamen, namelijk dat ook vaste stof uit de stort zich kan verspreiden (b.v. ten gevolge van erosie).



De huidige berekeningen zijn dan ook alleen geldig indien er geen vaste verontreinigende stoffen uit de stort worden verspreid. Een eventueel aan te brengen afdeklaag moet dit garanderen.

De emissie ten gevolge van diffusief transport in de waterfase kan als volgt omschreven worden:

diffusief transport

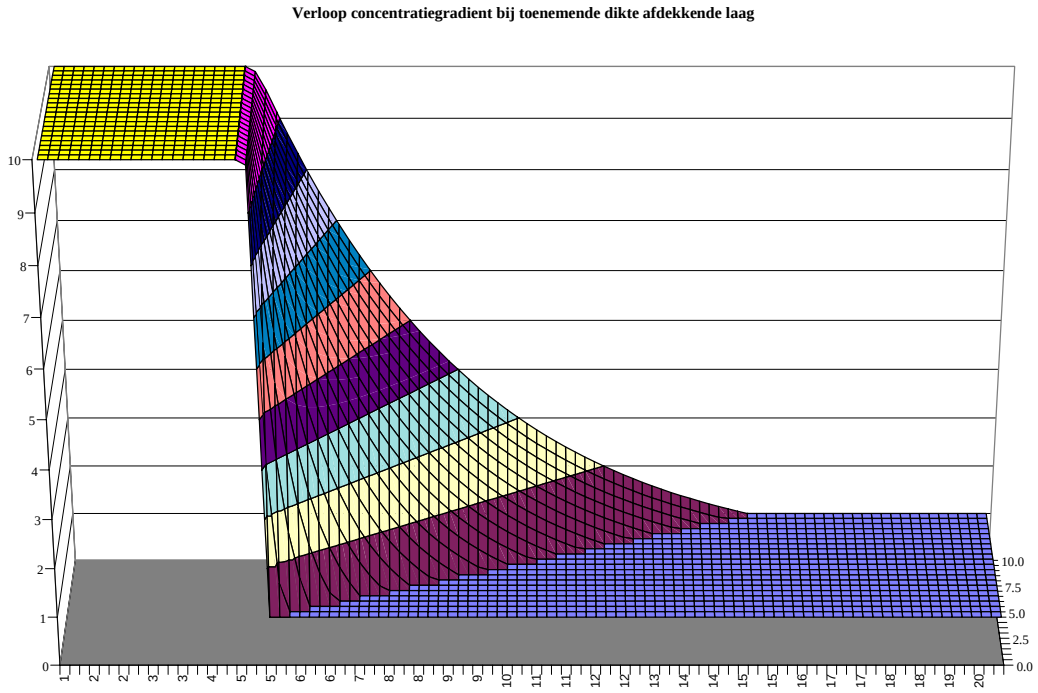
$$flux_{i,j} = D_{i,j} \cdot Opp_{i,j} \cdot (C_i - C_j) / lengte_{i,j} \quad (2)$$

waarbij:

$flux_{i,j}$	massatransport tussen segment i naar segment j door diffusie tussen segment i en j (M/t)
$D_{i,j}$	diffusie-coëfficiënt tussen segment i en segment j (O/t)
C_i	concentratie van stof in segment i (M/V)
C_j	concentratie van stof in segment j (M/V)
$Opp_{i,j}$	uitwisselingsoppervlakte tussen segment i en j (O)
$Lengte_{i,j}$	afstand tussen de centra van segment i en j (L)

De dikte van de afdeklaag is maatgevend voor het concentratieprofiel en daarmee voor de optredende diffusieve flux (emissie).

Ter illustratie van de afhankelijkheid van de diffusieve flux van de dikte van de afdeklaag een voorbeeld aan de hand van een theoretisch concentratieprofiel tussen de stort en het oppervlaktewater. De dikte van de afdeklaag is gevarieerd van 0,01 cm tot 10 cm. De concentratie in de stort is hoog (10) en in het oppervlaktewater laag (1) (Figuur 4-1).



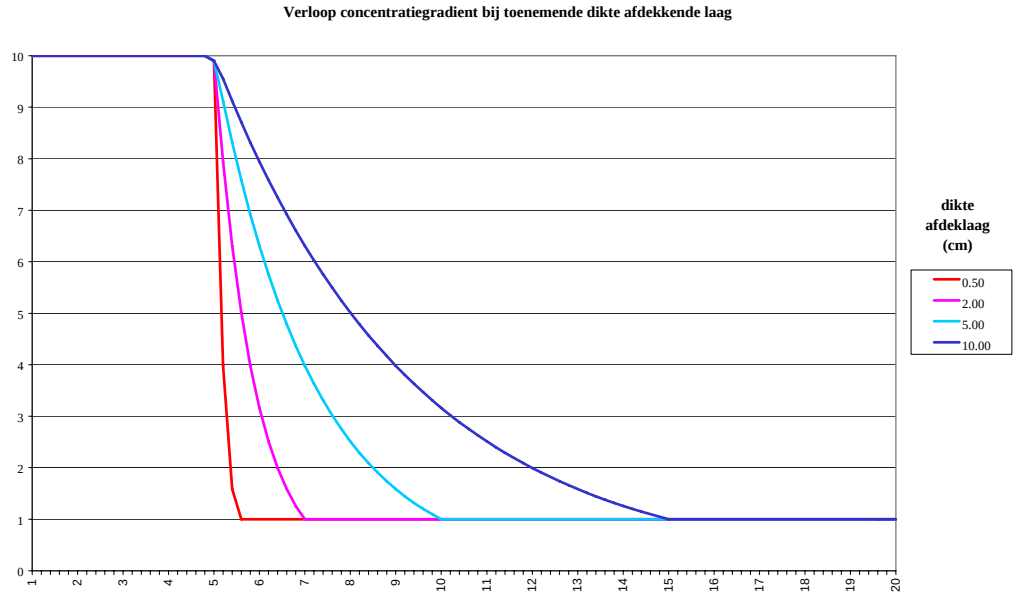
Figuur 4-1 Illustratie verloop van het theoretisch concentratieprofiel bij diverse dikte (0 tot 10 cm) van de afdeklaag

x-as: profiel
- 0-5 cm stort met concentratie 10
- 5 cm tot maximaal 15 cm afdeklaag (toenemende dikte)
- 5-15 cm tot 20 cm oppervlaktewater

y-as: dikte afdeklaag (cm)

z-as: opgeloste concentratie

De diffusieve emissieflux is sterk gerelateerd aan de concentratiegradiënt tussen de stort en het oppervlaktewater. Om het in figuur 4-1 weergeven verschil in concentratieverloop tussen beide segmenten te verduidelijken is in figuur 4-2 een 2-D selectie gemaakt voor een viertal afdeklaag dikten:



Figuur 4-2 2-D detail verloop theoretisch concentratieprofiel voor viertal afdeklaag dikten

Voor de **referentieberekening** dient een minimale afdekking aangehouden te worden om een onrealistische (oneindig hoge) flux te voorkomen. Als uitgangspunt voor de referentieberekening is een stabiele afdeklaag van 2,5 cm dik gekozen, waarbij het diffusief en advectief stoftransport door deze afdeklaag de emissie naar het oppervlaktewater bepaald.

4.5 Risico-analyse

Deze activiteit correspondeert met vraag 9.
Hier zal met expert judgement ingeschat worden wat de risico's zijn van mogelijke calamiteiten:

1. Erosiegevoeligheid onder stormcondities (korte duur).
2. Mechanisch impact door ankers, sleepnetten en schepen
3. Effect van het zinken van een schip
4. Instorten talud van de put

Bij deze risico afweging zal tevens de aard van de afdeklaag (sterkte en dikte) betrokken worden.

5 Resultaten

5.1 Hydrodynamica

De in deze studie aangehouden randvoorwaarden zijn afkomstig uit (RIKZ, 2001) en betreffen (citaat):

> In de Oosterschelde wordt de waterbeweging en daarmee het transport van stoffen bepaald door de getijuitwisseling met de Noordzee. Ter plaatse van de stortlocatie variëren de **maximale stroomsnelheden** van ca. 0,6 m/s bij doodtij tot ca. **1,0 m/s bij springtij**.
>
> De munitiestort bevindt zich in een van de **diepste delen van het geulensysteem** van de Oosterschelde. Dit geulensysteem is ontstaan onder invloed van de stroomsnelheden en getijvolumes die heersten in de tijd van voor de Deltawerken. Met name na de bouw van de stormvloedkering en de aanleg van de compartimenteringsdammen (1987), zijn de hydraulische condities sterk veranderd. Deze veranderingen worden gekarakteriseerd door een afname van het getijde verschil met ca. 13% (bij Yerseke) en een afname van de stroomsnelheden en getijvolumes van 30-40%, lit [10].
> In deze nieuwe situatie zijn de geulen over het algemeen te ruim en wordt de morfologische ontwikkeling gekarakteriseerd door een geleidelijke afname (erosie) van de platen **en het opvullen (sedimentatie) van de geulen**.
> In lit [10] wordt op basis van het verloop in de dieptelijnen geconcludeerd dat de morfologische veranderingen over de periode 1981 - 1999 erg gering zijn. Wel is er sprake van **netto aanslibbing**. Dit betekent dat in potentie de munitiestort duurzaam kan worden afgedekt met sediment, waardoor wordt voorkomen dat stoffen die vrijkomen niet rechtstreeks worden afgegeven aan de waterkolom.

Aanvullend informatie uit (Maldegem, 2001) is bij de beschouwing van de randvoorwaarden betrokken. In de diepere delen van de geul (> 15 meter) wordt over het algemeen geen hogere stroomsnelheid dan 0,6 m/sec gemeten. Als ‘worst case’ grens wordt 1,0 m/s aangehouden worden.

De gegevens leiden niet tot het naar boven bijstellen van de bovengrens van de stroomsnelheid. Er wordt daarom als randvoorwaarde in de berekeningen ook uitgegaan van een maximale stroomsnelheid aan de bodem van 1,0 m/sec.

Zeespiegelrijzing
Als scenario berekening is het effect van een 1 meter hogere zeespiegel op de emissie vanuit de munitiestort beschouwd.

Voor de hydrodynamica is aangenomen dat hierdoor de uitwisseling tussen de Oosterschelde en de Noordzee toeneemt en dat de stroomsnelheid zich zal herstellen tot het niveau van voor de stormvloedkering (mondelinge communicatie RIKZ, 2001: A. Holland en H. van Pagee). Dit houdt een toename van +15% in de uitwisseling tussen de Noordzee en de Oosterschelde, resulterend in een maximale stroomsnelheid van **1,2 m/sec**).

5.2 Fysica van de afdeklaag

De functionaliteit van de afdeklaag is:

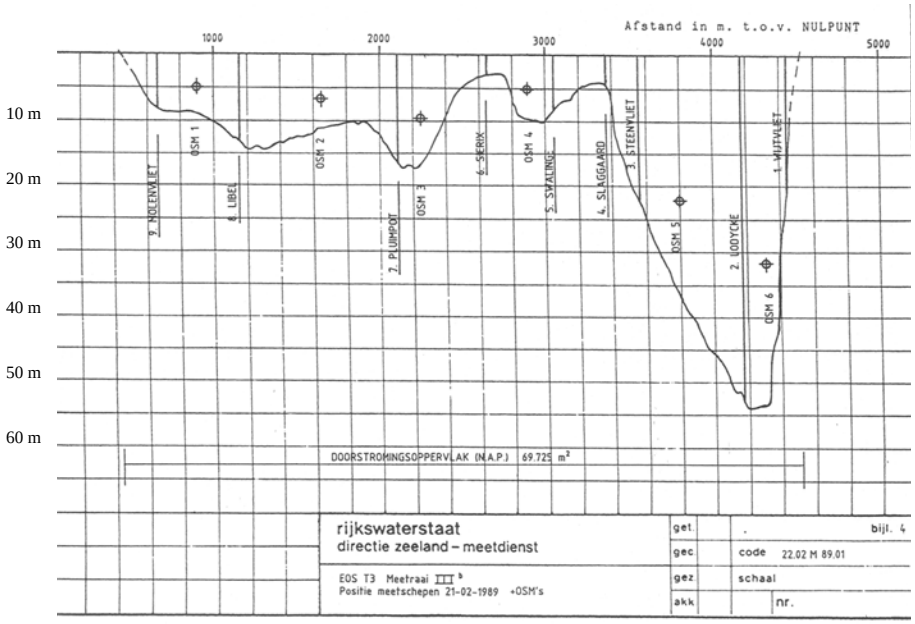
1. Het voorkomen van verspreiding van verontreinigingen uit de stort naar het oppervlaktewater door hydraulische (erosie) of mechanische (verstoring) impact;
2. Het verminderen van verspreiding van verontreinigingen uit de stort naar het oppervlaktewater door advectief en/of diffusief transport van opgeloste stoffen in het poriewater.

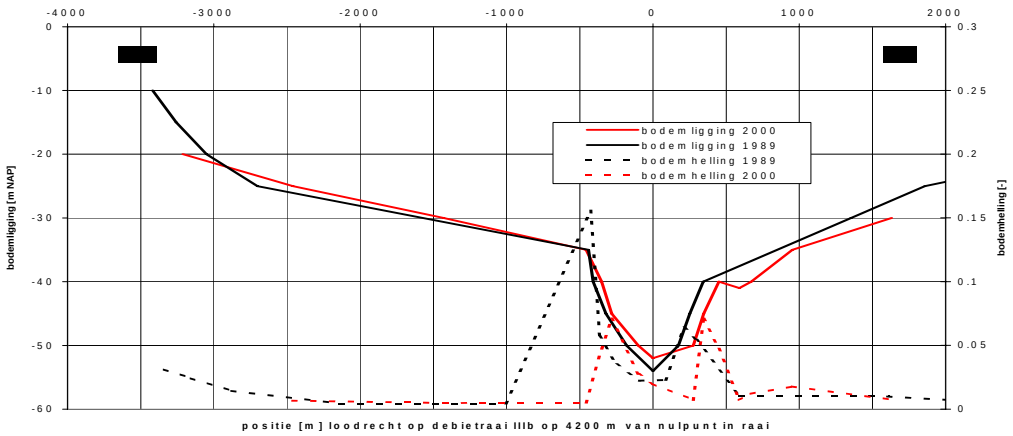
Centraal staat de eerste functionaliteit en de daarvoor benodigde stabiliteit van de afdeklaag. De analyse met betrekking tot de 2e functionaliteit (emissie) wordt behandeld in § 5.4.

5.2.1 Morfologische condities ter plaatse van de put

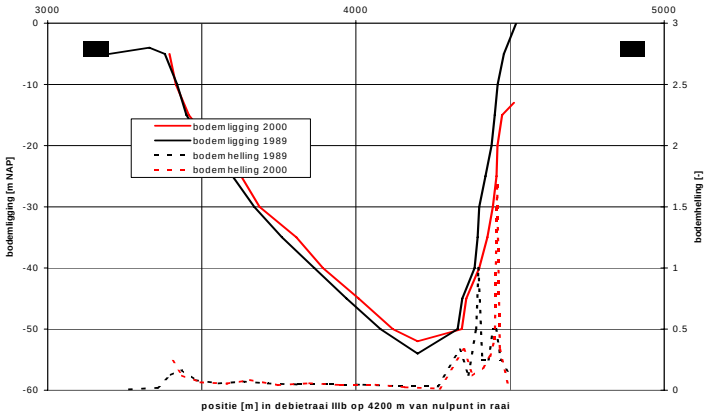
De munitie bevindt zich op een niveau van 53 tot 51 m –NAP op de bodem van de put. De locatie van de put is in Parijs-coördinaten 51250 m Oost en 405540 m Noord. In de onderstaande figuren zijn de profielen in langsrichting van de stroomgeul (NW – ZO) en in dwarsrichting (ZW – NO) weergeven ten opzichte van de bovengenoemde coördinaten. De dwarsraai valt samen met de debietraai IIIb (zie werkdocument RIKZ/AB.2001.836x). De langsraai staat loodrecht op de dwarsraai en kruist deze op 4200 m van het nulpunt van de dwarsraai. De profielen zijn ontleend aan (Maldegem, 2001).

Figuur 5-1 Meetraai door de put (van Zierikzee naar Colijnsplaat) ((Maldegem, 2001)





Figuur 5-2 Detail langsprofiel meetraai ter locatie van de stort



Figuur 5-3 Detail dwarsprofiel meetraai ter locatie van de stort

In de figuren zijn zowel de metingen van 1989 (zwart) als de recente metingen in 2000 weergeven (rood). De profielen zijn ontleend aan Hartsuiker (1999) en rapport RIKZ/AB.2001.836x. In het langsprofiel is er sprake van netto sedimentatie aan de NW-zijde van het gat en netto erosie aan de ZO-zijde. In het dwarsprofiel is er sprake van netto sedimentatie aan de ZW- zijde van het gat en netto erosie aan de NO-zijde. Tevens zijn de uit de profielen afgeleide hellingen weergeven. Het blijkt uit de profielen dat de geul zelf niet dieper komt dan 30 m –NAP. De put vormt een duidelijke discontinuïteit met redelijk steile hellingen naar een diepte van 51 m –NAP (circa 1 staat tot 20 voor het dwarsprofiel op de ZW flank van de put, zie Figuur 5-1 & Figuur 5-3). In langsrichting (Figuur 5-2) is de grootste helling 15% (ca. 1:7).

Volgens de in 2000 uitgevoerde snelheidsmetingen heeft dit vrijwel geen effect op de snelheidsverdeling en verdeeld de stroming zich over de gehele doorsnede (zie werkdocument RIKZ/AB.2001.836x).

Uitgaande van een maximale stroomsnelheid aan de bodem van de stort van 1,2 m/s (scenario zeespiegelrijzing) wordt de Chezy coëfficiënt geschat op 60 à 80 $m^{1/2}/s$. Hieruit volgt een maximale bodem schuifspanningsnelheid van 0.049 à 0.064 m/s, ofwel een maximale bodemschuifspanning van 2.4 à 4.1 Pa.

Oppervlakte golven tijdens zware storm kunnen op 20-50 m diepte worden verwaarloosd. De maximaal te verwachten golfhoogte bij een ZW to NW storm die eens in de 100 jaar kan voorkomen is ca. 3 m. Hiervan is het effect op 20-50 m diepte te verwaarlozen.

5.2.2 Algemene beschouwing erosiegevoeligheid van sedimenten

Niet-cohesieve sedimenten

In het algemeen zijn niet-cohesieve ofwel loskorrelige afdeklagen (zand/grind) meer erosiegevoelig dan cohesieve en verharde afdeklagen (klei/cement). Bij loskorrelige afdeklagen zal afhankelijk van de korrelgrootte de hydraulische bodemschuifspanning een bepaalde grenswaarde moeten overschrijden om transport mogelijk te maken. **Naarmate de korrels groter zijn zal de grenswaarde hoger liggen.**

Echter de grenswaarde hangt ook samen met de pakking van de korrels en de doorlatendheid. Bij een dichte pakking is het moeilijker korrels in beweging te krijgen dan in een losse pakking, omdat voor het mobiliseren in een dichte pakking water zal moeten stromen, voordat de korrels beschikbaar zijn voor transport. Hierbij speelt de doorlatendheid een rol.

Cohesieve sedimenten

Naarmate de activiteit van de kleimineralen groter is, is de reductie in doorlatendheid ook groter. **Bij een lage doorlatendheid (zoals in klei) is het moeilijker de korrels in beweging te krijgen dan bij een hoge doorlatendheid (zoals in zand)**.

Opvullen van de poriën in niet-cohesief sediment

De doorlatendheid is groter naarmate de poriën groter zijn. De doorlatendheid in niet-cohesieve sedimenten kan sterk afnemen, als kleine deeltjes als silt en klei in de poriën aanwezig zijn. **De erosie gevoeligheid neemt sterk af als bijvoorbeeld in een vastgepakt zand een klei/bentoniet spoeling infiltreert.** Dit wordt ook wel de vorming van een filter cake genoemd. De deeltjesgrootte van de inspoelende deeltjes speelt een belangrijke rol in de erodeerbaarheid van de filter cake. Hoe fijner de deeltjes hoe hoger de weerstand tegen erosie wordt.

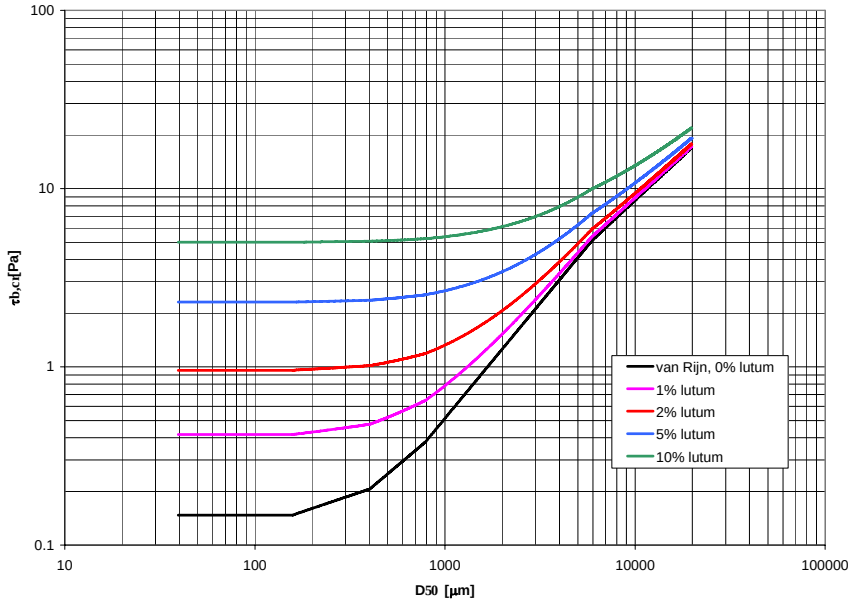
5.2.3 Beschouwing van afdekvarianten

De erosieweerstand van alleen de bentonietslurry is onvoldoende, omdat in de regel deze slurries worden aangebracht met een sterkte van ca. 10 à 100 Pa. De stromingsdruk bij de maximale snelheid van 1.25 m/s is reeds 1.5 kPa, zodat bulkerosie van het bentoniet optreedt. Als echter een filtercake kan ontstaan door infiltratie dan loopt de sterkte snel op tot voorbij de 1 kPa. Hoe hoger de sterkte, hoe groter de erosieweerstand. Daarvoor is het noodzakelijk dat de poriën van het bed, waarin de bentoniet infiltreert niet al te groot zijn. Uit recente camera beelden (TNO, 1999) blijkt, dat er een sedimentatie laag aanwezig is op de gestorte munitie, zodat mag worden aangenomen dat ter plaatse van de afdeklaag de grote ruimtes tussen de munitie in zijn opgevuld met sediment. Indien dit niet het geval is zijn deze ‘poriën’ te groot op een filtercake te realiseren met een bentonietslurry.

