

TNO PUBLIEK

Ypenburgse Boslaan 2
2496 ZA Den Haag
Postbus 480
2501 CL Den Haag

TNO-rapport

www.tno.nl

TNO 2020 R12211

T +31 88 866 80 00

F +31 88 866 69 49

Monitoring munitiestort Oosterschelde 2020

Datum	11 mei 2021
Auteur(s)	Arjan den Otter, Martin Olde, Antoine van der Heijden, Martijn Koolloos
Versie	Eindversie
Aantal pagina's	67 (incl. bijlagen)
Aantal bijlagen	0
Opdrachtgever	Ministerie van Defensie, Rijkswaterstaat
Projectnummer	060.46118

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2021 TNO

TNO PUBLIEK

Samenvatting

In 2020 werd een meetcampagne uitgevoerd ter plaatse van de munitiestort nabij Zierikzee om een beeld te krijgen van de staat van de gestorte munitie en van de in het water en de waterbodem aanwezige concentraties munitiegerelateerde componenten. Hiertoe werden munitieartikelen geborgen en bestudeerd en werden monsters genomen van het water en de waterbodem.

Bij dikwandige munitieartikelen werd de grootste aantasting waargenomen op overgangen van verschillende metalen. Enkele munitieartikelen bleken dusdanig aangetast dat op verschillende plaatsen geen metalen afscheiding meer bestaat tussen de explosieve inhoud en de omgeving. Op basis van de snelheid van uniforme corrosie is de verwachting dat dikwandige munitie in een periode van 250 tot 500 jaar geheel weg zal corroderen. Bij dunwandige artikelen en op plaatsen waar galvanische corrosie optreedt is minder tijd nodig voordat de energetische inhoud aan het water blootgesteld wordt. Door de verschillen in bedekking en de verschillende wanddiktes van de munitie zullen de munitiegerelateerde stoffen over lange periode verspreid vrijkomen, hetgeen een gunstig effect heeft op de concentraties van deze stoffen. Er kan niet worden uitgesloten dat de aangetroffen ontstekers nog kunnen functioneren, echter is de kans op initiatie nihil bij afwezigheid van externe druk op de ontstekers.

Op basis van dit onderzoek is er geen aanleiding aan te nemen dat de concentraties munitiegerelateerde stoffen in de water- en waterbodemmonsters hoger zijn dan tijdens de in de periode 1999 tot 2004 door TNO uitgevoerde onderzoeken, ondanks de voortschrijdende aantasting van de munitieartikelen.

Ondanks de verregaande aantasting van de munitieartikelen werden slechts lage concentraties munitiegerelateerde componenten in het water en in de waterbodem aangetroffen. Om een beeld te krijgen of verdere en eventueel snellere aantasting van de munitieartikelen leidt tot hogere concentraties munitiegerelateerde componenten in het water en de waterbodem, verdient het de aanbeveling om periodiek deze concentraties te meten.

Managementuittreksel

In augustus en september 2020 werd door TNO in opdracht van het Ministerie van Defensie en Rijkswaterstaat en in samenwerking met de Maritieme en Grondgebonden EOD een meet-campagne uitgevoerd ter plaatse van de munitiestort nabij Zierikzee. De doelen van deze campagne waren om een beeld te krijgen van de staat van de gestorte munitie en van de in het water en de waterbodem aanwezige concentraties munitie-gerelateerde componenten. Hiertoe werden door duikers munitieartikelen geborgen en werden monsters genomen van het water en de waterbodem. De staat van de munitieartikelen werd bestudeerd, met name op aantasting van de omhulsels en wanddikteafname. De water- en waterbodemmonsters werden geanalyseerd op munitiegerelateerde componenten.

De geborgen munitieartikelen werden deels aangetroffen onder een laag sediment en meestal in de verpakking. Alle artikelen waren bedekt met een laag aangroei. De op basis van de waarnemingen geschatte wanddikteafname als gevolg van uniforme corrosie onder invloed van zeewater is 0,01 