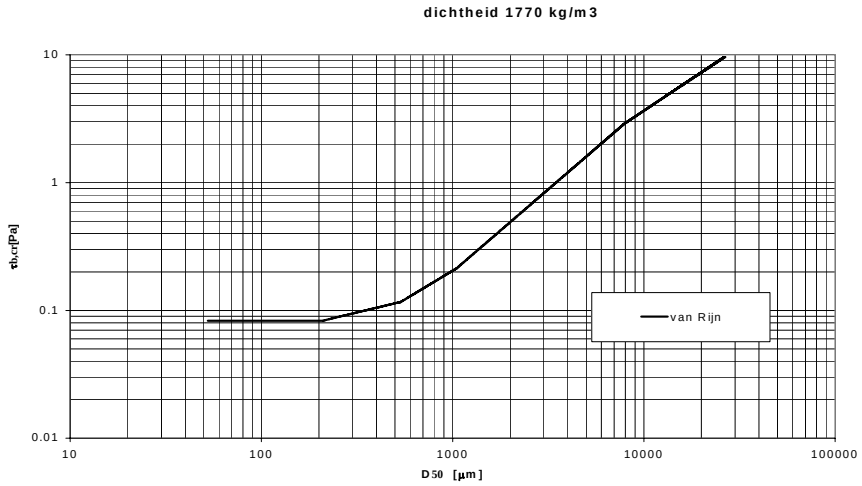
Daarom moet de bentoniet slurry gemengd worden met een zand, waarvan de verdeling zodanig is gekozen, dat een groutmengsel wordt verkregen, dat in die 'poriën' voldoende weerstand opbouwt.

In plaats van een zandlaag kan de stort ook worden afgedekt met Boomse klei, b.v. afkomstig van de aanleg van de Westerschelde tunnel. Er wordt hier uitgegaan dat de klei beschikbaar is in de vorm van brokken van orde grootte 2 à 5 cm in een bentoniet slurry. (Deze aanname moet nog bij toepassing worden geverifieerd!). Uit eerder onderzoek uitgevoerd bij WL heeft de oorspronkelijke Boomse klei ter plaatse van de tunnel een sterkte van ca. 150 kPa. Door het verweken tijdens transport en storten zal de eindsterkte van de brokken ca. 10 kPa zijn. De dichtheid van de klei is dan ca. 1700 kg/m3. Voor het begin van beweging moet dan figuur 5-4 gecorrigeerd worden voor de dichtheid van 1770 kg/m3. Dit is figuur 5-5 weergegeven. Bij de maximaal te verwachten bodemschuifspanning van 2.4 à 4.1 Pa volgt dan een D50 van minimaal 7500 à 12000 μm ofwel 7.5 à 12 mm. De verwachting is derhalve dat de kleibrokken van 2 cm en groter zullen blijven liggen. Bij de eindsterkte van ca. 10 kPa zal geen verdere verweking optreden en derhalve ook geen oppervlakte erosie, zolang de bodemschuifspanning onder dat niveau blijft. Wel kan bulk erosie optreden, maar hiervoor is minimaal een locale stroomsnelheid nodig van 3 m/s.

Door het eigengewicht van de kleilaag kan toename van de sterkte optreden door consolidatie. Dit gebeurt echter pas wanneer de effectieve spanning groter wordt dan die overeenstemt met de eindsterkte van 10 kPa: ca. 20 à 30 kPa. Bij een porositeit van de kleibrokken laag van ca. 50% en de dichtheid van 1700 kg/m3 volgt een benodigde laagdikte van meer dan 5.3 m om consolidatie te krijgen aan de onderzijde van de laag. Door de aanwezige drainage via de poriën tussen de brokken zal de consolidatie relatief snel kunnen verlopen: orde grootte weken.



Figuur 5-4 Begin van beweging voor zand/grind als functie van D_{50} en lutum gehalte



Figuur 5-5 Begin van beweging indien Boomse klei brokken worden toegepast als functie van D_{50}

Tot slot moet worden opgemerkt dat voor iedere afdeklaag geldt, dat deze kan bezwijken (scheurvorming, afschuivingen en kanalen) als de munitiestort los gepakt is. Bij optreden van vervormingen in de stort door externe invloeden zoals het bezwijken van het NO-talud, zal compactie optreden, waarbij aanwezig poriewater door de afdeklaag zal uittreden naar het oppervlaktewater.

De erosie eigenschappen van de diverse afdekvarianten zijn samengevat in de onderstaande tabel (Tabel 5-2).

Tabel 5-2 Samenvatting erosie eigenschappen afdekvarianten

Afdeklaag	τ_{cr} [Pa]	geen erosie als	haalbaarheid	opmerking
zand (onverdicht)	< 1.2	τ_b< 1.2 Pa	-	Erosie/sedimentatie berekening nodig
zandlaag afgedekt met grind	> 4.1	D_{50}> 3.5 à 4 mm	++	
zandlaag afgedekt met bentoniet	> 4.1	Kleigehalte >8%	+	Afhankelijk van infiltratie bentoniet en sterkte opbouw filtercake; resterende bentoniet wordt verwijderd door bulkerosie
afdeklaag van Boomse klei	>10000	Brokken >12mm	-/+	Afhankelijk toestand Boomse klei slurry

τ_{cr} : kritieke bodemschuifspanning
τ_b : bodemschuifspanning

5.3 Emissie naar en transport in het grondwater

5.3.1 Geohydrologie

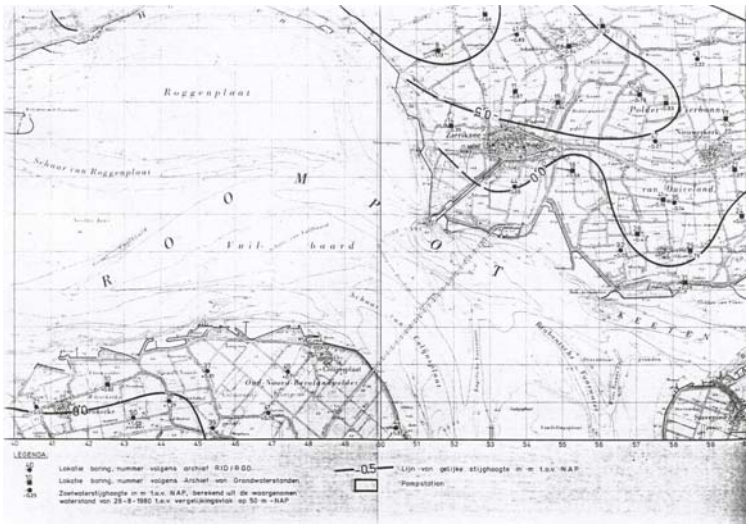
De gebruikte informatie is verkregen uit de Grondwaterkaart van Nederland, Kaartblad 36H, 42 West en Oost, 43 west (Goedereede, Zierikzee, Willemstad (TNO, 1984)).
De beschikbare hoeveelheid meetdata is beperkt en gezien de keuze voor een simpel geohydrologisch model zijn de calibratiemogelijkheden van het model eveneens beperkt. Er is daarom uitgegaan van 'worst case' aannamen met betrekking tot het potentiaalverschil tussen de munitiestort en het peil bij Zierikzee en de weerstand in het watervoerend pakket. De berekende stroomsnelheden zijn dan ook de maximaal optredende stroomsnelheden welke in het gebied verwacht kunnen worden.

De stroomsnelheid in het grondwater zijn berekend voor de volgende twee scenario's:

- Gemiddeld peil in de Oosterschelde is gelijk aan +0,27 m NAP (huidige situatie)
- Gemiddeld peil in de Oosterschelde is +1,27 m NAP (zeespiegelrijzing).

De bodem van de stort ligt op ongeveer NAP - 50 m. Dit houdt in dat water dat in de Oosterschelde infiltreert direct in het tweede watervoerende pakket (wvp) terechtkomt.

In de Oosterschelde is het gemiddeld peil +0,27 m NAP. Deze zoutwaterstijghoogte voor zeewater (dichtheid is 1,025 g/cm^3) is omgerekend naar zoet water NAP + 1,25 m. Deze stijghoogte is aangehouden aan de bovenzijde van het munitiedepot. Aan de kust van de Oosterschelde zijn voor het tweede wvp geen stijghoogtes bekend. Er zijn daarom "kustwaarden" aangehouden die variëren tussen NAP +0,3 en NAP +0,9 m (dit zijn zoetwaterstijghoogten in het 2e watervoerend pakket, afgeleid uit TNO, 1984, figuur 5-6). Deze waarden worden dan ook als minimale en maximale waarde aangenomen.



Figuur 5-6 Zoetwaterstijghoogten in het 2e watervoerend pakket (TNO, 1984)

De minimale afstand tussen depot en kust is ongeveer 300 m. De *horizontale stroming* door de stort is dan in de orde van grootte van 4 - 17 m/jr (filtersnelheid). Rekening houdend met de porositeit is de actuele stroomsnelheid ongeveer 3* zo hoog.
De *inzijgsnelheid* (verticale stroomsnelheid) ter locatie van de stort wordt geschat op 10 tot 50 cm per jaar.

Bij een peil in de Oosterschelde van NAP + 1,27 m wordt de stroomsnelheid door de stort 16 - 41 m/jr (filtersnelheid), actuele stroomsnelheid 50 - 120 m/jr. Hierbij is de aanname gedaan dat de zoete "kustwaarden" van NAP +0,3 en NAP +0,9 m niet veranderen. Dit is in de realiteit niet het geval, maar er is een 3D grondwatermodel voor nodig om te bepalen welke waarden wel realistisch zijn.

De stroomrichting is in noordnoordoostelijke tot noordoostelijke richting.

5.3.2 Emissie naar en transport in het grondwater

Diffusie, dispersie en advectief transport spelen allen een belangrijk rol in het grondwatertransport. Het gebruikte grondwatermodel is echter niet in staat de invloed van deze processen op de concentraties te kwantificeren. Wel kan op basis van de versimpelde aanname dat de transportsnelheid van de verontreiniging gelijk is aan de actuele stroomsnelheid in het grondwater gedeeld door de retardatiefactor een schatting gedaan worden van de tijdsduur die nodig is om vanuit de munitiestort de kustlijn te bereiken.

Retardatie is de vertraging van stoftransport ten opzichte van het actuele watertransport. In de meeste elementaire vorm wordt de retardatie berekend als:

$$\text{Re}\,tardatie = \frac{1}{fractie\,opgelost}$$

Voor de beschouwing van de optredende retardatiefactor in de stort is tevens rekening gehouden met de eigenschappen van de afdeklaag c.q. het watervoerend pakket (Tabel 5-3).

Tabel 5-2 Voor retardatie van belang zijnde aannamen

	Porositeit	hoeveelheid water (liter/m3)	hoeveelheid vaste stof (kg/m3)	Organisch koolstofgehalte (%)
Afdeklaag zand & WVP	0,52	517	1083	0,04
Klei	0,52	517	1083	5,0

Het organisch koolstofgehalte is voor het berekenen van de retardatie van belang omdat adsorptie van organische verontreinigingen met namen plaatsvindt aan deze component. Voor elke stof is dan ook door middel van literatuuronderzoek de specifieke binding aan organisch (kool)stof nagegaan (Tabel 5-4, zie **bijlage 1**). Indien meerdere waarden gevonden zijn is uitgegaan van de geringste bindingssterkte (dit levert de ‘worst case’ verspreiding op).

Tabel 5-3 Log Koc waarden voor de organische verontreinigingen

	Log(Koc) Minimaal	Log(Koc) Maximaal
2,4,6 TNT	2,48	3.04
2,4 DNT	2,45	
2,6 DNT	2,31	
NT	1,56	
Tolueen	1,57	2,25

(Zie voor meer informatie over verspreiding van stoffen en retardatie **Bijlage 5**).

De stofeigenschappen (**bijlage 1)** zijn samengevat weergeven in Tabel 5-4.
Voor de organische verontreinigingen wordt rekening gehouden met afbraak (halfwaardetijd) en retardatie in het watervoerend pakket (retardatiefactor).

Voor transport via het grondwater wordt uitgegaan van een drietal scenario's:

- '*worst case'*, waarbij geen inzijging plaatsvindt. Voor de transportsnelheid in het grondwater zijn de consequenties van deze variant niet met een eenvoudig model te berekenen.
- *lage snelheid.* Deze situatie komt overeen met de huidige geohydrologische situatie. Er wordt gekozen voor een 'voorzichte' schatting van de horizontale grondwaterstroomsnelheid, d.w.z. er wordt uitgegaan van een lage filtersnelheid (4 m/jr) oftewel een actuele grondwater stroomsnelheid van 10 m/jr
- *hoge snelheid*: De bovenkant van de mogelijk momenteel optredende grondwater stroomsnelheid (filtersnelheid 17 m/jr: actuele grondwaterstroomsnelheid 50 m/jr) en een zeer voorzichtige schatting voor het scenario 'zeespiegelrijzing')

De afstand van het munitiedepot tot de kust bedraagt ongeveer 300 meter. Voor de diverse scenario's kan op basis van de berekende actuele stroomsnelheid de tijdsduur van transport in het watervoerend pakket tot aan de kustlijn berekend worden (Tabel 5-5).

Tabel 5-4 Tijdsduur transport in het watervoerend pakket tot aan de kustlijn

Component	worst case'		lage stroomsnelheid		hoge stroomsnelheid	
	transsporttijd (jaar)	afbraak (%)	transsporttijd (jaar)	afbraak (%)	transsporttijd (jaar)	afbraak (%)
IJzer/C-staal	>>	n.v.t.	30	n.v.t.	6	n.v.t.
Lood	>>	n.v.t.	30	n.v.t.	6	n.v.t.
Koper	>>	n.v.t.	30	n.v.t.	6	n.v.t.
Zink	>>	n.v.t.	30	n.v.t.	6	n.v.t.
Aluminium	>>	n.v.t.	30	n.v.t.	6	n.v.t.
Nitrocellulose						
Difenylamine						
Trinitrotolueen	>>	100%	750	100%	150	99.997%
Dinitrotolueen						
2,6 DNT	>>	100%	510	100%	102	99.915%
2,4 DNT	>>	100%	720	100%	144	99.995%
Dibutylftalaat						
RDX						
Tetryl						
PETN						
Hexachloorethaan		100%	450	100%	90	100%
Zinkoxide	>>	n.v.t.	30	n.v.t.	6	n.v.t.
Bariumnitraat	>>	n.v.t.	30	n.v.t.	6	n.v.t.
Strontiumnitraat	>>	n.v.t.	30	n.v.t.	6	n.v.t.
Witte fosfor	>>	n.v.t.	30	n.v.t.	6	n.v.t.
Fosfine*						

In de huidige eenvoudige grondwatermodellering is het niet mogelijk om voor de situatie zonder inzijging de emissie naar en transport in het grondwater te berekenen. Om deze reden is in Tabel 5-3 alleen een groter dan teken (>>) getabelleerd.

Voor zware metalen wordt geen retardatie en afbraak beschouwd. Vandaar het uniforme tijdstip van doorbraak.

Voor de organische verontreinigingen is retardatie en afbraak duidelijk van invloed op de doorbraaktijd en de fractie afgebroken.

Nu de doorbraaktijd en het afbraakpercentage berekend is kan de potentiële concentratie bij kwel in de polders berekend worden en getoetst op normconcentraties (zie Tabel 5-6). Processen in het grondwater welke verdunning veroorzaken (verhouding inzijging versus overig grondwater, dispersie, diffusie) kunnen in het huidige model niet gemodelleerd kunnen worden. Er wordt dan ook van een ‘worst case’ scenario uitgegaan waarbij het verdunnend effect van deze processen niet beschouwd wordt (Tabel 5-7).

Tabel 5-5 Normconcentraties vergeleken met de maximale concentraties in de stort

Component	Normconcentratie (ugram/liter)		Concentratie in de stort (ugram/liter)	
	MTR		max conc	normoverschrijding
IJzer/C-staal	--		286511	--
Lood	1.7	NW4, grondwater	2921	1718458
Koper	1.3	NW4, grondwater	0	206
Zink	24	NW4, grondwater	28179	1174116
Aluminium	--		3804	--
Nitrocellulose				
Difenylamine				
Trinitrotolueen	0.9	Drinking water EPA, IRIS	130000	144444444
Dinitrotolueen	0.70	RIKZ, 2001		
2,6 DNT	0.20	RIKZ,2001	180000	900000000
2,4 DNT	1.31	RIKZ, 2001	300000	229007634
Dibutylftalaat				
RDX				
Tetryl				
PETN				
Hexachloorethaan	30	Vlaamse milieu-inspectie	50000	1666667
Zinkoxide	24	NW4, grondwater	28179	1174116
Bariumnitraat	200	NW4, grondwater	10850	54249
Strontiumnitraat	--		6738	--
Witte fosfor	0.025	RIKZ, 2001	584	23362620
Fosfine*				

Tabel 5-6 Potentiële concentraties bij kwel vergeleken met de norm (normoverschrijding)

Component	worst case' (ugram/liter)		lage stroomsnelheid (ugram/liter)		hoge stroomsnelheid (ugram/liter)	
	max conc met afbraak	mogelijke normoverschr. met afbr.	max conc met afbraak	mogelijke normoverschr. met afbr.	max conc met afbraak	mogelijke normoverschr. met afbr.
IJzer/C-staal	emissie en transport niet berekend		286511	--	286511	--
Lood	,,		2921	1718	2921	1718
Koper	,,		0	0	0	0
Zink	,,		28179	1174	28179	1174
Aluminium	,,		3804	--	3804	--
Nitrocellulose						
Difenylamine						
Trinitrotolueen	,,		0	0	4	4
Dinitrotolueen						
2,6 DNT	,,		0	0	153	765
2,4 DNT	,,		0	0	14	11
Dibutylftalaat						
RDX						
Tetryl						
PETN						
Hexachloorethaan	,,		0	0	0	0
Zinkoxide	,,		28179	1174	28179	1174
Bariumnitraat	,,		10850	54	10850	54
Strontiumnitraat	,,		6738	--	6738	--
Witte fosfor	,,		584	23363	584	23363
Fosfine*						

De afbreekbare stoffen (TNT, DNT en HCE) worden tijdens het transport in het grondwater grotendeels afgebroken (>99%). Desondanks kan bij een hoge grondwaterstroomsnelheid nog sprake zijn van normoverschrijding bij kwel.

Voor de metalen geldt dat retardatie en afbraak niet beschouwd zijn. Hierdoor is de potentiële concentratie bij kwel gelijk aan de concentratie in de stort. Verwacht wordt echter dat chemische processen in de stort, in het watervoerend pakket en/of in de kwelzone nog in belangrijke mate voor binding (en daarmee concentratieverlaging) zullen zorgen. Voor zware metalen wordt in eerste instantie dan ook geen potentieel risico met betrekking tot normoverschrijding bij kwel verwacht.

5.4 Emissie naar oppervlaktewater

5.4.1 Emissie en doorbraak naar het oppervlaktewater voor een niet retarderende stof

Voorafgaand aan de beschouwing van de emissie van individuele stoffen is voor een **referentie stof** die **niet retardeert** en **niet afbreekt** het effect van de afdekvarianten op de emissie naar het grond- en oppervlaktewater berekend. Deze referentiestof dient als kapstok voor de beschouwing van de individuele stoffen.

Als referentie voor de huidige situatie is aangenomen dat verontreinigingen momenteel afgedekt zijn door 2,5 cm zand[2].

De emissie uit de stort naar het oppervlaktewater wordt voor een drietal scenario's berekend:
1. geen inzijging (worst case met betrekking tot emissie naar oppervlaktewater)
2. lage inzijging (10 cm per jaar oftewel 1% van actuele horizontale stroomsnelheid scenario lage snelheid)
3. hoge inzijging (50 cm per jaar oftewel 1% van actuele horizontale stroomsnelheid scenario hoge snelheid)

Tevens is de dikte van de afdeklaag in acht stappen opgevoerd van 2,5 cm tot 100 cm. De gekozen dikten van de afdeklaag zijn vanuit chemisch perspectief geëvalueerd. Later zal ook stilgestaan worden bij de praktische uitvoerbaarheid van het aanbrengen van een (dunne) afdeklaag. Tot slot is ook de samenstelling van de afdeklaag (zand versus klei) apart in beschouwing genomen.

Behalve de na verloop van tijd optredende evenwichts-emissie (steady state emissie) wordt in Tabel 5-8 ook de tijdschaal waarop deze steady state emissie bereikt wordt weergegeven. Hierbij worden twee ijkmomenten aangehouden:
- 1% van de steady state emissie komt overeen met de situatie dat 'de eerste druppel' uit de stort in het oppervlaktewater terecht komt.
- >99% van de steady state emissie komt overeen met de tijdschaal nodig voor het bereiken van de steady state emissie (deze veranderd dan niet meer in de tijd totdat de stort bijna volledig is uitgeput)

[2] Zoals eerder opgemerkt in voetnoot 1 verschilt de aanpak met een afdeklaag op de verontreiniging van de eerder gevolgde aanpak (RIKZ, 2001: WL, 2001) waarbij aangenomen werd dat eveneens vaste stof erosie plaatsvond. De huidige aanpak is realistisch als erosie of andere vormen van sedimentverwijdering voorkomen kan worden.
De gekozen minimale afdekdikte van 2,5 cm is een geschat minimaal gemiddelde in de stort, waarbij de auteurs zich bewust zijn dat lokaal munitie aan het oppervlak zichtbaar is. Het in oplossing gaan van stoffen ter locatie van deze lokale 'crops' is echter afhankelijk van complexe reactiekinetiek en zal over het algemeen traag tot zeer traag verlopen. Door een fysisch goed gedefinieerd proces als advectief en diffusief transport door een dunne afdeklaag (2,5 cm dik) als het voor emissie snelheidsbepalend proces te beschouwen is de emissie kwantificeerbaar.

Het tijdstip van doorbraak is van belang indien voor de organische verontreinigingen ook afbraak beschouwd wordt. Indien een stof enige tijd in de afdeklaag verblijft wordt een deel van de stof al afgebroken voordat emissie naar het oppervlaktewater plaatsvindt.
Het tijdstip waarop >99% van de steady state emissie bereikt is geeft informatie over de maximale periode dat de afdeklaag als 'invanglaag' voor de verontreiniging dient. Tot aan dit tijdstip is de emissie lager dan de steady state emissie.

Tabel 5-7 Evenwichts-emissie van een niet retarderende stof naar het oppervlaktewater en de tijdschaal die nodig is om deze emissie te bereiken

		'worst case': geen infiltratie		**Tijdschaal van doorbraak** (jaren)	
		evenw. emissie naar opp. water	**% emissie**	als percentage van de steady state emissie	
afdeklaag	cm	eenheid/(m2.jaar) **	t.o.v. referentie 2,5 cm	**1%**	**>99%**
zand *	**2.5**	**0.312500**	**100%**	0.00	0
zand	5	0.154000	49%	0.01	1
zand	10	0.087000	28%	0.04	1
zand	20	0.045000	14%	0.11	1
zand	25	0.038000	12%	0.14	2
zand	30	0.031000	10%	0.19	3
zand	50	0.019200	6%	0.51	6
zand	100	0.009800	3%	1.78	25
klei	10	0.087000	28%	0.04	1
klei	25	0.038000	12%	0.14	2
klei	50	0.019200	6%	0.51	6
		lage infiltratie: infitratiesnelheid 10 cm/jaar		**Tijdschaal van doorbraak** (jaren)	
		evenw. emissie naar opp. water	**% emissie**	als percentage van de steady state emissie	
afdeklaag	cm	eenheid/(m2.jaar) **	t.o.v. referentie	**1%**	**>99%**
zand *	**2.5**	**0.275000**	**100%**	0.00	0
zand	5	0.117300	43%	0.01	1
zand	10	0.050430	18%	0.03	1
zand	20	0.015550	6%	0.10	1
zand	25	0.009549	3%	0.12	1
zand	30	0.005716	2%	0.18	2
zand	50	0.000882	0%	0.42	4
zand	100	0.000009	0%	1.30	9
klei	10	0.050430	18%	0.03	1
klei	25	0.009549	3%	0.12	1
klei	50	0.000882	0%	0.42	4
		hoge infiltratie: infitratiesnelheid 50 cm/jaar		**Tijdschaal van doorbraak** (jaren)	
		evenw. emissie naar opp. water	**% emissie**	als percentage van de steady state emissie	
afdeklaag	cm	eenheid/(m2.jaar) **	t.o.v. referentie	**1%**	**>99%**
zand *	**2.5**	**0.167600**	**100%**	0.00	0
zand	5	0.040600	24%	0.01	0
zand	10	0.005000	3%	0.01	1
zand	20	0.000240	0%	0.07	1
zand	25	0.000037	0%	0.08	1
zand	30	0.000008	0%	0.11	1
zand	50	0.000000	0%	n.v.t.	n.v.t.
zand	100	0.000000	0%	n.v.t.	n.v.t.
klei	10	0.005000	3%	0.01	1
klei	25	0.000037	0%	0.08	1
klei	50	0.000000	0%	n.v.t.	n.v.t.

De emissie in Tabel 5-8 is berekend op basis van een theoretische opgeloste concentratie van 1 in de stort en dient voor het onderling vergelijken van de diverse varianten.

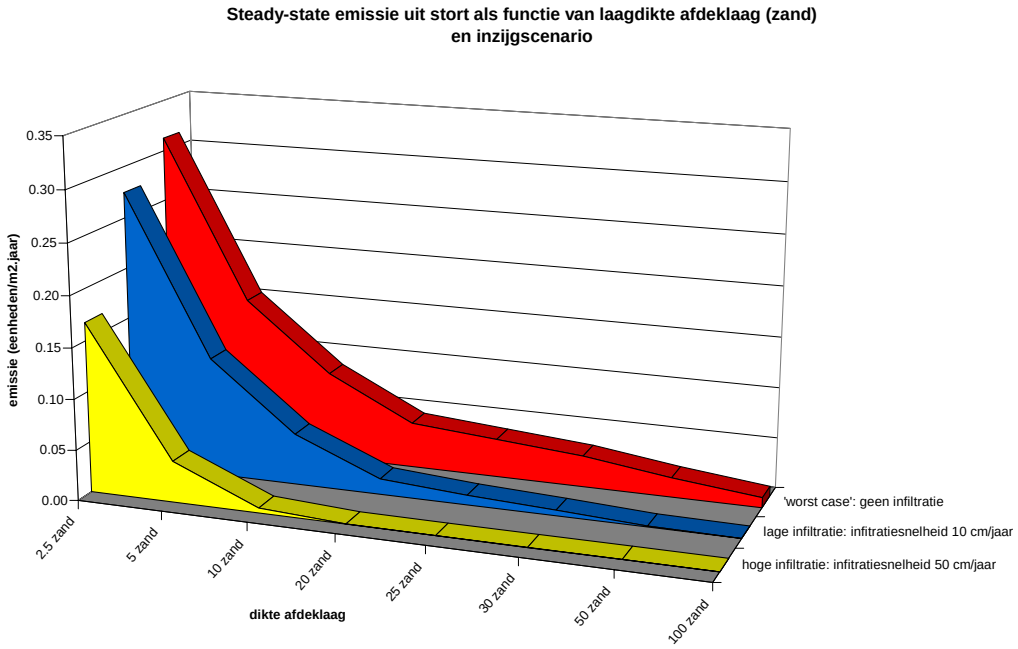
Ter illustratie van de in Tabel 5-8 berekende emissie wordt de **rol van infiltratie** toegelicht. De emissie van de voorbeeldstof neemt met 46% af indien in de referentiesituatie (dus nog zonder een eventueel nog aan te brengen afdeklaag) infiltratie met een snelheid van 50 cm per jaar plaatsvindt. Dit betekend dat bijna de helft van de diffusieve flux 'tegengehouden' wordt door het infiltrerende grondwater. Dit betekend ook dat het grondwater extra belast wordt met de voorbeeldstof.

Een ander voorbeeld is **de invloed van de laagdikte van de afdeklaag** op de emissie. Indien voor het scenario 'lage infiltratie' een afdeklaag van 10 cm schoon zand wordt gestort neemt de evenwichts-emissie af met 82%. Indien 50 cm zand wordt aangebracht bedraagt de emissie zelfs minder dan 1% van de referentie.

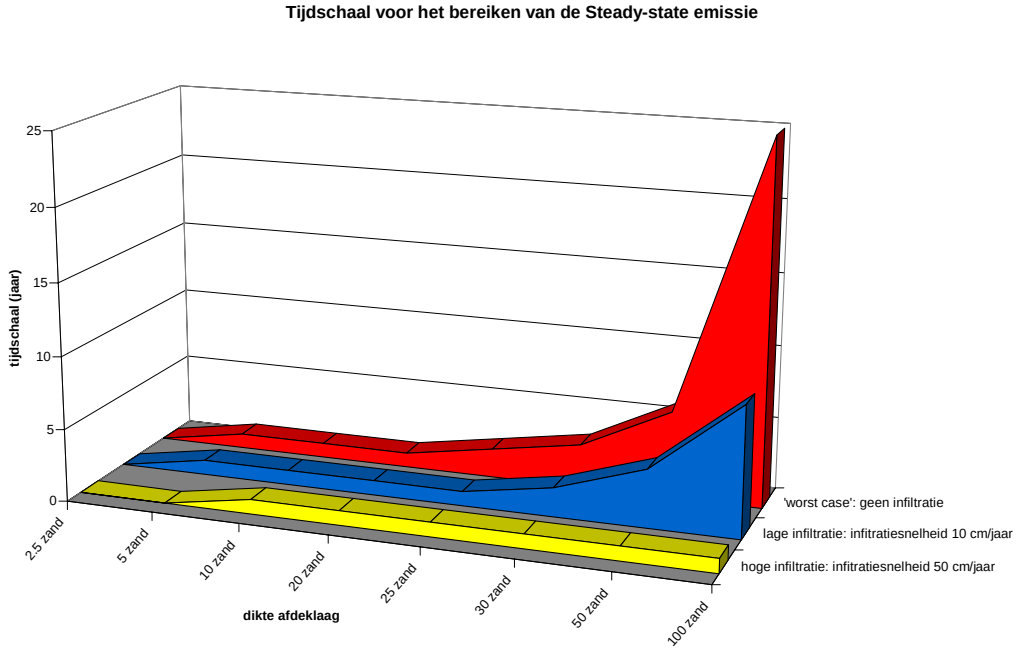
Voor een niet-retarderende stof is er geen verschil in de steady state emissie tussen een afdekking met klei of met zand. Ook voor een retarderende stof zal de steady state flux niet verschillen. Wel zal de tijdschaal nodig om deze steady state situatie te bereiken langer zijn indien klei als afdekmateriaal gebruikt wordt (dit is vooral van belang voor stoffen die afbreken)

Bij een voldoende hoge inzijging en dikte van de afdeklaag (inzijging 50 cm/jaar en afdeklaagdikte >20 cm) wordt de emissie naar het oppervlaktewater nul. Dit gaat echter wel ten kosten van de flux naar het grondwater.

De emissie uit de stort als functie van de dikte van de afdeklaag en het inzijgscenario staat grafisch weergegeven in Figuur 5-7. De benodigde tijd om deze steady-state emissie te bereiken staat weergeven in Figuur 5-8.



Figuur 5-7 Steady-state emissie uit de stort bij diverse afdekvarianten



Figuur 5-8 Tijdschaal waarop steady state emissie bereikt wordt

5.4.2 Emissie en doorbraak per stof naar het oppervlaktewater

Met behulp van de emissie berekening voor een niet-retarderende stof (paragraaf 5.4.1) en de eerder afgeleide stofeigenschappen kan de emissie voor de individuele stoffen naar het oppervlaktewater berekend worden. Samenvattend worden de randvoorwaarden gevormd door:

- Optredende maximale opgeloste concentratie (Tabel 4-1)
- Emissie referentiestof als functie van de dikte van de afdeklaag (Tabel 5-8)

Voor de organische verontreinigingen geldt aanvullend aan deze randvoorwaarden afbraak eveneens een rol speelt in de uiteindelijke emissie uit de stort.
Voor het berekenen van de fractie die afbreekt voordat de stof in het oppervlaktewater terecht komt zijn de volgende gegevens van belang:

- De retardatiefactor (Tabel 4-1)
- De afbraaksnelheid (halfwaardetijd) (Tabel 4-1)
- De samenstelling van de afdeklaag (voor het berekenen van de retardatietijd) (Tabel 5-3)
- Het doorbraaktijdstip voor een niet-retarderende stof (Tabel 5-8)

Tabel 5-9 geeft voor de organische verontreinigingen de berekende doorslagtijd weer (tijdstip waarop de emissie >1% van steady state emissie bedraagt). De doorslagtijd wordt berekend als functie van de dikte van de afdeklaag en staat weergegeven in kolommen 5 t/m 12.

Voor elk van de drie gehanteerde scenario's (worst case, lage infiltratie en hoge infiltratie) is de doorslagtijd berekend

Met behulp van de afbraaksnelheid (weergegeven in kolom 4) en de retardatie (weergegeven in kolom 2 en 3) kan het tijdens transport in de afdeklaag afgebroken percentage van de verontreiniging worden berekend. De afgebroken percentages staan weergegeven in de tweede helft van Tabel 5-9.

De emissie van stoffen staat in Tabel 5-10 weergegeven. De emissie betreft de steady state emissie. Ook in Tabel 5-10 wordt voor elk van de drie scenario's de emissie berekend als functie van de dikte van de afdeklaag (hier de kolommen 2 t/m 9).
In de Tabel is onderscheidt gemaakt tussen de emissie van afbreekbare en van niet-afbreekbare stoffen. De bovenste helft van de Tabel betreft de afbreekbare stoffen, de onderste helft de niet-afbreekbare stoffen.

Tabel 5-9 Doorslagtijd (jaar) en afgebroken percentage per organische verontreiniging

Doorslagtijd voor retarderende stoffen

Component	Retardatie factor		t 1/2	'worst case' Emissie: geen infiltratie doorslagtijd in jaar							
				Afdeklaag zand (cm)					Afdeklaag klei (cm)		
	zand	klei	jaar	2.5	10	25	50	100	10	25	50
Trinitrotolueen	25	3166	10	0.1	1.0	3.5	12.8	45.1	130	434	1605
Dinitrotolueen											
2,6 DNT	17	2141	10	0.0	0.7	2.3	8.7	30.5	88	293	1085
2,4 DNT	24	2955	10	0.1	1.0	3.2	12.0	42.1	121	405	1498
Hexachloorethaan	15	1822	1	0.0	0.6	2.0	7.4	26.0	75	250	923

Component	Retardatie factor		t 1/2	Emissie bij lage infiltratie: infitratiesnelheid 10 cm/jaar (mg/(m2.jaar)							
				Afdeklaag zand (cm)					Afdeklaag klei (cm)		
	zand	klei	jaar	2.5	10	25	50	100	10	25	50
Trinitrotolueen	25	3166	10	0.1	0.7	3.1	10.8	33.0	87	390	1344
Dinitrotolueen											
2,6 DNT	17	2141	10	0.0	0.5	2.1	7.3	22.3	59	264	909
2,4 DNT	24	2955	10	0.1	0.6	2.9	10.0	30.8	81	364	1255
Hexachloorethaan	15	1822	1	0.0	0.4	1.8	6.2	19.0	50	225	774

Component	Retardatie factor		t 1/2	Emissie bij hoge infiltratie: infitratiesnelheid 50 cm/jaar (mg/m2.jaar)							
				Afdeklaag zand (cm)					Afdeklaag klei (cm)		
	zand	klei	jaar	2.5	10	25	50	100	10	25	50
Trinitrotolueen	25	3166	10	0.1	0.3	2.1	5.2	15.9	43	260	651
Dinitrotolueen											
2,6 DNT	17	2141	10	0.0	0.2	1.4	3.5	10.8	29	176	440
2,4 DNT	24	2955	10	0.1	0.3	1.9	4.9	14.9	40	243	607
Hexachloorethaan	15	1822	1.00	0.0	0.2	1.2	3.0	9.2	25	150	374

Percentage van de emissie dat afbreekt voordat oppervlaktewater bereikt wordt

Component	Retardatie factor		t 1/2	'worst case' Emissie: geen infiltratie percentage afgebroken							
				Afdeklaag zand (cm)					Afdeklaag klei (cm)		
	zand	klei	jaar	2.5	10	25	50	100	10	25	50
Trinitrotolueen	25	3166	10	0.5%	7.0%	21.4%	58.9%	95.6%	100.0%	100.0%	100.0%
Dinitrotolueen											
2,6 DNT	17	2141	10	0.3%	4.8%	15.0%	45.2%	87.9%	99.8%	100.0%	100.0%
2,4 DNT	24	2955	10	0.4%	6.5%	20.1%	56.4%	94.6%	100.0%	100.0%	100.0%
Hexachloorethaan	15	1822	1	2.7%	34.0%	74.9%	99.4%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

Component	Retardatie factor		t 1/2	lage infiltratie: infitratiesnelheid 10 cm/jaar percentage afgebroken							
				Afdeklaag zand (cm)					Afdeklaag klei (cm)		
	zand	klei	jaar	2.5	10	25	50	100	10	25	50
Trinitrotolueen	25	3166	10	0.5%	4.7%	19.5%	52.6%	89.8%	99.8%	100.0%	100.0%
Dinitrotolueen											
2,6 DNT	17	2141	10	0.3%	3.2%	13.6%	39.6%	78.7%	98.3%	100.0%	100.0%
2,4 DNT	24	2955	10	0.4%	4.4%	18.3%	50.1%	88.1%	99.6%	100.0%	100.0%
Hexachloorethaan	15	1822	1	2.7%	24.2%	71.2%	98.6%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

Component	Retardatie factor		t 1/2	hoge infiltratie: infitratiesnelheid 50 cm/jaar percentage afgebroken							
				Afdeklaag zand (cm)					Afdeklaag klei (cm)		
	zand	klei	jaar	2.5	10	25	50	100	10	25	50
Trinitrotolueen	25	3166	10	0.5%	2.4%	13.4%	30.3%	66.9%	95.1%	100.0%	100.0%
Dinitrotolueen											
2,6 DNT	17	2141	10	0.3%	1.6%	9.3%	21.6%	52.6%	86.9%	100.0%	100.0%
2,4 DNT	24	2955	10	0.4%	2.2%	12.6%	28.6%	64.4%	94.0%	100.0%	100.0%
Hexachloorethaan	15	1822	1	2.7%	12.9%	56.4%	87.5%	99.8%	100.0%	100.0%	100.0%

Tabel 5-8 Steady state emissie uit de munitiestort

Steady state emissie uit het munitiedepot naar het oppervlaktewater voor afbreekbare stoffen

Scenario	Afdeklaag zand (cm)					Afdeklaag klei (cm)		
stof	2.5	10	25	50	100	10	25	50
'worst case' Emissie: geen infiltratie (mg/(m2.jaar))								
Trinitrotolueen	40.43	10.52	3.88	1.03	0.06	0.00	0.00	0.00
Dinitrotolueen								
2,6 DNT	56.07	14.91	5.81	1.89	0.21	0.04	0.00	0.00
2,4 DNT	93.33	24.40	9.11	2.51	0.16	0.01	0.00	0.00
Hexachloorethaan	15.20	2.87	0.48	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Emissie bij lage infiltratie: infitratiesnelheid 10 cm/jaar (mg/(m2.jaar))								
Trinitrotolueen	35.58	6.25	1.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00
Dinitrotolueen								
2,6 DNT	49.34	8.79	1.48	0.10	0.00	0.16	0.00	0.00
2,4 DNT	82.13	14.46	2.34	0.13	0.00	0.06	0.00	0.00
Hexachloorethaan	13.37	1.91	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Emissie bij hoge infiltratie: infitratiesnelheid 50 cm/jaar (mg/m2.jaar)								
Trinitrotolueen	21.68	0.63	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
Dinitrotolueen								
2,6 DNT	30.07	0.89	0.01	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00
2,4 DNT	50.05	1.47	0.01	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00
Hexachloorethaan	8.15	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

teady state emissie uit het munitiedepot naar het oppervlaktewater voor niet afbreekbare stoffen

Scenario	Afdeklaag zand (cm)					Afdeklaag klei (cm)		
stof	2.5	10	25	50	100	10	25	50
'worst case' Emissie: geen infiltratie (mg/(m2.jaar))								
IJzer/C-staal	89.53	24.93	10.89	5.50	2.81	24.93	10.89	5.50
Lood	0.91	0.25	0.11	0.06	0.03	0.25	0.11	0.06
Koper	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zink	8.81	2.45	1.07	0.54	0.28	2.45	1.07	0.54
Aluminium	1.19	0.33	0.14	0.07	0.04	0.33	0.14	0.07
Zinkoxide	8.81	2.45	1.07	0.54	0.28	2.45	1.07	0.54
Bariumnitraat	3.39	0.94	0.41	0.21	0.11	0.94	0.41	0.21
Strontiumnitraat	2.11	0.59	0.26	0.13	0.07	0.59	0.26	0.13
Witte fosfor	0.18	0.05	0.02	0.01	0.01	0.05	0.02	0.01
Fosfine*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Emissie bij lage infiltratie: infitratiesnelheid 10 cm/jaar (mg/(m2.jaar))								
IJzer/C-staal	78.79	14.45	2.74	0.25	0.00	14.45	2.74	0.25
Lood	0.80	0.15	0.03	0.00	0.00	0.15	0.03	0.00
Koper	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zink	7.75	1.42	0.27	0.02	0.00	1.42	0.27	0.02
Aluminium	1.05	0.19	0.04	0.00	0.00	0.19	0.04	0.00
Zinkoxide	7.75	1.42	0.27	0.02	0.00	1.42	0.27	0.02
Bariumnitraat	2.98	0.55	0.10	0.01	0.00	0.55	0.10	0.01
Strontiumnitraat	1.85	0.34	0.06	0.01	0.00	0.34	0.06	0.01
Witte fosfor	0.16	0.03	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00
Fosfine*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Emissie bij hoge infiltratie: infitratiesnelheid 50 cm/jaar (mg/m2.jaar)								
IJzer/C-staal	48.02	1.43	0.01	0.00	0.00	1.43	0.01	0.00
Lood	0.49	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Koper	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zink	4.72	0.14	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00
Aluminium	0.64	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Zinkoxide	4.72	0.14	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00
Bariumnitraat	1.82	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
Strontiumnitraat	1.13	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
Witte fosfor	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fosfine*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Ter referentie wordt in Tabel 5-11 eveneens de in (RIKZ, 2001; WL, 2001) aangehouden 'worst case' emissies weergeven (deze zijn omgerekend van kg/jaar voor de gehele munitiestort naar mg/(m2.jaar)). Het uitgangspunt voor de huidige berekeningen en de emissieberekeningen (RIKZ, 2001; WL, 2001) verschilt echter sterk, zie voetnoot 1 en 2.

Tabel 5-9 'Worst case' emissie zoals toegepast in (RIKZ, 2001; WL, 2001), omgerekend naar emissie per m^2

Component	RIKZ, 2001 emissie mg/(m2.jaar)
IJzer/C-staal	543878
Lood	85714
Koper	41786
Zink	22500
Aluminium	25510
Nitrocellulose	138776
Difenylamine	1633
Trinitrotolueen	101020
Dinitrotolueen	16020
2,6 DNT	
2,4 DNT	
Dibutylftalaat	4796
RDX	5612
Tetryl	3367
PETN	2245
Hexachloorethaan	10000
Zinkoxide	10000
Bariumnitraat	1429
Strontiumnitraat	857
Witte fosfor	1020
Fosfine*	

grijze waarden zijn in deze studie niet beschouwde stoffen.

Alleen klei of een relatief dikke zandlaag (>50 cm) is in staat de organische verontreinigingen gedurende langere tijd te retarderen (zie Tabel 5-9). Indien de doorslagtijd toeneemt neemt het afgebroken percentage van de verontreiniging toe. Het aanbrengen van een kleilaag van één decimeter zou voldoende zijn om voor bijna alle scenario's en bijna alle beschouwde organische verontreinigingen de verblijftijd voor afbreekbare stoffen zodanig te verlengen dat 90% of meer van de verontreiniging afbreekt voordat emissie naar het oppervlaktewater plaatsvindt. Indien uitsluitend zand als afdekmateriaal toegepast wordt bedraagt het percentage afgebroken organische verontreiniging bij het afdekken met een 1 meter dikke zandlaag altijd nog meer dan 50%.

De op basis van diffusief en advectief transport in het poriewater berekende emissie naar het oppervlaktewater (Tabel 5-10) is vele malen lager dan de eerder gehanteerde emissie in (RIKZ, 2001; WL, 2001). Dit geldt ook voor de referentie variant, d.w.z. de variant waarbij geen afdeklaag is aangebracht. Paragraaf 5.4.3 gaat nader in op de gevolgen van de lagere emissie op de opgeloste concentraties in de Oosterschelde.

Afdekken met zand of klei zorgt voor een nog verdere afname van de emissie. Een 10 cm dikke zandlaag is ook voor de niet-afbreekbare stoffen al in staat om de emissie met een factor 3½ (worst case scenario) tot een factor 33 (hoge infiltratie) af te doen nemen.

Een dergelijk dunne zandlaag is technisch echter niet realiseerbaar. Een dikkere zandlaag van 50 cm of meer, eventueel nog 'verrijkt' met klei (b.v. voor de vorming van een filtercake, zie paragraaf 5.2.2), zal de emissie van niet-afbreekbare stoffen nog sterker doen afnemen en de emissie van afbreekbare verontreinigingen (bijna) volledig voorkomen.

5.4.3 Effect emissie op oppervlaktewaterconcentratie

In (RIKZ, 2001; WL, 2001) zijn de berekende emissies gebruikt als uitgangspunt voor een 3D hydrodynamische berekening van de opgeloste concentraties in de Oosterschelde.
In deze studie is geen gebruik gemaakt van een hydrodynamisch model. Echter, wel kan de in deze studie berekende emissie vergeleken worden met de in (RIKZ, 2001; WL, 2001) berekende emissie en concentraties in Oosterschelde. Tabel 5-12 geeft deze vergelijking weer voor het in deze studie gehanteerde 'worst case' scenario.

De oppervlaktewater concentraties in de Oosterschelde zijn berekend op basis van de emissies bij het in deze studie gehanteerde 'worst case' scenario (geen infiltratie). Hierbij zijn drie verschillende afdekvarianten beschouwd:

- Geen afdekking (referentie)
- 20 cm zand
- 50 cm zand

Voor oppervlaktewater gelden veelal normconcentraties. In Tabel 5-12 zijn, voor zover van toepassing, de MTR waarden voor oppervlaktewater opgenomen (kolom 2 geeft de normconcentratie, kolom 3 de bronvermelding). Door de concentraties in de Oosterschelde ten gevolge van de emissie uit de stort te vergelijken met de normconcentratie kan getoetst worden of normoverschrijding optreedt. Niet alleen de berekende concentraties uit de huidige studie worden getoetst (de laatste kolom), ook de eerder (RIKZ, 2001; WL, 2001) berekende 'worst case' concentratie is ter referentie opgenomen en getoetst (één na laatste kolom).

Tabel 5-10 Maximale opgeloste concentraties in de Oosterschelde

Component	**Normconcentratie** meestal gedefinieerd als MTR (Maximaal Toelaatbaar Risico)		**[Cw]Max berekend voor GvZzee (ug/l)**				**[Cw]Max GvZzee > norm**	
			'worst case' scenario: geen infiltratie			**RIKZ, 2001**		
	(ug/l)	**bron**	referentie	20 cm zand	50 cm zand	Tabel 4.1	**RIKZ, 2001**	**huidig**
IJzer/C-staal	--		0.0110	0.0016	0.0007	66.7	nee	nee
Lood	1.7	NW4, grondwater	0.0001	0.0000	0.0000	10.5	**ja**	nee
Koper	1.3	NW4, grondwater	0.0000	0.0000	0.0000	5.1	**ja**	nee
Zink	24	NW4, grondwater	0.0011	0.0002	0.0001	2.8	nee	nee
Aluminium	--		0.0001	0.0000	0.0000	3.1	nee	nee
Nitrocellulose						17.0	**ja**	
Difenylamine						0.2	**ja**	
Trinitrotolueen	0.9	Drinking water EPA, IRIS	0.0049	0.0006	0.0001	12.3	**ja**	nee
Dinitrotolueen	0.70	RIKZ, 2001				1.9	**ja**	
2,6 DNT	0.20	RIKZ,2001	0.0066	0.0008	0.0002	1.0		nee
2,4 DNT	1.31	RIKZ, 2001	0.0111	0.0013	0.0003	1.0		nee
Dibutylftalaat						0.6	**ja**	
RDX						0.7	**ja**	
Tetryl						0.4	**ja**	
PETN						0.3	**ja**	
Hexachloorethaan	30	Vlaamse milieu-inspectie	0.0018	0.0001	0.0000	1.2	nee	nee
Zinkoxide	24	NW4, grondwater	0.0011	0.0002	0.0001	1.2	nee	nee
Bariumnitraat	200	NW4, grondwater	0.0005	0.0001	0.0000	0.2	nee	nee
Strontiumnitraat	--		0.0002	0.0000	0.0000	0.1	nee	nee
Witte fosfor	0.025	RIKZ, 2001	0.0000	0.0000	0.0000	0.125	**ja**	nee
Fosfine*								

Zoals uit Tabel 5-12 blijkt bedraagt in de huidige berekeningen de bijdrage van de munitiestort aan de opgeloste concentraties in de Oosterschelde slechts enkele nanogram per liter. Dit geldt ook indien geen aanvullende afdekking plaatsvindt! Niet alleen de metalen kennen een dergelijke lage concentratie, ook de concentratie van de organische verontreinigingen is vele malen minder dan de MTR.

Normoverschrijding in het oppervlaktewater van de Oosterschelde ten gevolge van de emissie uit de munitiestort zal ook onder worst case condities niet voorkomen *mits stoftransport uitsluitend via diffusief of advectief transport in het poriewater plaatsvindt.*
Dit houdt in dat processen zoals erosie en resuspensie voorkomen dienen te worden. Afdekken van de stort is dan ook met namen zinvol om aan deze laatste randvoorwaarden te voldoen.

Vanuit chemisch perspectief hoeven geen eisen aan de afdeklaag gesteld te worden om de concentratie in het oppervlaktewater beneden de MTR waarden te houden. Dit houdt in dat elk type afdeklaag dat kan garanderen dat erosie van de munitiestort niet plaatsvindt voldoet. Ook een afdeklaag die wel erodeert maar gedurende de gewenste beschermingsperiode voldoende dikte heeft om de stort zelf te beschermen voldoet. Uit paragraaf 5.2 blijkt dat een zandlaag afgedekt met grind of zandlaag afgedekt met bentoniet (filtercake) aan deze randvoorwaarden kunnen voldoen. De dikte van de afdeklaag hoeft slechts zodanig te zijn dat deze technisch realiseerbaar is.

5.5 Risico-analyse

1 Erosiegevoeligheid onder stormcondities

De stort ligt op een diepte van diepte van 20 tot 50 meter. Oppervlakte golven tijdens zware storm kunnen op 20-50 m diepte worden verwaarloosd. De maximaal te verwachten golfhoogte bij een ZW to NW storm die eens in de 100 jaar kan voorkomen is ca. 3 m. Hiervan is het effect op 20-50 m diepte te verwaarlozen.

Wat wel voor kan komen zijn hoge stroomsnelheden bij springvloed. Deze hoge stroomsnelheden zijn echter in de berekeningen verdisconteerd (en resulteerde in de toetsing voor een maximale stroomsnelheid van 1,0 m/sec onder de huidige condities en 1,2 m/sec voor het scenario met een verhoogde zeespiegel).

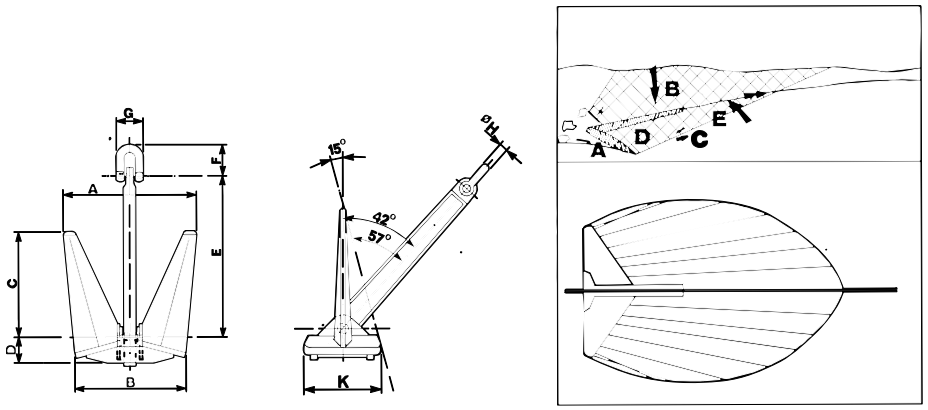
2 Controle benodigde dikte van een afdekkende zandlaag ter voorkoming resuspensie sliblaag door ankers

Een van de randvoorwaarden voor de zandlaag is, dat het indringen en krabben van een anker niet resulteert in resuspensie/erosie van de onderliggende sliblaag. Er is aangenomen dat het grootste anker dat naar verwachting door (recreatie)boten zal worden gebruikt een gewicht heeft van ca. 10 kg. Eén van de meer efficiënte ankers, d.w.z. met een relatief grote verhouding houdkracht/gewicht en daarmee een hoog risico voor resuspensie van slib, is het type pool-N anker (zie figuur 5-9).

Een anker van 10 kg heeft een bladlengte van 235 mm onder een hoek van 42 graden, en steekt maximaal 157 mm diep; de werkende breedte is 255 mm. Een dergelijk anker heeft in vast gepakt zand op een waterdiepte van 2 m een maximale houdkracht van ongeveer 5 kN.

Tijdens het krabben van het anker ploegt het anker door de zandlaag. Als de zandlaag dikker is dan ca. tweemaal steekdiepte dan zal de onderliggende sliblaag niet bezwijken. Naarmate het zand losser gepakt is wordt de houdkracht minder en is de grootte van de bezwijkzone kleiner.

De ontwerp zandlaagdikte van 25 cm is slechts 1.6 maal de steekdiepte. Gezien de maximale sterkte van de sliblaag van ca. 1 kPa bestaat er een kans dat in een vast gepakte zandlaag een gedeelte van de sliblaag mee omgeploegd wordt en vermengd wordt met het zand. Doch dit zal beperkt blijven tot de onderste 10 cm van de zandlaag zodat resuspensie vanuit het zandslibmengsel naar de waterverticaal kan worden verwaarloosd.



Figuur 5-9 Pool-N anker en bezwijkzone

Conclusie met betrekking tot een kleinschalige mechanisch impact:

Een afdeklaagdikte van 25 cm zand is net voldoende om mechanische verstoring (ankeren) door recreatieboten te voorkomen. Echter, om ook voor beroepsvaart (met ankers van veel meer dan 10 kg) verstoring van de afgedekte sliblaag te voorkomen dient een afdeklaagdikte van 50 cm te worden aangehouden of dient ankeren voorkomen te worden.

3 Effect van het zinken van een schip

Een zinkend schip kan lokaal de afdeklaag verstoren. Hoewel de dit lokaal de emissie enigszins kan beïnvloeden is het effect op de totale emissie uit de stort verwaarloosbaar.

Op de vraag of de bij het zinken van een schip optredende drukgolf tot het ontploffen van nog in de stort aanwezige granaten kan leiden kan het WL geen uitspraak over doen. De (niet publiek toegankelijke) TNO rapporten (TNO, 1994; TNO, 1999; TNO 2000) zouden op dit punt uitsluitsel moeten geven.
Voor het opgeloste TNT dat zich in de afdeklaag en in het watervoerend pakket bevindt bestaat in ieder geval geen ontploffingsrisico (de concentratie is te laag).

4 Instorten van het talud

In dwarsrichting treden aan de NO zijde van de het gat zeer steile hellingen op van 100% (1:1) in 1989 tot >100% in 2000. In deze periode is het talud ca. 30- 50 m opgeschoven. Gezien de hellingen is dit niet door erosie, maar door bezwijken (bressen) van het talud veroorzaakt. Het is duidelijk dat het talud van de geul aan de NO-zijde niet stabiel is. Derhalve zal voor wat betreft de tweede functionaliteit van de afdeklaag nabressen van het talud aan de NO zijde van de geul ter plaatse van het gat moeten worden meegenomen.

Instorten van het talud kan worden aangeduid als een grootschalige impact. Het effect van een afdeklaag op de grootschalige impact is beperkt. De grootschalige impact bestaat uit enerzijds het bezwijken van de taluds van de put, waarbij grote afschuivingen en zettingsvloeiingen kunnen optreden, en anderzijds bezwijken van de ondergrond van het stort door aardbevingen. Het bezwijken van de taluds kan eveneens door aardbevingen worden geïnitieerd, maar kan ook optreden door uitschuring en lokaal vloeien van minder gepakte zandlagen die uitkomen op het talud. Daar de bestaande taluds vrij steil zijn en er bovendien vrijwel constant sprake is van intredend water in het talud is er sprake van vast gepakt zand, waardoor het risico van zettingsvloeiingen klein is. Wel is het mogelijk dat door uitschuring de vast gepakte zanden in het talud door middel van bresvorming bezwijken. Voor de NO zijde van de geul ter plaatse van de stort is hiervoor een sterke indicatie gezien het verschil in profiel metingen in de periode van 1989 – 2000. Om dit te verifiëren zou in detail de bodemligging van de put in kaart moeten worden gebracht, waaruit moet blijken of bresvorming dan wel zettingsvloeiingen in het verleden zijn opgetreden.

Voor het initiëren van grootschalig bezwijken door aardbevingen is zeker in vast gepakte zanden veel energie nodig. Alleen ondiepe aardbevingen (< 15 km) van 5 of meer op de schaal van Richter zijn hiertoe mogelijk in staat. Gezien de aanwezigheid van de Booms klei op grotere diepte zal middels berekeningen moeten worden aangetoond of er sprake kan zijn van versterking (opslingering) van de verplaatsingen ter plaatse van de stort. De kans dat een dergelijke aardbevingen zich in de te beschouwen leeftijdsperiode van het stort (200 jaar) voordoet is erg klein. Voor een juiste kwantificering daarvan zal in samenwerking met GeoDelft en TNO-NITG een studie moeten worden uitgevoerd.

Indien er grootschalig bezwijken optreedt, waarbij taluds instorten, dan wel zettingsvloeiingen optreden, zal over enkele meters diepte zowel de stort als eventuele afdeklaag bezwijken, waarbij poriewater van de stort kan uitwisselen met de waterverticaal. De afdeklaag zelf heeft hierop alleen een positief effect wanneer de laag voldoende dik is om na het bezwijken de onderliggende stort blijvend af te dekken. Hiervoor is het noodzakelijk dat de afdeklaag de vervormingen in de stort kan volgen en zelf voldoende massa heeft om de zettingsvloeiing te kunnen weerstaan. Een cohesieve afdeklaag (klei) zal hier niet aan kunnen voldoen. Een niet-cohesieve afdeklaag van grof zand dan wel grind zal eventueel wel voldoen als de laagdikte enkele meters bedraagt.

Tijdens het bezwijken van de stortlaag kan afhankelijk van de pakking van het munitiestort compactie optreden, waarbij poriënwater zal uitstromen. Een afdeklaag van grof zand dan wel grind van voldoende dikte kan dit poriënwater opvangen zonder dat er direct uitwisseling van de waterverticaal optreedt. De netto inzijging in het gebied zal voor een neerwaarts transport zorgen. In geval van een cohesieve afdeklaag, zal daar waar deze niet is

bezweken, het uitredende poriënwater blokkeren, waardoor de afdeklaag lokaal loskomt van de stort. De afdeklaag dient minder dan 5 meter te bedragen om problemen bij consolidatie te voorkomen (tot deze dikte kunnen scheuren en kanalen poriënwater afvoeren, op grotere diepte treedt scheur/kanaalvorming niet meer op (zie WL, 1997)).

Samenvatting

Het effect van mechanische impact zoals hierboven beschreven is samengevat in de onderstaande tabel 5-13.

Tabel 5-13 Effect afdeklaag op mechanische calamiteiten

Afdeklaag	Impact ankers (kleinschalige impact)	Bezwijken talud (grootschalige impact)
Zand (onverdicht)	Laagdikte >30 cm	Voldoet bij voldoende laagdikte?
Zandlaag afgedekt met grind	Laagdikte >30 cm	Voldoet bij voldoende laagdikte
Zandlaag afgedekt met bentoniet	Laagdikte >30 cm	Voldoet niet
Afdeklaag van Boomse klei	Laagdikte >30 cm	Voldoet als laagdikte < 5 m om consolidatie te voorkomen

6 Conclusies

6.1 Algemene conclusie

6.1.1 inleiding

Voor de emissie van verontreinigde stoffen vanuit de munitiestort is een (geo)chemische beschouwing gehouden voor diverse afdeklaag varianten. Dat wil zeggen dat de emissie naar het oppervlaktewater en het grondwater is beschouwd, rekening houdend met bodemkundige processen welke de concentraties van verontreinigingen kunnen beïnvloeden. Zo is voor de metalen de pH, de redoxhuishouding en de interactie met andere stoffen beschouwd. Voor organische verontreinigingen is retardatie, afbraak en de vorming van toxische tussenproducten bij afbraak beschouwd. Voor de afdeklaag is gekeken naar de emissie uit een zandlaag of een kleilaag, waarbij de dikte van de aangebrachte afdeklaag is gevarieerd.

Behalve de (geo)chemische beschouwing is tevens gekeken naar de randvoorwaarden waaronder deze beschouwing opgaat. Een belangrijke voorwaarde is dat de verontreiniging in de stort zich alleen via het (porie)water kan verspreiden. Processen zoals resuspensie en erosie doorkruisen deze randvoorwaarde. De stabiliteit en duurzaamheid van een aan te brengen afdeklaag is dan ook bij de beschouwing betrokken. De bij de munitiestort lokaal voorkomende stromingscondities vormen voor de evaluatie van de duurzaamheid van de afdeklaag een belangrijke randvoorwaarde.

Naast een beschouwing van de munitietstort onder ‘normale’ condities is tevens gekeken naar de invloed van mogelijke calamiteiten op het vrijkomen van verontreinigende stoffen uit de stort.

6.1.2 Resultaten

De emissie naar het grondwater

De afbreekbare stoffen (TNT, DNT en HCE) worden grotendeels afgebroken (>99%) tijdens het transport in het grondwater van de stort naar de kust. Desondanks kan bij een hoge grondwaterstroomsnelheid (grondwaterstroomsnelheid 50 m/jr) nog sprake zijn van normoverschrijding in het grondwater bij kwel.

Voor de metalen geldt dat retardatie en afbraak niet beschouwd zijn. Hierdoor is de potentiële concentratie bij kwel gelijk aan de concentratie in de stort. Verwacht wordt echter dat chemische processen in de stort, in het watervoerend pakket en/of in de kwelzone nog in belangrijke mate voor binding (en daarmee concentratieverlaging) zullen zorgen. Voor zware metalen wordt in eerste instantie dan ook geen potentieel risico met betrekking tot normoverschrijding bij kwel verwacht.

De emissie naar het oppervlaktewater

Normoverschrijding in het oppervlaktewater van de Oosterschelde ten gevolge van de emissie uit de munitiestort zal ook onder worst case condities niet voorkomen *mits stoftransport uitsluitend via diffusief of advectief transport in het poriewater plaatsvindt.*Dit houdt in dat processen zoals erosie en resuspensie voorkomen dienen te worden. Afdekken van de stort is dan ook met namen zinvol om aan deze laatste randvoorwaarden te voldoen.

Vanuit chemisch perspectief hoeven geen eisen aan de afdeklaag gesteld te worden om de concentratie in het oppervlaktewater beneden de MTR waarden te houden. Dit houdt in dat elk type afdeklaag dat kan garanderen dat erosie van de munitiestort niet plaatsvindt voldoet. Ook een afdeklaag die wel erodeert maar gedurende de gewenste beschermingsperiode voldoende dikte heeft om de stort zelf te beschermen voldoet. Uit paragraaf 5.2 blijken de volgende twee afdeklaag varianten aan deze randvoorwaarden te kunnen voldoen:

- een zandlaag afgedekt met grind; en
- zandlaag afgedekt met bentoniet (filtercake).

De dikte van de afdeklaag hoeft slechts zodanig te zijn dat deze ook technisch realiseerbaar is. Gedacht wordt aan een dikte tussen 50 en 100 cm.

Calamiteiten

Een mogelijke calamiteit is verankering van schepen. Voor pleziervaart (ankers tot 10 kg) volstaat een afdeklaag van 30 cm zand om doorploeging van het onderliggende sediment te voorkomen. Om ook voldoende bescherming tegen zwaardere ankers te bieden dient een zandlaag van 50 tot 100 cm te worden aangebracht.

Een andere mogelijke calamiteit is het bezwijken van het talud. Het talud van de geul aan de NO-zijde is vrij steil. Doordat er vrijwel constant sprake is van intredend water in het talud is er sprake van vast gepakt zand, waardoor het risico van zettingsvloeiingen op het talud klein is. Wel is het mogelijk dat door uitschuring de vast gepakte zanden in het talud door middel van bresvorming bezwijken. Alleen een niet-cohesieve afdeklaag van grof zand dan wel grind zal bij grootschalig bezwijken eventueel voldoen om de stort blijvend te bedekken. De laagdikte dient dan enkele meters te bedragen. Aardbevingen dragen naar verwachting weinig bij aan het initiëren van bresvorming, maar op dit punt dient nader onderzoek plaats te vinden

6.2 Beantwoording vragen

In de conclusies worden de gestelde vragen beantwoord
(zie Hoofdstuk 3: opzet van het onderzoek):

Vraag 1. *specificatie van de hydraulische randvoorwaarden*
De maximaal optredende stroomsnelheid bij springtij bedraagt voor de huidige situatie 1,0 m/s. Bij het scenario voor zeespiegelrijzing (NAP + 1m) wordt de dynamiek van het systeem voor de aanleg van de Oosterschelde stormvloedkering maatgevend geacht en bedraagt de maximaal optredende stroomsnelheid 1,2 m/s.

Vraag 2. *identificatie van de mogelijke afdekmaterialen*
Als afdeklaagvarianten is zand, grind, benthoniet en Boomse klei beschouwd. Vanuit fysisch perspectief is het toepassen van niet gecompacteerd zand niet duurzaam (niet bestand tegen bulkerosie). Aangeraden wordt om zand afgedekt met grind toe te passen als afdeklaag. Eventuele alternatieven zijn een zand/Boomse klei of een zand/benthoniet mengsel. Voor de Boomse klei geldt dat minimaal brokken van 12 mm gebruikt dienen te worden. Voor een zand/benthoniet mengsel dient het kleigehalte minimaal 8% te bedragen.

Vraag 3. *berekening van de termijn en de omvang van bodemverontreiniging in de omgeving van de munitiestort*
Bodemverontreiniging in de omgeving van de stort is door middel van een eenvoudig geohydrologische stroombaanmodel berekend. Maatgevend in deze beschouwing was de tijdschaal waarop doorbraak naar de polders (kwel) optreedt. Voor een niet retarderende stof bedraagt deze tijdschaal een tiental tot enkele tientallen jaren (afhankelijk van grondwaterstroomsnelheid).
Voor de zware metalen geldt dat chemische processen in de stort, het watervoerend pakket en/of in de kwelzone nog in belangrijke mate voor binding (en daarmee concentratieverlaging) kunnen zorgen. Voor zware metalen wordt in eerste instantie dan ook geen potentieel risico met betrekking tot normoverschrijding bij kwel verwacht.
Voor de organische verontreinigingen speelt retardatie (binding met de vaste fase) een belangrijke rol en vindt pas op een tijdschaal van honderd tot een paar honderd jaar doorbraak plaats. Bij kwel van grondwater in de polders kan echter voor organische verontreinigingen bij doorbraak onder de huidige ‘worst case’ aannamen mogelijk een overschrijding van de MTR plaatsvinden.

Vraag 4. *onderzoek naar de benodigde laagdikte en hoeveelheid materiaal die nodig is voor en effectieve en duurzame afdekking.*

Vanuit emissie perspectief is elke vorm van afdekking overbodig om overschreiding van MTR waarden in het oppervlaktewater van de Oosterschelde ten gevolge van emissie uit de stort te voorkomen *mits stoffen alleen door middel van oplossen uit de stort verspreid worden.*

Om mechanische verspreiding (b.v. door erosie of verankeren) te voorkomen is een afdeklaag zinvol. Elke stabiele (zie vraag 2) afdeklaag volstaat, waarbij een zand/benthoniet mengsel de voorkeur heeft als het gaat om het maximaal inperken van de emissie naar het grond- en oppervlaktewater.

Om te voorkomen dat verstoring van de afdeklaag door b.v. verankeren tot verspreiding van stoffen kan leiden is een laagdikte van 25 cm (voor recreatievaart) voldoende. Om enige veiligheidsmarge aan te houden en ook voor beroepsvaart het risico op verstoring te minimaliseren verdient een afdeklaag van 50 cm de voorkeur.

Indien ook grootschalige mechanische calamiteiten (afschuiven van het talud) als een niet te verwaarlozen risico aangemerkt wordt, dient de afdeklaag bij voorkeur uit een niet-cohesief materiaal (zand/grind) te zijn opgebouwd met een laagdikte van enkele meters.

Vraag 5. *bepaling van de emissieduur en -niveau, afhankelijk van gekozen laagdikte en (combinatie van) materialen waarmee wordt afgedekt.*

De emissie van stoffen zal snel na eventuele afdekking plaatsvinden (enkele maanden tot een jaar, mits de stoffen snel in oplossing gaan). Alleen retarderende stoffen zoals de organische verontreinigingen breken na afdekken pas door op een tijdschaal van enkele tientallen jaren.

Het emissieniveau is echter veel geringer dan eerder (RIKZ, 2001; WL, 2001) aangenomen *mits gegarandeerd kan worden dat stoffen alleen door middel van oplossen uit de stort verspreid kunnen worden* (zie vraag 4).

Mocht ten opzichte van de huidige emissie verdergaande emissie reductie gewenst zijn, dan zorgt een 5 cm dikke afdeklaag al voor een halvering van de emissie en een 30 cm dikke afdeklaag reduceert de emissie met een factor 10.

Vraag 6. *het definiëren wat in dit verband onder effectief en duurzaam mag worden verstaan: als de emissieduur lang genoeg is, zal een aanvaardbaar risiconiveau haalbaar zijn.*

Elke niet eroderende afdeklaag welke bestand is tegen kleinschalige en grootschalige mechanische impact zorgt voor een effectieve en duurzame emissie reductie leiden tot op een aanvaardbaar niveau voor het oppervlaktewater.

De gewenste dikte van de afdeklaag is mede afhankelijk van de mate waarin het risico op calamiteiten dient te worden afgedekt:

- afdeklaag nodig voor beperken emissie tot een aanvaardbaar risiconiveau: enkele cm
- afdeklaag nodig voor tegengaan kleinschalige calamiteiten (verankeren): 50-100 cm
- afdeklaag nodig voor tegengaan grootschalige calamiteiten (afschuiven talud): enkele m, <5 m indien cohesieve afdeklaag (klei)

Vraag 7. *verkenning van de beschikbare informatie over grondwaterstromen in de regio en in de directe omgeving van de stortlocatie*

Ter locatie van de stort vindt inzijging plaats. Gebaseerd op de grondwaterkaart (TNO, 1994) wordt een horizontale stroomsnelheid van 4 - 17 m/jr (filtersnelheid) geschat. De inzijgsnelheid ter locatie van de stort wordt geschat op 10 tot 50 cm per jaar.

Vraag 8. *verkenning van de stofverspreiding in de (afgedekte) bodem en extra tijdschaal waarover stoffen kunnen worden getransporteerd naar het bodemoppervlak en worden afgegeven aan de waterkolom.*

Er is voor de stofverspreiding een stroomsnelheid van 10 m/jr (actuele stroomsnelheid) aangehouden. Met een minimale afstand van 300 meter van de stort tot de polders rond Zierikzee betekend dit voor een niet-retarderende stof dat na circa 30 jaar in de polder kwel optreedt.

30 jaar zou voor metalen een mogelijk reële tijdschaal van doorbraak betreffen. Hierbij dient opgemerkt te worden dat niet beschouwde chemische processen in de stort, het watervoerend pakket en in de kwelzone nog in belangrijke mate voor binding (en daarmee concentratieverlaging) kunnen zorgen. Metalen worden om deze reden niet als een direct risico gezien.

Voor organische verontreinigingen geldt dat door retardatie de tijdschaal waarop doorbraak plaatsvindt eerder in de honderd tot een paar honderd jaar ligt. Wel kan ook op deze tijdschaal en met het beschouwen van afbraak nog normoverschrijding (MTR) in het opkwellende water plaatsvinden.

Vraag 9. *inschatting van de risico's van bodemverstoring door extreme condities en/of gebeurtenissen*

Het meest directe risico is verstoring van de stort door verankering. Een afdeklaagdikte van 25 cm zand is net voldoende om deze verstoring door recreatieboten te voorkomen. Echter, om ook voor beroepsvaart (met ankers van veel meer dan 10 kg) verstoring van de afgedekte sliblaag te voorkomen dient een afdeklaagdikte van 50 tot 100 cm te worden aangehouden.

Risico's met een grootschalige mechanische impact hebben met name betrekking op het instorten van het talud. Alleen een niet-cohesieve afdeklaag van grof zand dan wel grind zal bij grootschalig bezwijken eventueel voldoen om de stort blijvend te bedekken. De laagdikte dient dan enkele meters te bedragen. Bij de afweging of dit risico beschouwd dient te worden dient ook de economische levensduur van de Oosterschelde kering beschouwd te worden (200 jaar). Dit betekend dat ook andere randvoorwaarden mogelijk niet langer geldig zijn op een termijn langer dan 200 jaar.

7 Literatuur

CHARON, 1991
Users manual
WL | Delft Hydraulics

Groenenberg, 1999
Advies Morfologische en Hydraulische ontwikkeling Munitiestortplaats Zierikzee
Adviesnota NWL 99-92
Rijkswaterstaat directie Zeeland

Maldegam, D., 2001
Morfodynamische condities ter plaatse van munitiestortplaats Oosterschelde
Concept Rapport RIKZ/AB.2001.836x

TNO, 1984
Grondwaterkaart van Nederland, GW36
Kaartblad 36H, 42 West en Oost, 43 west (Goedereede, Zierikzee, Willemstad)

TNO, 1994
Rijnaarts, H.H.M.
In Situ Bodemsanering Defensieterrein. Een bodemonderzoek naar een adequate strategie voor bodemsanering van defensieterreinen, met als voorbeeld de munitievernietigingslocatie op het schietterrein De Harskamp
TNO-MEP-R 94/337

TNO, 1999
Ham, N.H.A. van en Duvalois, W.
Onderzoek Munitiedump Oosterschelde
TNO-rapport PML 1999-A59

TNO, 2000
Ham, N.H.A. van, Dokkum, H.P. van, Blankendaal, V.G.
Beoordeling van de milieurisico's van gestorte munitie in de Oosterschelde. Desk-study op basis van metingen in 1999
TNO-rapport PML 2000-A68.

Hartsuiker, G., 1999
Oosterschelde stroming mosselpercelen, bouw en afregeling 1996-model
Alkyon rapport A508

RIKZ, 2001
Risicobeoordeling Munitiestort Oosterschelde
Rapport RIKZ/2001.022

TNO, 1999
Onderzoek munitiedump Oosterschelde
auteur: N. van Ham
NO PML 1999-A59

WL, 1997
Gasproduktie en diffusie gecombineerd met consolidatie van slib in depot, Vooronderzoek Depotmodellering (DM2)
Auteur: W.G.M. van Kesteren, Waterloopkundig Laboratorium
J1106

WL, 2001
Tracer berekeningen Oosterschelde
auteur: A. Nolte
Z3118

Bijlage I Stofeigenschappen in de stort

anorganische contaminanten

$BaNO_3$ (0,1mMol/m3)

$BaNO_3$ wordt als het oplost omgezet in $BaSO_4$ (bariet). De sulfide uit FeS_2 wordt geoxideerd tot Sulfaat. De nitraat wordt gereduceerd tot N_2 gas. Een gedeelte van de Ba^{++} adsorbeert aan het adsorptie-complex. De concentratie in oplossing wordt maximaal 0,37 mg/liter (0,00187 Mol/m^3). Als de omstandigheden gereduceerd blijven, zodanig dat sulfaat niet stabiel is zal de $BaSO_4$ oplossen en treedt er alleen vastlegging van Ba op aan het adsorptie complex, de concentratie is dan 5,2 mg/liter (0,026 Mol/m^3).

$SrNO_3$ (0,1 mol/m3)

Sr vormt geen stabiele vaste fasen. Oplossen van $SrNO_3$ zal resulteren in gedeeltelijke adsorptie. De concentratie van Sr in oplossing wordt 3,7 mg/liter (0,025 Mol/m^3).

P (0.5 Mol)

In aanwezigheid van voldoende Ca^{2+} zullen Ca-fosfaten gevormd worden (apatiet). De concentratie van PO_4^{3-} in oplossing wordt 0,017 mg/liter (0,00056 Mol/m^3). Hoewel deze mineralen bekend zijn, wordt meestal aangenomen dat ze in waterig milieu niet gevormd worden. Door de Ca-fosfaten uit de systeem definitie te verwijderen kan worden berekend wat de gevolgen zijn als deze mineralen niet secundair gevormd worden. In dat geval zal alle fosfaat in oplossing blijven. Echter veelal is in de bodem een Fe-verbinding aanwezig die met fosfaat het mineraal vivianiet kan vormen. Dus is ook nagegaan wat de gevolgen zijn als naast het oplossen van P ook Fe oplost, welke element in overmaat aanwezig is (143 Mol Fe t.o.v. 0,5 Mol P). Bovendien kan er in het oorspronkelijke sediment ook ijzerhydroxide en of ijzercarbonaat aanwezig zijn. De ijzer uit de FeS_2 lost niet op om vivianiet te vormen.
Deze gevolgen zullen verder worden behandeld onder de ijzerchemie

Aluminum (13,9 Mol)

Al wordt geoxideerd en omgezet in $Al(OH)_3$. Als oxidator wordt sulfaat gebruikt, in afwezigheid van sulfaat wordt uit anorganisch C methaan gevormd. De oplosbaarheid van $Al(OH)_3$ is zeer laag, en er mag verwacht worden dat $Al(OH)_3$ al van nature aanwezig is.

Zn (en/of Znoxide) (resp 1,8 en 5,1 Mol)

Zn wordt geoxideerd en zal evenals zinkoxide worden omgezet tot ZnS. Dit kan als er voldoende sulfide in de vorm van FeS_2 aanwezig is. De concentratie in oplossing wordt 4,7 µg/liter (0,000072 Mol/m^3). De concentratie Fe^{2+} in oplossing neemt toe.
Als er geen sulfide aanwezig is zal $Zn(OH)_2$ gevormd worden waarbij (als er totaal 6,9 Mol Zn wordt toegevoegd) de pH zal stijgen tot 11,3 en de concentratie in oplossing daalt. Als we aannemen dat door afbraak van organische stof en of diffusie er voldoende CO_2 het systeem binnen kan komen om de pH op ca. 7,5 te handhaven, dan zal Zn(OH)2 niet gevormd worden en

verdeelt Zn zich over opgeloste en adsorptie fase, met een concentratie in oplossing van 6 mg/liter (0,092 Mol/m^3).
Bij deze concentratie van Zn in oplossing en 0,5 Mol P in oplossing wordt $Zn_3(PO_4)_2$ juist stabiel.

Pb (6,1 Mol)

Pb zal met FeS_2 reageren tot PbS. Als er niet voldoende sulfide aanwezig is, zal eventueel $Pb_3(PO_4)_2$ gevormd worden (afhankelijk van de P concentratie), $PbCO_3$, en zal het oplossen van Pb na verloop van tijd stoppen (Pb metaal blijft stabiel). De concentratie in oplossing is afhankelijk van de pH, bij een pH van 7 is de concentratie 1 mg/liter (0,0048 Mol/m^3), bij hogere pH's daalt de concentratie.

Cu (9,7 Mol)

Cu vertoont een gelijk gedrag als Pb, het vormt Cu_2S, als er sulfiden zijn, de concentratie in oplossing wordt dan 0,00057 μg/liter (0,89E-08 Mol/m^3), als er in het geheel geen sulfiden zijn blijft Cu als metaal aanwezig, de concentratie is dan 98 μg/liter (0,00155 Mol/m^3), echter bij een zeer geringe hoeveelheid sulfiden daalt deze concentratie tot orde grootte 1,0E-6 Mol/m^3.

Fe (142,9 Mol)

Fe wordt geoxideerd tot $Fe(OH)_2$, deze reactie verloopt door reductie van anorganisch C tot CH_4. De C wordt onttrokken uit $CaCO_3$. De reactie levert netto alkaliteit, zodat de pH kan stijgen tot boven de 12. Naarverwachting zal dit gecompenseerd worden door CO_2 die bij de afbraak van organische stof vrijkomt, in dat geval zal de pH dalen tot 8,54, en blijft deze verder constant dankzij een meerfasen evenwicht van zowel $Fe(OH)_2$, $FeCO_3$, $Fe_3(PO_4)_2$, en FeS_2.
In dit chemisch milieu zijn ook alle andere metalen toegevoegd, en is tevens nagegaan wat de verdeling van componenten is als er te weinig sulfiden aanwezig zijn. In onderstaande tabel worden de opgeloste concentraties gegeven bij pH 12,35, bij pH 8,54 (na toevoeging van CO_2) en na onttrekking van sulfiden. In het laatste geval zullen Pb en Cu als metaal aanwezig blijven.

Concentratie in oplossing (Mol/m^3):

metaal	pH = 12.35	pH = 8.54	geen sulfiden
Al	27.8	.10	.126
Fe	.5	1.0	.92
Cu	.002	.1E-8	.11E-6
Pb	.8E-9	.3E-7	.18E-3
Zn	.2E-6	.6E-6	.014
P	1.0	.0033	.005
Ba	.4E-6	.0022	.0023
Sr	.3E-6	.0021	.0022

Omdat de concentratie erg pH afhankelijk zijn is tevens nagegaan wat deze concentratie kunnen worden in een realistisch pH bereik van 7,0 tot 8,5

De resultaten staan in onderstaande tabel

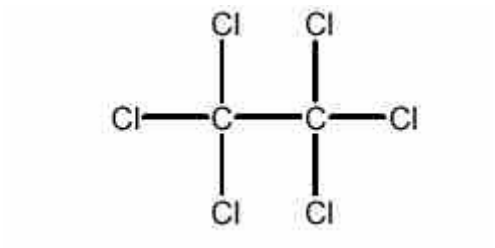
pH	d-AL+++	d-FE+++	d-CU++	d-PB++	d-ZN++	d-PO4---	d-BA++	d-SR++
7.00E+00	7.10E-03	**5.13E+00**	**4.21E-06**	**1.41E-02**	**4.31E-01**	5.97E-04	**7.90E-02**	**7.69E-02**
7.10E+00	8.14E-03	5.06E+00	3.16E-06	1.39E-02	3.50E-01	4.67E-04	6.89E-02	6.69E-02
7.20E+00	9.51E-03	4.89E+00	2.39E-06	1.22E-02	2.81E-01	4.40E-04	5.89E-02	5.71E-02
7.30E+00	1.13E-02	4.86E+00	1.79E-06	1.04E-02	2.27E-01	4.40E-04	5.00E-02	4.84E-02
7.40E+00	1.35E-02	4.86E+00	1.34E-06	8.88E-03	1.84E-01	4.43E-04	4.21E-02	4.07E-02
7.50E+00	1.64E-02	4.87E+00	1.01E-06	7.58E-03	1.49E-01	4.50E-04	3.52E-02	3.39E-02
7.60E+00	2.00E-02	4.58E+00	7.75E-07	4.62E-03	1.16E-01	7.53E-04	2.80E-02	2.70E-02
7.70E+00	2.45E-02	4.57E+00	5.85E-07	2.63E-03	9.19E-02	8.85E-04	2.24E-02	2.16E-02
7.80E+00	3.03E-02	4.70E+00	4.39E-07	1.48E-03	7.40E-02	7.35E-04	1.80E-02	1.73E-02
7.90E+00	3.76E-02	4.92E+00	3.30E-07	8.31E-04	6.01E-02	6.18E-04	1.44E-02	1.38E-02
8.00E+00	4.64E-02	2.91E+00	2.82E-07	6.11E-04	4.23E-02	9.46E-04	9.84E-03	9.45E-03
8.10E+00	5.78E-02	2.07E+00	2.30E-07	4.31E-04	3.18E-02	1.31E-03	7.03E-03	6.76E-03
8.20E+00	7.20E-02	1.54E+00	1.86E-07	3.16E-04	2.46E-02	1.88E-03	5.08E-03	4.88E-03
8.30E+00	9.00E-02	1.21E+00	1.49E-07	2.41E-04	1.96E-02	2.74E-03	3.71E-03	3.57E-03
8.40E+00	1.13E-01	9.99E-01	1.19E-07	1.94E-04	1.61E-02	4.08E-03	2.74E-03	2.64E-03
8.50E+00	**1.41E-01**	8.67E-01	9.52E-08	1.64E-04	1.37E-02	**6.15E-03**	2.05E-03	1.97E-03

Als worst case kunnen de hoogste waarden worden genomen, deze staan vet afgedrukt.
Als realistische case zouden de waarden bij pH 7,5 genomen kunnen worden. De stoffen in oplossing zullen door de afdeklaag diffunderen naar het oppervlaktewater en daarbij in een ander chemisch milieu komen en mogelijk reageren. Dit is niet met een eenvoudige retardatie te beschrijven, maar vereist een complexe chemische 1D modellering.

Organische contaminanten: nader literatuuronderzoek

Hexachloorethaan

Formule: C_2CL_6



molecuul gewicht = 236,75 gram/mol

Overige eigenschappen Hexachloorethaan, zie **bijlage 1**

Gevaargrenzen van Hexachloorethaan

A. Direct gevaar

Hexachloorethaan wordt als een lage risicostof gezien. Er zijn geen studies die dood bij mensen in verband brengen met hexachloorethaan (ATSDR, 1995; EPA, 1995).
Blootstelling aan hexachloorethaan (meestal via drinkwater) dient vermeden te worden, maar wordt niet direct als een ernstig risico gezien:

(ATSDR, 1995):

> Hexachloroethane is not a highly toxic substance. If you are exposed to a large amount for a long time, some of your liver cells could be destroyed and fat could build up in your liver. There is also a slight chance that your kidneys could be damaged.
> The Department of Health and Human Services has determined that hexachloroethane may reasonably be anticipated to be a carcinogen (can cause cancer). The International Agency for Research on Cancer (IARC) has determined that hexachloroethane is not classifiable as to its carcinogenicity in people. EPA has determined that hexachloroethane is a possible human carcinogen.

B. Milieukwaliteitsnorm

Hexachloorethaan als toetsstof is niet opgenomen in de vierde nota waterhuishouding (NW4, 1998).
Op de derde Noordzeeconferentie is hexachloorethaan echter wel op de lijst met te rapporteren stoffen in het milieujaarverslag gezet.
Hexachloorethaan is niet opgenomen in het voorstel tot vaststelling van prioriteitstoffen van de Kaderrichtlijn water.

De Vlaamse milieu-inspectie houdt de volgende waarschuwings- en actiegrens aan voor hexachloorethaan:

Waarschuwingsgrens:	10 µg/l
Actiegrens:	30 µg/l

Afbraaksnelheid van Hexachloorethaan

In organismen (zoals vissen) wordt geen hoge stofconcentraties aangetroffen en het risico op bioaccumulatie is gering (ATSDR, 1995).

Hexachloorethaan is in de bodem relatief slecht afbreekbaar. In het oppervlaktewater wordt hexachloorethaan zelden aangetroffen. Een snelle verdamping naar de atmosfeer en/of bacteriële afbraak is hier debet aan. Foto-oxidatie in het oppervlaktewater treedt waarschijnlijk niet op.

De halfwaardetijd van hexachloorethaan in grondwater bedraagt 30 tot 365 dagen (één maand tot één jaar) (ATSDR, 1995; Spectrum Chemical Fact Sheet).
In de berekeningen zal van de ‘worst case’ halfwaardetijd van 1 jaar worden uitgegaan.

Mogelijke concentraties Hexachloorethaan in de munitiestort

De concentratie Hexachloorethaan in de munitiestort staat weergegeven in **bijlage 2.**

De maximale opgeloste concentratie Hexachloorethaan bedraagt **50 mg/l** (ATSDR, 1995)

Op de totale massabalans voor Hexachloorethaan (zie bijlage 2) is dit 17,2% van de in de vaste fase aanwezige hoeveelheid Hexachloorethaan. Indien Hexachloorethaan volledig oplost is 6x het porievolume aan water nodig voor volledige uitputting.

Sorptie van Hexachloorethaan aan de minerale fase (klei) en organische stof

Sorptie van verontreinigingen aan de minerale fase en het organische stof beïnvloeden de opgeloste concentratie en de snelheid waarmee stoffen zich in de bodem kunnen verplaatsen. Voor organische contaminanten zoals Hexachloorethaan wordt de sorptie vaak gerelateerd aan het bindend vermogen met organisch koolstof, uitgedrukt in de log **K_{oc} waarde** van Hexachloorethaan .
Bijlage 3 geeft de achtergrond en toelichting hoe deze sorptie van invloed is op de flux. Hier wordt volstaan met de opmerking dat de log K_{oc} waarde van groot belang is voor de berekeningen.

De in (ATSDR, 1995) gerapporteerde sorptie van Hexachloorethaan aan organisch stof is met een log K_{oc} van 4,3 aan de hoge kant. Nader literatuuronderzoek leert dat de gerapporteerde log K_{oc} varieert van 2,24 tot 4,3 (Howard, 1989; Howard, 1991)
Als 'worst case' scenario wordt een **log K_{oc} van 2,24** aangehouden.

De retardatiefactor is een functie van de fractie gebonden aan de vaste fase en de fractie in oplossing (zie voor een nadere toelichting omtrent transport en retardatie **bijlage 3**) . Hiertoe is het van belang de eigenschappen van het sediment (porositeit, bulkdichtheid e.d.) bij de beschouwing mee te nemen. Deze eigenschappen van het sediment staan in **bijlage 2** vermeld.

$$\text{Retardatie} = \frac{1}{\text{fractie opgelost}}$$

De retardatiefactor voor de afdeklaag kan berekend worden indien de eigenschappen van deze laag bekend zijn. Voor de chemische retardatie zijn de volgende twee varianten van belang:
- afdekking met zand: f_{oc} = 0,04%
- afdekking met klei: f_{oc} = 5%

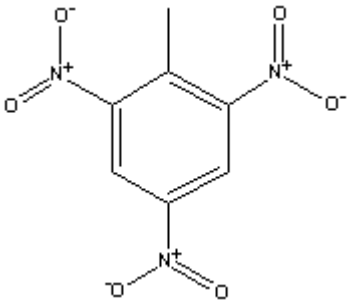
Berekende Retardatiefactoren:

stof	log Koc	retardatiefactor: in zand (OC_{zand} 0,04 %)*	in klei (5% OC)
Hexachloorethaan	**2,24** - 4,3	**14,6** - 1673	**1822** - 209181

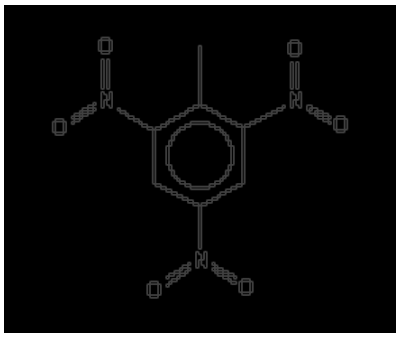
* Voor zand wordt een minimaal OC gehalte van 0,04% aangehouden. Een dergelijke aanname doet ook in organisch stof arme gronden recht aan de nog aanwezige sorptie capaciteit (kleimineralen, aluminiumoxyden, ijzeroxyden).

TNT (TRINITROTOLUENE)

Formule: $C_7H_5N_3O_6$



of



molecuul gewicht = 227,15 gram/mol

Overige eigenschappen TNT, zie **bijlage 1**

Gevaargrenzen van TNT

A. Direct gevaar

TNT is een hydrofobe verbinding welke bij hoge dosering de dood of tumoren kan veroorzaken bij ratten (ATSDR, 1995: originele bronnen Dilley, 1982 en Levine, 1990).

De Amerikaanse EPA (Environmental Protection Agency) rapporteert in het IRIS (Integrated Risk Information System) programma het volgende over 2,4,6 TNT:

2,4,6 TNT:

.A. Evidence for Human Carcinogenicity

II.A.1. Weight-of-Evidence Characterization

Classification -- C; possible human carcinogen

Basis -- Evidence of human carcinogenicity is inadequate. Urinary bladder papilloma and carcinoma were observed in female Fischer 344 rats. Mutagenic activity was observed in Salmonella with and without metabolic activation.

II.A.2. Human Carcinogenicity Data

None. There are extensive human toxicity data, but they are not useful in the evaluation of carcinogenicity.

II.A.3. Animal Carcinogenicity Data

Limited. The carcinogenic potential of TNT was evaluated in 24-month studies in Fischer 344 rats (U.S. DOD, 1984a) and in hybrid B6C3F1 mice (U.S. DOD, 1984b).

II.B. Quantitative Estimate of Carcinogenic Risk from Oral Exposure

II.B.1. Summary of Risk Estimates

Oral Slope Factor(s): **3.0x10-2 per mg/kg-day**

Administered Dose (ppm)	Human Equivalent Dose (mg/kg)/day	Tumor Incidence
0.0	0	0/54
0.4	0.065	0/54
2.0	0.325	0/55
10.0	1.623	1/55
50.0	8.117	17/55

Drinking Water Unit Risk(s): **9.0x10-4 per mg/L**

Drinking Water Concentrations at Specified Risk Levels

Risk Level	Concentration
E-4 (1 in 10,000)	100 ug/L
E-5 (1 in 100,000)	10 ug/L
E-6 (1 in 1,000,000)	1 ug/L
E-6 (1 in 1,000,000)	0,1 ug/L

Behalve het directe risico van 2,4,6 TNT spelen ook de mogelijke (tussen) **afbraakproducten** van 2,4,6 TNT een rol. Dit zijn:

- **2,4 DNT**
- **2,6 DNT**
- **2 NT (mono nitro-tolueen)**

Voor deze stoffen wordt door de EPA de volgende normen aangegeven:

2,4/2,6 DNT mixture:

II.B.1. Summary of Risk Estimates

Oral Slope Factor(s): **6.8x10-1 per mg/kg-day**

Administered Dose (ppm)	Human Equivalent Dose (mg/kg)/day	Tumor Incidence
0	0	11/23
15	0.129	12/35
100	0.927	17/27
700	7.557	34/35

Drinking Water Unit Risk(s) : **1.9x10-2 per mg/L**

Drinking Water Concentrations at Specified Risk Levels

Risk Level	Concentration
E-4 (1 in 10,000)	5 ug/L
E-5 (1 in 100,000)	0,5 ug/L
E-6 (1 in 1,000,000)	0,05 ug/L
E-6 (1 in 1,000,000)	0,005 ug/L

2 NT: No toxic data

Voor TNT moet onderscheid gemaakt worden in een directe opname (zoals uitgewerkt in de EPA norm) en een milieukwaliteitsnorm voor sediment, grond- en oppervlaktewater (streefwaarde/interventiewaarde). Alleen de milieukwaliteitsnorm is voor de munitiestort van belang.

B. Milieukwaliteitsnorm

De 4e nota waterhuishouding (NW4) kent geen specifieke normering voor 2,4,6TNT / 2,4 DNT / 2,6 DNT of 2 NT.
Voor sediment en grondwater worden echter wel streef- en interventiewaarden gegeven voor de aromatische verbinding tolueen (dus zonder voor explosieven benodigde NO_2 groepen) :

	interventiewaarde (mg/kg d.s.)	streefwaarde (mg/kg d.s.)	interventiewaarde (µg/l)	streefwaarde (µg/l)
sediment	130	0,01		
grondwater			1000	7

De flux van TNT of eventuele afbraakproducten zal getoetst worden tegen de interventiewaarde en streefwaarde voor grondwater.

Afbraaksnelheid van TNT

TNT kan op twee manieren worden afgebroken:
- in grondwater, oppervlaktewater en sediment door bacteriën
- in oppervlaktewater door foto-oxidatie

De afbraak van in oppervlaktewater (foto-oxidatie) gaat snel. De halfwaardetijd in oppervlaktewater bedraagt 14 - 84 uur (ATSDR, 1995). De geringe vluchtigheid van 2,4,6 TNT voorkomt voortijdige verdamping van TNT naar de atmosfeer.
Bacteriële afbraak in het diepere oppervlaktewater (in de afwezigheid van zonlicht) verloopt trager met een halfwaardetijd van 6 maanden (ATSDR, 1995).
Als afbraakproducten worden onder andere gevormd: 2,4 dinitrotoluene, 2,6 dinitrotoluene, mononitrotoluene, tolueen, dinitroanthril, trinitrobenzaldehyde, trinitrobenzyl alcohol, trinitrobenzene, nitro-aniline en 1,3,5 trinitrobenzene.

Voor deze studie wordt alleen de mogelijke flux van 2,4,6 trinitrotoluene (TNT) en de belangrijkste bacteriële afbraakproducten 2,4 en 2.6 dinitrotoluene (DNT) en mononitrotoluene (NT) uit de munitiestort (zie **bijlage 4**) beschouwd.

Voor de flux uit de munitiestort is alleen het *bacteriële afbraakpad* van belang
In de literatuur wordt veelvuldig melding gemaakt van nieuwe technieken om met behulp van bacteriën en/of planten TNT af te breken (Duque, 1993; Craig, 1995; Davis, 1996). Aangezien het om special gekweekte culturen gaat met in veel gevallen extra toegevoegd substraat kan deze data niet gebruikt worden om de afbraak van TNT op de locatie van de munitiestort te schatten.
Wat overblijft zijn de resultaten van de blanco controlemetingen.

	Stof	type experiment	afbraak	Halfwaardetijd
ATSDR, 1995	2,4,6 TNT	landbodems		1 - 6 maanden
Craig, 1995	2,4,6 TNT	landfarming	4,1% in 235 dagen	10½ jaar
Craig, 1995	2,4,6 TNT	landbodem, schimmel	41,1% in 120 dagen	5 maanden

Bij de afbraak van 2,4,6 TNT komen diverse tussenproducten voor. In de praktijk zal in een stort altijd een mengsel aan TNT en tussenproducten optreden. Voor de te beschouwen tussenproducten wordt de omgekeerde synthese route van 2,4,6 TNT beschouwd (zie **bijlage 4**)

2,4,6 TNT -> DNT -> NT -> Tolueen

afbraak DNT (ATSDR, 1995)

- Voor de afbraak van 2,4 DNT is geen specifieke halfwaardetijd gevonden (tijdschaal van afbraak experimenten voor 2,4 DNT in sediment was enkele dagen tot weken, deze tijdschaal was te kort voor een significantie afbraak). Wel zijn er indicaties in de literatuur (Brien, 2000) dat de afbraak van deze verbinding sneller verloopt dan de afbraak van TNT. Als aanname wordt voor 2,4 DNT een gelijke afbraaksnelheid als TNT aangehouden.
- Voor de afbraak van 2,6 DNT wordt een halfwaardetijd van 73 tot 93 dagen gerapporteerd. Deze tijdschaal is ruwweg gelijk aan de voor TNT gerapporteerde tijdschaal voor afbraak in landbodems. Als aanname wordt voor 2,6 DNT een gelijke afbraaksnelheid als TNT aangehouden.

afbraak NT
Voor de afbraak van mono-nitrotolueen wordt geen specifieke halfwaardetijd gevonden. Als aanname wordt voor NT een gelijke afbraaksnelheid als TNT aangehouden.

Afbraak Tolueen (*ATSDR, 1995)*
Tolueen is relatief vluchtig en zal indien een gasfase aanwezig is zich hierin ophopen. Indien geen gasfase aanwezig is zal tolueen nauwelijks geretardeerd worden en via advectief of diffusief getransporteerd worden. In het oppervlaktewater kent tolueen door foto-oxidatie en biodegradatie een halfwaardetijd van enkele dagen tot enkele weken. In het grondwater en poriewater kan alleen biodegradatie optreden. De afbraaksnelheid van tolueen is in dit geval concentratie afhankelijk maar wordt als relatief persistent gerapporteerd. Als aanname wordt voor tolueen een gelijke afbraaksnelheid als TNT aangehouden.

Mocht zich tolueen in het oppervlaktewater bevinden dan zal door de relatief hoge vluchtigheid tolueen uit het oppervlaktewater naar de atmosfeer kunnen verdampen. In de atmosfeer bedraagt de halfwaardetijd 3 uur tot enkele dagen.

Samenvatting afbraak TNT :
De afbraak van TNT in natte bodems verloopt uitermate traag. Zelfs in een landfarming experiment (waarin een deel van de bodem belucht wordt en ene hoge bacteriële activiteit wordt nagestreefd) bedraagt de halfwaardetijd circa 10 jaar.
Voor de bij afbraak gevormde tussenproducten DNT, NT en tolueen geldt een vergelijkbaar trage afbraak.
In de berekeningen wordt daarom van twee scenario's uitgegaan:

1. halfwaardetijd voor TNT van 10 jaar; vorming van afbraakproducten 2,4 en 2,6 DNT, halfwaardetijd van 2,4 en 2,6 DNT eveneens 10 jaar
2. geen afbraak van TNT; geen vorming van afbraakproducten

Mogelijke concentraties TNT in de munitiestort

TNT is in hoge vaste stof concentraties aanwezig in de munitiestort (zie **bijlage 5**, concentraties) . Echter, het percentage TNT als fractie van de vaste stof (voor de gehele stort!) is te gering om explosiegevaar te veroorzaken (minimaal 12% vaste stof). Tevens zorgt het hoge watergehalte voor een gering explosiegevaar. In het geval van een calamiteit waarbij een hoge temperatuur en druk op treedt zou eventueel op de locatie van de calamiteit een lokaal aanwezige granaat met TNT kunnen exploderen.

De maximale opgeloste concentratie TNT bedraagt **130 mg/liter** (ATSDR, 1995).

Op de totale massabalans voor TNT (zie bijlage 2) is dit 4,4% van de in de vaste fase aanwezige hoeveelheid TNT. Indien TNT volledig oplost is 23x het porievolume aan water nodig voor volledige uitputting.

Voor de overige afbraakproducten geldt de volgende oplosbaarheid (ATSDR, 1995):

stof	Oplosbaarheid (mg/l)
2,4,6 TNT	130
2,4 DNT	300
2,6 DNT	180
NT	1900
Tolueen	535

Sorptie van TNT aan de minerale fase (klei) en organische stof

Sorptie van TNT, DNT, NT en Tolueen aan organisch materiaal wordt gerapporteerd in (ATSDR, 1995). Binding aan niet-organische vaste fasen (voornamelijk kleimineralen) wordt voor TNT beschreven (Price, 2000).

Stof	log Koc (l/kg)	log Kow (l/l)
2,4,6 TNT	**2,48** - 3,04	1,6 - 2,7
2,4 DNT	2,45	1,98
2,6 DNT	2,31	1,72
NT	1,56	1,87
Tolueen	**1,57** - 2,25	2,72

bodem	zand %	zilt %	klei %	CEC %	TOC %	Kd (l/kg)
LAAP-A	89	5	6	2,5	0,31	1,09
LAAP-B	77	11	12	6,6	0,08	1,06
LAAP-C	27	41	32	15,5	0,20	1,67
Montmorillonite				27,7		413
Kaolinite				3,1		0,33
			gemiddelde Kd van LAAP bodems			1,27

De retardatiefactor is een functie van de fractie gebonden aan de vaste fase en de fractie in oplossing (zie voor een nadere toelichting omtrent transport en retardatie **bijlage 6**) . Hiertoe is het van belang de eigenschappen van het sediment (porositeit, bulkdichtheid e.d.) bij de beschouwing mee te nemen. Deze eigenschappen van het sediment staan in **bijlage 5** vermeld.

Indien een range aan log K_{oc}'s is gemeten wordt uitgegaan van de **meest mobiele situatie** ('worst case' aanname).

Berekende Retardatiefactoren:

stof	log Koc	retardatiefactor: in zand (OC_{zand} 0,04 %)*	in klei (5% OC)
2,4,6 TNT	**2,48** - 3,04	**25,3** - 92,0	**3166** - 11495
2,4 DNT	2,45	23,6	2954
2,6 DNT	2,31	17,1	2140
NT	1,56	3,0	381
Tolueen	**1,57** - 2,25	3,1 - 14,9	390 - 1864

* Voor zand wordt een minimaal OC gehalte van 0,04% aangehouden. Een dergelijke aanname doet ook in organisch stof arme gronden recht aan de nog aanwezige sorptie capaciteit (kleimineralen, aluminiumoxyden, ijzeroxyden).

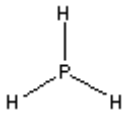
Fosfor

Witte fosfor wordt in de geochemische fluxberekeningen als elementair fosfor meegenomen. Bij deze berekeningen wordt aangenomen dat witte fosfor zich altijd volgens de regels van de thermodynamica gedraagt. Een dergelijke aanname is een 'worst case' aanname, omdat fluxbeperkende processen zoals het langzaam oplossen van vaste fasen (reactiekinetiek) niet beschouwd worden.

Fosfine

Algemeen

Formule: PH_3



molecuul gewicht = 33,97 gram/mol

Overige eigenschappen fosfine: zie de gegevens in de tekst (geen algemene 'fact sheet' beschikbaar)

Thermodynamische beschouwing fosfine

De mogelijkheid tot vorming van fosfine is onderzocht, zowel in een bodem-water milieu als alleen in gasvormige toestand. In een bodem water milieu kan fosfine niet gevormd worden Elementair P wordt door H2O en anorganisch C (CO_2, HCO_3^-, $CaCO_3$) geoxideerd tot PO_4^{3-}

$$1\ H_2O + .23\ CO_2 + .36\ P \Rightarrow .36\ PO_4^{3-} + 1.09\ H^+ + .23\ CH_4$$

In een gasfase die uit H_2 bestaat, kan uit elementair P fosfine gevormd worden, de partiële gasdruk van fosfine is ca. 0,0045. Als ook andere gassen deel uit maken van de gasfase neemt de partiële druk van fosfine af. Toevoegingen van H_2O en CO_2 resulteren in vorming van PO_4^{3-}.

Nadere beschouwing fosfine

Fosfine is een vluchtige fosfer specie welke bij hoge concentraties in de atmosfeer toxisch is. Hoewel er thermodynamisch geen reden is fosfine te beschouwen (de specie is niet stabiel en wordt afgebroken) wordt er soms bij monitoring van natuurlijke (b.v. wetlands, moeras) en niet-natuurlijke (b.v. vuilstorten, landbouw met hoge fosfaatbelasting) locaties fosfine aangetroffen (Pratt, 1998).
Om de mogelijke flux van fosfine vanuit de munitiestort in beeld te brengen wordt daarom nadere analyse uitgevoerd, waarbij ook niet-thermodynamisch species worden beschouwd (kinetiek). Bij deze analyse spelen de volgende vragen:

- wat zijn de gevaargrenzen voor fosfine?
- onder welke condities wordt fosfine gevormd?
- welke concentraties fosfine kunnen er verwacht worden in de munitie stort?

- welke processen beïnvloeden de concentratie en de flux?
- welke fosfine flux zal er mogelijk uit de munitiestort optreden?
- wat is de invloed van afdekking van de stort op deze flux?

Gevaargrenzen van fosfine

Fosfine kent bij hoge blootstelling een toxisch risico. De Amerikaanse EPA (Environmental Protection Agency) heeft de volgende normen opgesteld:

EPA, 1995:
- The Reference Concentration (RfC) for phosphine is 0.0003 mg/m^3.The U.S. Environmental Protection Agency (EPA) estimates that inhalation of this concentration or less, over a lifetime, would not likely result in the occurrence of chronic noncancer effects.
- The Reference Dose (RfD) for phosphine is 0.0003 mg/kg/d.EPA estimates that consumption of this dose or less over a lifetime would not likely result in the occurrence of chronic noncancer effects

Omgerekend in ppb's (parts per billion) komt een fosfine concentratie van 0,0003 mg/m^3 neer op 0,2 ppb. De detectielimiet voor fosfine is 0,1 ppb.
Een dergelijke lage waarde wordt echter in veel landen niet als norm gehandhaafd. Een veel voorkomende norm is de Threshold Limit Value (TLV), welke voor fosfine ligt op 0,3 ppm (300 ppb) (NOHSC, 1991; ACGIH, 1992).

Potentiële emissies en de daarbij mogelijke fosfine concentraties in de atmosfeer zullen worden getoetst tegen beide (RfC en TLV) normen.

Vorming van fosfine

Tot recent werd verondersteld dat de fosfor cyclus op aarde beperkt was tot opgeloste en vaste fosfaat species (Wollast, 1993). Over het algemeen werd in de atmosfeer geen fosfine gemeten en werd aangenomen dat micro-organismen niet in staat waren om fosfaat te reduceren (PO_4^{3-}) tot fosfine (PH_3) (Berners-Price and Sadler, 1988).
Ten gevolge van verbeterde analysetechnieken werd echter spoor element concentraties (ppb's) fosfine in de atmosfeer gevonden en werd nader onderzoek ingesteld naar de oorsprong van dit gas (Devai and Delaune, 1995; Glindemann, 1996a/1996b/1996c; Gassmann, 1993/1996).

Een thermodynamische beschouwing van de vorming van fosfine uit elementair fosfor of fosfaat levert in de *aanwezigheid van water* een instabiele (en dus niet te vormen) fase op. Fosfine vorming kan dan ook alleen plaatsvinden een eventuele gasfase in het sediment.

Er is nog geen duidelijkheid of fosfine geproduceerd wordt door anaerobe bacteriën of dat de vorming van fosfine een chemisch proces is. Wel is duidelijk dat fosfine alleen in anaerobe bodems gevormd wordt. Dergelijke condities heersen zeer waarschijnlijk ook in de munitiestort. Ook het voorkomen van (kleine) hoeveelheden gas in het poriesysteem van het sediment in de munitiestort is mogelijk.
De vorming van fosfine in het poriegas van het sediment ter plaatse van de munitiestort behoort daarmee tot de tot de mogelijkheden. (Op de vraag of fosfine ook stabiel is in de gasfase wordt later ingegaan).

Mogelijke concentraties fosfine in de munitiestort

Allereerst dient er met behulp van de thermodynamica nagegaan te worden hoe fosfine in een waterig milieu zich verdeeld over de water- en gasfase. Hiertoe wordt het fase evenwicht met behulp van Henry's Law gedefinieerd:

Henry's Law constant (water solution)

$$A\,(aq) = K_H \,.\, P_A \qquad\qquad K_H = \frac{A(aq)}{P_A} \tag{1}$$

A(aq)	= concentratie in oplossing van stof A	[mol/kg]
K_H	= Henry constante	[mol/(kg.atm)]
P_A	= partiële druk van gas A	[atm]

Wilhelm, Battino, et al., 1977

$k°_H$ (mol/kg*atm) at 298 K	**$d(\ln(k_H))/d(1/T)$ (K)**
0.0081	2000.

Met behulp van de Henry constante kan de relatieve verhouding over de gas- en poriewater fase berekend worden:

P_A	= 1,00 atm.	(gasfase = 100% fosfine)
A(aq)	= 0,0081 mol/kg water at 298K	(1 kg water ~ 1 liter)
	= 275 mg/liter[1] (bij 20 °C)	

[1] Extra controle oplosbaarheid fosfine uit
WORLD HEALTH ORGANIZATION FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION:
Solubility fosfine: Slightly soluble in water: 228 ml gaseous phosphine/l at 17°C (= 0,0093 mol/l)

Conclusie: De controle levert een vrijwel gelijke oplosbaarheid op.

Voor de verdeling over de water- en gasfase in het sediment worden de volgende aannamen gedaan:

bulkdichtheid	= 1600 kg/m^3	
gasvolume	= 5 v/v %	(ruwe schatting gasfractie sediment)
dichtheid sediment	= 2500 kg/m^3	
volume vaste fase	= 43 v/v %	= 1083 kg droge stof
volume waterfase	= 52 v/v %	= 517 liter

Dit levert de volgende massabalans:

molair volume gasfase	= 24,5 liter/mol (bij 298 K)		
massa fosfine in gas (gas = 100% fosfine)	= +5 v/v %	= 50 liter / m^3	= 2,0 mol/m^3
massa fosfine in water	= 520 liter * 0,0081 mol/liter		= 4,2 mol/m^3

Dit voorbeeld bedoeld om de relatieve verhouding gas/water te illustreren in evenwicht en is geen afspiegeling van de zich in werkelijkheid voordoende concentraties op de locatie van de munitiestort!
Het voorbeeld illustreert dat in (natuurlijke) sedimenten niet alleen naar de gasfase gekeken dient te worden, maar ook naar de interactie met de waterfase!

Gemeten concentraties fosfine in de gasfase onder diverse (natuurlijke) omstandigheden lopen sterk uiteen. In de berekening wordt uitgegaan van de 'worst case' hoogst gemeten concentratie. In (Glindemann, 1996b) wordt als hoogste gemeten concentratie fosfine 17.731 ppt (17,7 ppb) gemeten in een Landfill (droge stort) gedurende de zomer. Andere hoge waarden in biologisch zeer actieve systemen met veel fosfaat (afvalwaterzuivering, vuilnisbelt) liggen in de buurt van de 10.000 ppt (10 ppb). Als 'worst case' concentratie wordt 20 ppb fosfine in de gasfase aangenomen:

concentratie fosfine in gasfase	= 20 ppb	= 0,2 . 10^{-5} v/v %
evenwichtsconcentratie fosfine in waterfase	= 1,6 . 10^{-10} mol/liter	
	= 5,5 . 10^{-6} mg/liter	
	= *5,5 ppm*	

Processen die de fosfine concentratie beïnvloeden

Eerder is opgemerkt dat:
- fosfine in de waterfase niet stabiel is
- bij thermodynamisch evenwicht een aanzienlijk deel van de totale hoeveelheid fosfine in de waterfase aanwezig zal zijn

Aangezien fosfine in de gasfase gemeten wordt houdt deze constatering in dat de kinetiek van oplossen en afbraak trager is dan de kinetiek waarmee fosfine in de gasfase gevormd wordt. Indien de kinetiek van afbraak in de waterfase bekend is kan ook een schatting gemaakt worden of fosfine in de waterfase een risico vormt voor een flux uit de munitietstort.

Eismann, 1997, meet de halfwaardetijd voor fosfine onder diverse condities. De gemeten halfwaardetijd voor fosfine in landbodems ligt tussen 8 en 60 minuten. Deze halfwaardetijd is aanzienlijk sneller dan de halfwaardetijd van fosfine in de atmosfeer. Deze ligt tussen de 5 en 28

uur. Een mogelijke verklaring is dat in de atmosfeer alleen fotochemische oxidatie van fosfine optreedt, terwijl in de bodem ook chemische oxidatie in de waterfase plaatsvindt.

Fosfine dat eventueel aanwezig is in de gasfase is dus slechts enkele uren aanwezig in de waterfase indien fosfine oplost. Dit impliceert dat alleen opgelost fosfine in de bovenste paar mm van het sediment voldoende snel kan ontspannen uit de stort om niet volledig afgebroken te worden. In deze zone heersen echter geen anaerobe condities en kan fosfine mogelijk met driewaardig ijzer reageren (Eismann, 1997).

De snelle chemische oxidatie van fosfine in de waterfase zet vraagtekens bij de gemeten gasfase concentraties in de literatuur (Glindemann, 1995; Glindemann, 1996b, Eismann, 1997). Immers, fosfine lost redelijk goed op in water (massaverhouding circa 1 molecuul in de gasfase op 2 moleculen in de waterfase) en alleen een zeer trage reactiekinetiek kan oplopende fosfine concentraties in de gasfase verklaren. Bij nadere bestudering van de gepubliceerde gegevens blijkt dat de metingen zijn verricht in landbodems, ‘droge’ vuilstorten of afvalwaterzuiveringsinstallaties met een zeer hoog slibgehalte. Wat deze locaties met elkaar gemeen hebben is dat de gasfase dermate groot kan zijn dat een deel van het gas niet in contact staat met het poriewater. Dit zou verklaren dat niet al het fosfine oplost en in oplossing wordt afgebroken.
In een sediment zoals ook ter plaatste van de munitiestort kunnen vergelijkbare condities (‘droge’ gasfase) zich echter niet voordoen.

Conclusie:
- Fosfine in de waterfase: Het in oplossing gaan van gasvormig fosfine is de snelheidsbepalende stap bij de fosfine reactie kinetiek. De afbraak van fosfine in de waterfase is dermate snel dat er *geen* opgelost fosfine uit de munitie stort kan komen.
- Fosfine in de gasfase: Alleen in een sediment met dermate veel gas dat een deel van dit gas geen contact meer heeft met de waterfase wordt fosfine niet afgebroken. Ter plaatse van het munitiedepot komen deze condities ook in de eventuele aanwezigheid van een gasfase (hooguit enkele v/v %) niet voor. Er zal zich dan ook *geen* fosfine ophopen in de gasfase.

Mogelijke fosfine flux uit de stort

Zoals opgemerkt zal er *geen* fosfine via de waterfase uit de stort komen.
Ook het voorkomen van fosfine in porie-gas is uiterst onwaarschijnlijk. Mocht fosfine toch in geringe mate in ontsnappend poriegas voorkomen dan zal gedurende het opstijgen van de gasbel door het bovenstaande water het gas oplossen. Opgelost fosfine wordt alsnog in zeer korte tijd (enkele uren) volledig afgebroken in het water.

Conclusie: De munitiestort heeft geen invloed op fosfine concentraties in de atmosfeer.

Literatuur

ACGIH, 1992
Threshold Limit Values for Chemical Substances and physical agents and Biological Exposure Indices,
American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
Cincinnati, USA

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1995
Division of Toxicology (DT),
Atlanta
http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles

Berners-Price, S.J., P.J. Sadler, 1988
Phosphines and metal phosphine complexes: relationship of chemistry to anticancer and other biological activity, in Structure and Bonding 70
Springer (Berlin, Heidelberg), 27-102.

Brien, P., 2000
bacteriële afbraak van nitro-aromaten: zuivering van met TNT verontreinigd grondwater door pseudomonas sp.
Proefschrift
Hoge School West Vlaanderen

Craig, H.D., Sisk, W.E., Nelson, M.D., Dana, W.H., 1995
Bioremediation of explosives contaminated soils:- A status review.
Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research

Davis, L.C., Chou, N.C., 1996.
Metabolism of TNT associated with the roots of higher plants.
Proceedings of the 11th Annual Conference on Hazardous Waste Research.

Devai, I., L. Feldölfi, I. Wittner, S. Plosz, 1988
Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere,
Nature 333, 343-345.

Devai, I., R.D. Delaune, 1995
Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils,
Org. Geochem. 23, 277-279.

Duque, E., Haidour, A., Godoy, F., Ramos, J.L. ,1993
Construction of a Psuedomonas hybrid strain that mineralises 2,4,6-trinitrotoluene.
Journal of Bacteriology 175, 2278-2283.

Eismann, F., Glindemann, D., Bergmann, A., Kuschk P., 1997
soils as a source and sink of phospine
Chemosphere 35, 523-533

EPA 1995
Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants-Draft,
EPA-452/D-95-00, PB95-503579
http://www.epa.gov/ebtpages/pollutants.html

Gassmann G. and D. Glindemann, 1993
Phosphane (PH3) in the biosphere,
Angew. Chem. Int. Edit. 32, 761-762.

Gassmann, G., J.E.E. van Beusekom, D. Glindemann, 1996
Offshore atmospheric phosphine,
Naturwissenschaften 83, 129-131.

Glindemann, D. and A. Bergmann, 1995
Spontaneous emission of phosphane from animal slurry treatment processing,
Zbl. Hyg. Umweltmed. 198, 49-56.

Glindemann, D. A. Bergmann, U. Stottmeister, G. Gassmann, 1996a
Phosphine in the lower terrestrial troposphere,
Naturwissenschaften 83, 131-133.

Glindemann, D., U. Stottmeister, A. Bergmann (1996b)
Free Phosphine from the anaerobic biosphere, Environ.
Sci. Pollut. Res. 3, 17-19.

Glindemann, D., P. Morgenstern, R. Wennrich, U. Stottmeister, A. Bergmann, (1996c)
Toxic oxid deposits from the combustion of landfill gas and biogas,
Environ. Sci. Pollut. Res. 3, 75-77.

Howard PH, (1989).
Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chermcals. Vol. I.
Large Production and Priority Pollutants.
In: Lewis Publishers, New York, NY.

Howard PH, Boethling RS, Jarvis WF, et al. eds. (1991).
Handbook of Environmental Degradation Rates.
In: Lewis Publishers, New York, NY.
Layton, D.W. et al, 1987

NOHSC, 1991
Exposure standards for atmospheric contaminants in the occupational environment.
2nd Ed. National Health and Safety Commission.
Australian Government Publishing Service, Canberra

NW4, 1998
4e Nota waterhuishouding Regeringsbeslissing
Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Den Haag

Pratt, Stephen, 1998
Phosphine levels outside grain stores during Siroflo® fumigation
7th IWCSPP, held at Beijing, October 1998

Price, C.P., J. M. Brannon, S.L. Yost, C.A. Hayes, 2000
Adsorption and transformation of Explosives in Low-Carbon Aquifer Soils
Environmental Laboratory, U.S. Engineer Research and Development Center
ERDC/EL TR-00-11

Spectrum Chemical Fact Sheets, continual update
Spectrum Laboratories Inc
Ft. Lauderdale, FL & Savannah, GA U.S.A.

Wilhelm, Battino, et al., 1977
Low-pressure solubility of gases in liquid water,
Chem. Rev., 1977, 77, 219-262

Wollast, R., F.T. Mackenzie, L. Chou, 1993
Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change,
Springer (Berlin, New York, Tokio).

Bijlage 2

Input CHARON

```
CLEAR
ALLPCM
MULTIPLIERS
 1.00000E+00
ROWS
AL+++         1.00000E-07
FE+++          20.0000000
CA++           95.0000000
CU++          1.00000E-07
PB++          1.00000E-07
ZN++          1.00000E-07
H2O           5.54000E+04
OH-           182.5000009
PO4---        1.00000E-07
CO2           102.5377600
SO4--          41.0000000
O2            -75.0000000
CL-           565.0000000
NA+           495.0000000
CACEC          50.0000000
BA++          .100000E-07
SR++          .100000E-07
NH4+          .100000E-07
END
MATRIX
WATER
      AL+++         0.000  1.00AL+++
      FE+++         0.000  1.00FE+++
      CA++          0.000  1.00CA++
      CU++          0.000  1.00CU++
      PB++          0.000  1.00PB++
      ZN++          0.000  1.00ZN++
      H+            0.000  1.00H2O    -1.00OH-
      PO4---        0.000  1.00PO4---
      CO3--         0.000  1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
      SO4--         0.000  1.00SO4--
      CL-           0.000  1.00CL-
      OH-           0.000  1.00OH-
      NA+           0.000  1.00NA+
      H2O         -40.265  1.00H2O
      O2          137.512  1.00O2
      CO2          -6.218  1.00CO2
      BA++          0.0000  1.00BA++
      SR++          0.0000  1.00SR++
      NO3-          0.0000  1.00NH4+   -3.00H2O     2.00OH-     2.00O2
      HCO3-       -27.800  1.00OH-     1.00CO2
      CH4          -7.343  1.00CO2     2.00H2O    -2.00O2
      HPO4--      -32.453  1.00PO4---  1.00H2O    -1.00OH-
      H2PO4-      -52.980  2.00H2O    -2.00OH-     1.00PO4---
      H3PO4       -61.942  3.00H2O    -3.00OH-     1.00PO4---
      S0           53.664  1.00SO4--  -1.50O2      1.00H2O    -2.00OH-
      S0           53.664
      S--          83.427  1.00SO4--  -2.00O2
      HS-          47.460  1.00SO4--   1.00H2O    -1.00OH-    -2.00O2
      HS-          47.460
      H2S          27.302  1.00SO4--   2.00H2O    -2.00OH-    -2.00O2
      H2S          27.302
      HSO4-        -8.592  1.00H2O    -1.00OH-     1.00SO4--
      H2SO4        -5.731  2.00H2O    -2.00OH-     1.00SO4--
      ALCO3+      -19.674  1.00AL+++   1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
      ALCO3+      -19.674
      ALCO32      -33.131  1.00AL+++   2.00CO2     4.00OH-    -2.00H2O
      ALCO32      -33.131
      ALHCO3      -37.276  1.00AL+++   1.00CO2     1.00OH-
      ALOH++      -24.758  1.00AL+++   1.00OH-
      ALOH2+      -50.021  1.00AL+++   2.00OH-
      ALOH3       -71.903  1.00AL+++   3.00OH-
      ALOH4-      -92.033  1.00AL+++   4.00OH-
      AL2OH2      -58.783  2.00AL+++   2.00OH-
      AL3OH4     -120.928  3.00AL+++   4.00OH-
      ALSO4+      -10.970  1.00AL+++   1.00SO4--
```

```
ALSO42     -19.362  1.00AL+++   2.00SO4--
CACO3      -11.270  1.00CA++    1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
CACO3      -11.270
CAHCO3     -34.119  1.00CA++    1.00OH-     1.00CO2
CAOH+       -7.065  1.00CA++    1.00OH-
CACL+       -5.398  1.00CA++    1.00CL-
CAPO4-     -18.889  1.00CA++    1.00PO4---
CAHPO4     -42.342  1.00CA++    1.00PO4---  1.00H2O    -1.00OH-
CAHPO4     -42.342
CAH2P+     -60.404  1.00CA++    2.00H2O    -2.00OH-     1.00PO4---
CAH2P+     -60.404
CASO4       -9.333  1.00CA++    1.00SO4--
CU+         -6.262  1.00CU++   -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
CU+         -6.262
CUCL       -16.266  1.00CU++   -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
CUCL       -16.266  1.00CL-
CUCL2-     -26.270  1.00CU++   -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
CUCL2-     -26.270  2.00CL-
CUCL3=     -31.207  1.00CU++   -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
CUCL3=     -31.207  3.00CL-
CUCL4=     -33.388  1.00CU++   -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
CUCL4=     -33.388  4.00CL-
CUHS2-      32.138  1.00CU++   -4.25O2      1.50H2O    -1.00OH-
CUHS2-      32.138  2.00SO4--
CUCL+       -4.017  1.00CU++    1.00CL-
CUCL2       -7.757  1.00CU++    2.00CL-
CUCO3      -19.881  1.00CU++    1.00CO2    -1.00H2O     2.00OH-
CUCO3      -19.881
CUHCO3     -38.033  1.00CU++    1.00OH-     1.00CO2
CUPO4      -26.582  1.00CU++    1.00PO4---
CUSO4       -9.317  1.00CU++    1.00SO4--
FE++       -29.963  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
FE++       -29.963
FECL+      -34.303  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
FECL+      -34.303  1.00CL-
FECL2      -36.615  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
FECL2      -36.615  2.00CL-
FECL3=     -37.638  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
FECL3=     -37.638  3.00CL-
FECO3      -46.184  1.00FE+++  -0.25O2     -1.50H2O     3.00OH-
FECO3      -46.184  1.00CO2
FECO32     -54.345  1.00FE+++  -0.25O2     -2.50H2O     5.00OH-
FECO32     -54.345  2.00CO2
FEHCO3     -67.930  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     2.00OH-
FEHCO3     -67.930  1.00CO2
FEPO4-     -52.170  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
FEPO4-     -52.170  1.00PO4---
FEHPO4     -74.654  1.00FE+++  -0.25O2      0.50H2O     1.00PO4---
FEHPO4     -74.654
FEH2PO     -93.177  1.00FE+++  -0.25O2      1.50H2O    -1.00OH-
FEH2PO     -93.177  1.00PO4---
FEOH+      -44.754  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     2.00OH-
FEOH+      -44.754
FEOH2      -65.526  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     3.00OH-
FEOH2      -65.526
FEOH3-     -67.951  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     4.00OH-
FEOH3-     -67.951
FEOH4-     -69.037  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     5.00OH-
FEOH4-     -69.037
FE3OH+    -138.402  3.00FE+++  -0.75O2     -1.50H2O     7.00OH-
FE3OH+    -138.402
FESO4      -39.046  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
FESO4      -39.046  1.00SO4--
FESU2      -39.839  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
FESU2      -39.839  2.00SO4--
FESO43     -32.112  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     1.00OH-
FESO43     -32.112  3.00SO4--
FEHSS       60.829  1.00FE+++  -4.25O2      0.50H2O     2.00SO4--
FEHSS       60.829
FEHS2       33.787  1.00FE+++  -4.25O2      1.50H2O    -1.00OH-
FEHS2       33.787  2.00SO4--
FEHS3-      74.903  1.00FE+++  -6.25O2      2.50H2O    -2.00OH-
FEHS3-      74.903  3.00SO4--
FECL++      -7.424  1.00FE+++   1.00CL-
FECL2+     -13.651  1.00FE+++   2.00CL-
FECL3      -14.329  1.00FE+++   3.00CL-
FECO3+     -33.720  1.00FE+++   1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
FECO3+     -33.720
FEOHCO     -31.446  1.00FE+++  -1.00H2O     1.00CO2     3.00OH-
FEOHCO     -31.446
F3CO32     -61.223  1.00FE+++   2.00CO2     4.00OH-    -2.00H2O
```

```
      F3CO32     -61.223
      FEHCO      -42.572  1.00FE+++   1.00CO2     1.00OH-
      FEPO40     -32.108  1.00FE+++   1.00PO4---
      FHPO4+     -59.381  1.00FE+++   1.00H2O    -1.00OH-     1.00PO4---
      FHPO4+     -59.381
      FH2PO4     -69.499  1.00FE+++   2.00H2O    -2.00OH-     1.00PO4---
      FH2PO4     -69.499
      FEOH++     -30.584  1.00FE+++   1.00OH-
      FEOH2+     -56.010  1.00FE+++   2.00OH-
      FEOH3      -81.113  1.00FE+++   3.00OH-
      FEOH4      -94.610  1.00FE+++   4.00OH-
      FE2OH2     -69.720  2.00FE+++   2.00OH-
      FE3OH4    -138.519  3.00FE+++   4.00OH-
      FESO4+     -13.319  1.00FE+++   1.00SO4--
      FESO42     -20.456  1.00FE+++   2.00SO4--
      NACL        -2.342  1.00NA+     1.00CL-
      NACO3-      -3.566  1.00NA+     1.00CO2    -1.00H2O     2.00OH-
      NACO3-      -3.566
      NA2CO3      -6.421  2.00NA+     1.00CO2    -1.00H2O     2.00OH-
      NA2CO3      -6.421
      NAHCO3     -29.019  1.00NA+     1.00CO2     1.00OH-
      NAHPO4     -39.233  1.00NA+     1.00PO4---  1.00H2O    -1.00OH-
      NAHPO4     -39.233
      NAOH        -4.017  1.00NA+     1.00OH-
      NASO4-      -5.628  1.00NA+     1.00SO4--
      NA2SO4      -6.951  2.00NA+     1.00SO4--
      PBCL+       -7.119  1.00PB++    1.00CL-
      PBCL2      -12.178  1.00PB++    2.00CL-
      PBCO3      -20.135  1.00PB++    1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
      PBCO3      -20.135
      PBHCO3     -39.184  1.00PB++    1.00CO2     1.00OH-
      PBSO4      -10.049  1.00PB++    1.00SO4--
      PBHS2       52.832  1.00PB++    2.00SO4--   2.00H2O    -2.00OH-
      PBHS2       52.832 -4.00O2
      ZNCL+       -2.815  1.00ZN++    1.00CL-
      ZNCL2       -9.069  1.00ZN++    2.00CL-
      ZNCO3      -16.220  1.00ZN++    1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
      ZNCO3      -16.220
      ZNHCO3     -36.651  1.00ZN++    1.00OH-     1.00CO2
      ZNOHCL     -23.041  1.00ZN++    1.00OH-     1.00CL-
      ZNSO4       -9.451  1.00ZN++    1.00SO4--
      ZNSO42     -16.392  1.00ZN++    2.00SO4--
      ZNSAQ       47.175  1.00ZN++    1.00SO4--  -2.00O2
      BAOH+      -5.4902  1.00BA++    1.00OH-
      SROH+      -5.6468  1.00SR++    1.00OH-
      BANO3      0.0000   1.00NH4+   -3.00H2O     2.00OH-     2.00O2
      BANO3      0.0000   1.00BA++
      SRNO3      0.0000   1.00NH4+   -3.00H2O     2.00OH-     2.00O2
      SRNO3      0.0000   1.00SR++
P
      P          153.171  1.00PO4--- -1.25O2      1.50H2O    -3.00OH-
      P          153.171
ZN
      ZN          55.297  1.00ZN++   -0.50O2     -1.00H2O     2.00OH-
      ZN          55.297
FE
      FE          -2.160  1.00FE+++  -0.75O2     -1.50H2O     3.00OH-
      FE          -2.160
PB
      PB           5.824  1.00PB++   -0.50O2     -1.00H2O     2.00OH-
      PB           5.824
CU
      CU         -30.450  1.00CU++   -0.50O2     -1.00H2O     2.00OH-
      CU         -30.450
AL
      AL         191.784  1.00AL+++  -0.75O2     -1.50H2O     3.00OH-
      AL         191.784
ALOH3A
      ALOH3A     -88.853  1.00AL+++   3.00OH-
CACO3A
      CACO3A     -27.283  1.00CA++    1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
      CACO3A     -27.283
CU2O
      CU2O       -56.352  2.00CU++   -0.50O2     -2.00H2O     4.00OH-
      CU2O       -56.352
CU2SS
      CU2SS      -53.110  2.00CU++   -2.50O2     -1.00H2O     2.00OH-
      CU2SS      -53.110  1.00SO4--
CUSS
      CUSS        -3.937  1.00CU++    1.00SO4--  -2.00O2
ANILIT
```

```
      ANILIT     -42.075 -0.75H2O     1.50OH-     1.75CU++   -2.38O2
      ANILIT     -42.075  1.00SO4--
MALACH
      MALACH     -96.471  2.00CU++    1.00CO2     4.00OH-    -1.00H2O
      MALACH     -96.471
CU3PO4
      CU3PO4    -104.933  3.00CU++    2.00PO4---
FEOH2S
      FEOH2S     -76.888  1.00FE+++  -0.25O2     -0.50H2O     3.00OH-
      FEOH2S     -76.888
PYRIT
      PYRIT       25.310  1.00FE+++  -3.75O2      0.50H2O    -1.00OH-
      PYRIT       25.310  2.00SO4--
FECO3S
      FECO3S     -60.102  1.00FE+++  -0.25O2     -1.50H2O     3.00OH-
      FECO3S     -60.102  1.00CO2
VIVIAN
      VIVIAN    -508.767  3.00FE+++  -0.75O2      6.50H2O     3.00OH-
      VIVIAN    -508.767  2.00PO4---
FEOH3A
      FEOH3A    -104.610  1.00FE+++   3.00OH-
PBCO3S
      PBCO3S     -37.572  1.00PB++    1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
      PBCO3S     -37.572
PBSO4S
      PBSO4S     -25.970  1.00PB++    1.00SO4--
PBSS
      PBSS        16.885  1.00PB++    1.00SO4--  -2.00O2
PLATTN
      PLATTN      45.038 -1.00H2O     2.00OH-     0.50O2      1.00PB++
      PLATTN      45.038
HYDCER
      HYDCER    -132.782 -2.00H2O     6.00OH-     3.00PB++    2.00CO2
      HYDCER    -132.782
PB3PO4
      PB3PO4    -122.548  3.00PB++    2.00PO4---
PBO
      PBO         -6.9593  1.00PB++   -1.00H2O     2.00OH-
PB2O3
      PB2O3       35.8219 -2.00H2O     4.00OH-     0.50O2      2.00PB++
MINIUM
      MINIUM      28.7015 -3.00H2O     6.00OH-     0.50O2      3.00PB++
ZNCO3S
      ZNCO3S     -30.888  1.00ZN++    1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
      ZNCO3S     -30.888
ZNOH2S
      ZNOH2S     -48.421  1.00ZN++    2.00OH-
ZNSS
      ZNSS        21.007  1.00ZN++    1.00SO4--  -2.00O2
ZN3PO4
      ZN3PO4    -254.916  3.00ZN++    2.00PO4---  4.00H2O
N2A
      N2A      -298.9385  2.00NH4+   -5.00H2O     2.00OH-     1.50O2
BASO4S
      BASO4S    -31.0037  1.00BA++    1.00SO4--
BACO3S
      BACO3S    -31.0590  1.00BA++    1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
SRSO4S
      SRSO4S    -22.9207  1.00SR++    1.00SO4--
SRCO3S
      SRCO3S    -29.3348  1.00SR++    1.00CO2     2.00OH-    -1.00H2O
CACEC
      CACEC       0.000   1.00CACEC
      HCEC      -10.067   1.00CACEC   1.00H2O    -1.00OH-    -0.50CA++
      HCEC      -10.067
      NACEC      -0.799   1.00CACEC   1.00NA+    -0.50CA++
      ZNCEC     -28.862   1.00CACEC   1.00ZN++    1.00OH-    -0.50CA++
      ZNCEC     -28.862
      CUCEC     -34.849   1.00CACEC   1.00CU++    1.00OH-    -0.50CA++
      CUCEC     -34.849
      PBCEC     -31.763   1.00CACEC   1.00PB++    1.00OH-    -0.50CA++
      PBCEC     -31.763
      BACEC     -25.00    1.00CACEC   1.00BA++    1.00OH-    -0.50CA++
      SRCEC     -25.00    1.00CACEC   1.00SR++    1.00OH-    -0.50CA++
END
```

Bijlage 3 Eigenschappen per stof

Eigenschappen van Hexachloorethaan (ATDSR, 1995):

TABLE 3-2. Physical and Chemical Properties of Hexachloroethane

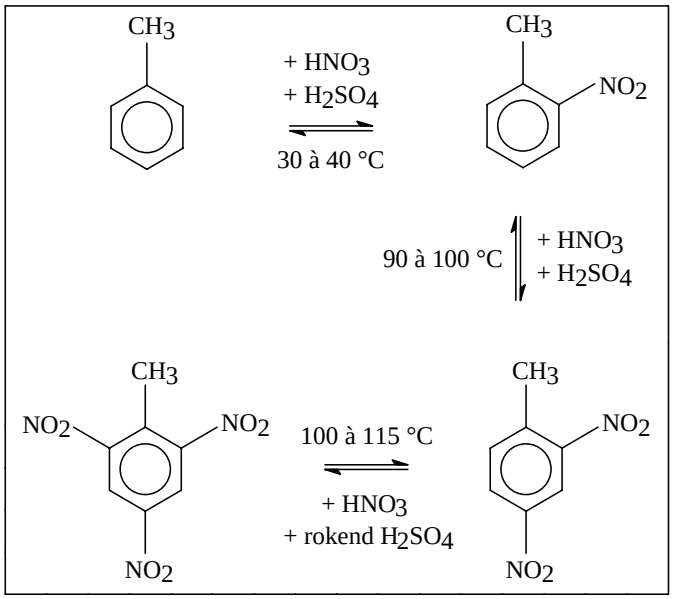
Property	Information	Reference
Molecular weight	236.74	Weast 1986
Color	Colorless	HSDB 1995
Physical state	Solid	HSDB 1995
Melting point	Sublimes	ACGIH 1991; Budavari et al. 1989
Boiling point	186.8°C (triple point)	Budavari et al. 1989
Density:		
at 20°C	2.091 g/mL	Weast 1986
Odor	Camphoraceous	Budavari et al. 1989
Odor threshold:		
Water	0.010 mg/L	Amoore and Hautala 1983
Air	0.15 ppm (1.5 mg/m^3)	Amoore and Hautala 1983
Solubility:		
Water at 22°C	50 mg/L	Verschueren 1983
Water at 25°C	14 mg/L	Spanggord et al. 1985
Organic solvent(s)	Soluble in alcohol, benzene, chloroform, ether, oils	Budavari et al. 1989
Partition coefficients:		
Log K_{ow}	3.82	Howard 1989
	3.34	Callahan et al. 1979
Log K_{oc}	4.3	Mabey et al. 1982
Vapor pressure:		
at 20°C	0.4 mmHg	Verschueren 1983
at 30°C	0.8 mmHg	Verschueren 1983
Henry's law constant:		
at 25°C:	2.237×10^{-2} atm m^3/mole	Yaws et al. 1991
	6,100 L-torr/mol	Spanggord et al. 1985
	$(8.9\times10^{-3}$ atm m^3/mol	
	2.8×10^{-3} atm m^3/mole	Howard 1989
Autoignition temperature	Nonflammable	IARC 1979
Flashpoint	Nonflammable	IARC 1979
Flammability limits	Nonflammable	IARC 1979
Conversion factors	1 ppm = 9.68 mg/m^3	Verschueren 1983
	1 mg/m^3 = 0.10 ppm	
Explosive limits	No data	

Eigenschappen TNT (ATSDR, 1995):

TABLE 3-2. Physical and Chemical Properties of 2,4,6-Trinitrotoluene

Property	Information	Reference
Molecular weight	227.13	Budavari et al. 1989
Color	Yellow	Budavari et al. 1989
Physical state	Monoclinic needles	Budavari et al. 1989
Melting point	80.1°C	Budavari et al. 1989
Boiling point	240°C (explodes)	HSDB 1990
Specific gravity	1.654	Budavari et al. 1989
Odor	Odorless	NIOSH 1990
Odor Threshold:		
Water	No data	
Air	No data	
Solubility:		
Water at 20°C	130 mg/L	HSDB 1990
Organic solvent(s)	Soluble in acetone and benzene; soluble in alcohol and ether	Budavari et al. 1989
Partition coefficients:		
Log K_{ow}	1.60; 2.2 (measured)–2.7 (estimated)	HSDB 1990; Spanggord et al. 1985
K_{oc}	300 (estimated)–1,100 (measured)	Spanggord et al. 1985
Vapor pressure at 20°C	1.99×10^{-6} mmHg	HSDB 1990
Henry's law constant:		
at 20°C	4.37×10^{-7} atm m^3/mole	HSDB 1990
at 30°C	No data	HSDB 1994
Autoignition temperature	No data	HSDB 1994
Flashpoint	Explodes	NIOSH 1994
Flammability and Reactivity	4.4	HSDB 1994
Conversion factors	1 ppm = 9.28 mg/m^3 1 mg/m^3 = 0.108 ppm	NIOSH 1973
Explosive temperature	464°F	HSDB 1994
Explosive limits	No data	NIOSH 1990

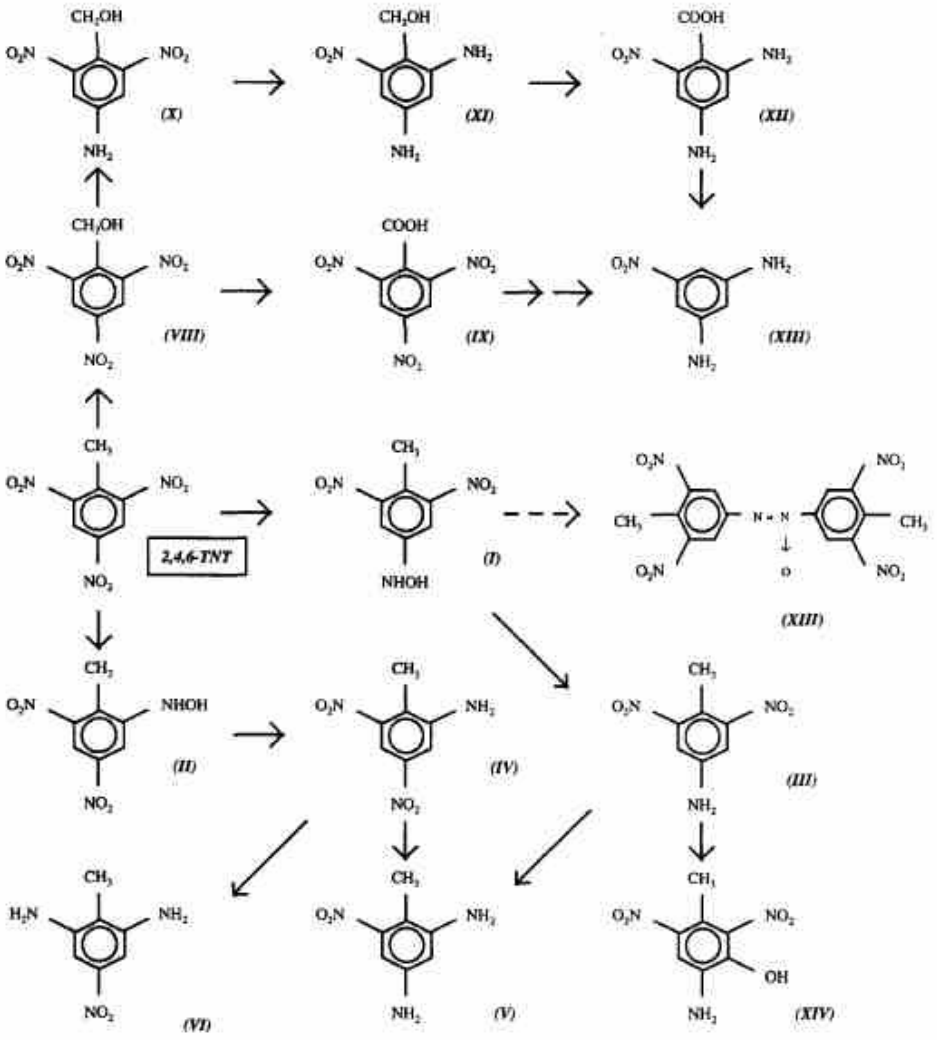
Synthese van TNT (Brien, 2000):



Het productieproces van TNT. Vertrekkende van tolueen via MNT (mononitro-tolueen) en vervolgens DNT (dinitrotolueen) naar TNT (trinitrotolueen).

Afbraak van TNT (opgenomen in ATSDR, 1995):

Figure 2-2. Possible Biotransformation Products of 2,4,6-TNT*



*Adapted from Army 1981d

(I) 4-hydroxylamino-2,6-dinitrotoluene; (II) 2-hydroxylamino-4,6-dinitrotoluene; (III) 4-amino-2,6-dinitrotoluene; (IV) 2-amino-4,6-dinitrotoluene; (V) 4,6-diamino-2-nitrotoluene; (VI) 2,6-diamino-4-nitrotoluene; (VII) 2,6,2',6'-tetranitro-4,4'-azoxytoluene; (VIII) 2,4,6-trinitrobenzylalcohol; (IX) trinitrobenzoic acid; (X) 4-amino-2,6-dinitrobenzylalcohol; (XI) 2,4-diamino-6-nitrobenzylalcohol; (XII) 2,4-diamino-6-nitrobenzoic acid; (XIII) 5-nitro-*m*-phenylenediamine; (XIV) 4-amino-2,6-dinitro-*m*-cresol

Eigenschappen van fosfine: geen fact sheet

Bijlage 4 concentratiegegevens in de stort

Component	emissie (kg/jr) (1/30 van totale conc)	totale concentratie (kg)	concentratie (kg/m3)	percentage van vaste fase v/v %
IJzer/C-staal	533000	15990000	8.16	0.75%
Lood	84000	2520000	1.29	0.12%
Koper	40950	1228500	0.63	0.06%
Zink	22050	661500	0.34	0.03%
Aluminium	25000	750000	0.38	0.04%
Nitrocellulose	136000	4080000	2.08	0.19%
Difenylamine	1600	48000	0.02	0.00%
Dinitrotolueen	15700	471000	0.24	0.02%
2-Amino Dinitrotolueen*				
4-Amino Dinitrotolueen*				
Dibutylftalaat	4700	141000	0.07	0.01%
Trinitrotolueen	99000	2970000	1.52	0.14%
RDX	5500	165000	0.08	0.01%
Tetryl	3300	99000	0.05	0.00%
PETN	2200	66000	0.03	0.00%
Hexachloorethaan	9800	294000	0.15	0.01%
Zinkoxide	9800	294000	0.15	0.01%
Bariumnitraat	1400	42000	0.02	0.00%
Strontiumnitraat	840	25200	0.01	0.00%
Witte fosfor	1000	30000	0.02	0.00%
Fosfine*				

aanname m.b.t. inhoud van de stort

breedte	700	m
lengte	1400	m
dikte	2	m
totale inhoud	**1960000**	**m3**
aangenomen bulkdichtheid sediment:	1600	kg/m3
aangenomen percentage gasfase	5%	v/v
hoeveelheid vaste stof per m3:	**1083**	**kg**
hoeveelheid water per m3:	517	kg

Bijlage 5 Verspreiding van stoffen & retardatie

Bij de verspreiding van een stof spelen drie soorten transport een rol:
- advectief transport: het transport door massastroming;
- diffusief transport: het transport door diffusie;
- dispersief transport: het transport van stof als neveneffect van advectief transport.

De verschillende transportfluxen worden als volgt berekend:

advectief transport

$flux_{i,j} = Q_{i,j} * C_i$ (1)

waarbij:

$flux_{i,j}$ het massatransport vanuit segment i naar segment j door advectie van segment i naar j (M/t)
$Q_{i,j}$ het debiet van segment i naar segment j (V/t)
C_i concentratie van stof in segment i (M/V)

diffusief transport

$flux_{i,j} = D_{i,j} . Opp_{i,j} . (C_i - C_j) / lengte_{i,j}$ (2)

waarbij:

$flux_{i,j}$ massatransport tussen segment i naar segment j door diffusie tussen segment i en j (M/t)
$D_{i,j}$ diffusie-coëfficiënt tussen segment i en segment j (O/t)
C_i concentratie van stof in segment i (M/V)
C_j concentratie van stof in segment j (M/V)
$Opp_{i,j}$ uitwisselings oppervlakte tussen segment i en j (O)
$Lengte_{i,j}$ afstand tussen de centra van segment i en j (L)

dispersief transport

$flux_{i,j} = D_{i,j} * Opp_{i,j} * (C_i - C_j) / lengte_{i,j}$ (3)

waarbij:

$flux_{i,j}$ massatransport tussen segment i naar segment j door dispersie tussen segment i en j, (positief van i naar j, negatief van j naar i, M/t)
$D_{i,j}$ dispersie-coëfficiënt tussen segment i en segment j (O/t)
C_i concentratie van stof in segment i (M/V)
C_j concentratie van stof in segment j (M/V)
$Opp_{i,j}$ uitwisselings oppervlakte tussen segment i en j (O)
$Lengte_{i,j}$ afstand tussen de centra van segment i en j (L)

De dispersiecoëfficiënt volgt uit:

$$D_{i,j} = L_d * V \qquad (4)$$

waarbij:
$D_{i,j}$ dispersie-coëfficiënt tussen segment i en segment j (O/t)
L_d dispersielengte (longitudinaal of transversaal) (L)
V gemiddelde stroomsnelheid grondwater (poriënsnelheid) (L/t)

Bij de dispersie wordt de longitudinale dispersie (evenwijdig aan de advectieve transportrichting) en de transversale dispersie (loodrecht op de advectieve transportrichting) bepaald. De formulering voor beide vormen van dispersie is hetzelfde en alleen de dispersielengte verschilt.
De formules voor de diffusie en de dispersie zijn in principe hetzelfde.

Retardatie

De transportsnelheid van een stof is af te leiden uit de stroomsnelheid van het grondwater en de fractie opgelost. Er geldt:

$$V_{transp} = V_{grondwater} * fo \qquad (12)$$

waarin:
V_{transp}: transportsnelheid verontreiniging (L/t)
$V_{grondwater}$: stroomsnelheid grondwater (L/t)

De transportsnelheid van een stof zal dus evenredig zijn met de fractie opgelost van de verontreiniging (*de retardatiefactor*). Een verdubbeling van de opgeloste fractie leidt tot een verdubbeling van de transportsnelheid. De transportsnelheid is niet afhankelijk van de concentratie van de verontreiniging.

Uit de formuleringen blijkt dus dat de flux en de transportsnelheid van een stof evenredig zijn met de fractie opgelost terwijl de tijd waarin die flux optreedt omgekeerd evenredig is met de fractie opgelost. Om de gevolgen hiervan te vertalen naar verdelingscoëfficiënten moet eerst de fractie opgelost verder onderzocht worden. De fractie opgelost wordt met de volgende formulering bepaald:

$$fo = \frac{1}{1 + (K * (1-por) * sm / por)} \qquad (13)$$

waarin:
fo fractie opgelost (-) (= 1/*retardatiefactor*)
K totale verdelingscoëfficiënt (m^3/kg)
por porositeit (-)
sm dichtheid vaste fase (M/V)

Hierbij is K de totale K-waarde in m^3/kg. Deze volgt uit de Koc en het organische koolstofgehalte via:

$$K = Koc*OC \quad (14)$$

waarin:

Koc	verdelingscoëfficiënt ($m^3/kgOC$)
OC	gehalte organisch koolstof (kgOC/kg)

Zolang de factor (K * (1-por) * sm / por) een waarde in de buurt van de 1 of minder heeft zal er geen lineair verband zijn tussen de fractie opgelost en de K. *Zodra de waarde van de factor echter meer dan ongeveer 10 zal bedragen is de fractie opgelost vrijwel omgekeerd evenredig aan de K. In dat geval zal een verdubbeling van de K dus leiden tot een halvering van de fractie opgelost.*

Voor de isolerende klei en het watervoerend pakket ligt de kritieke log(Koc) op respectievelijk 2,5 en 2,8.

Indien de fractie opgelost omgekeerd evenredig is met de verdelingscoëfficiënt kan met behulp van het verband tussen de flux en de transportsnelheid en de fractie opgelost ook het verband tussen de flux en de transportsnelheid en de verdelingscoëfficiënt afgeleid worden. Dit betekent dat de flux en de transportsnelheid van een stof omgekeerd evenredig zijn met de verdelingscoëfficiënt, en de tijd waarin die flux optreedt evenredig is met de verdelingscoëfficiënt. Een verdubbeling van de verdelingscoëfficiënt leidt dus, indien de totale massa hetzelfde blijft, tot een halvering van de flux en de transportsnelheid en tot een verdubbeling van de tijdstermijn.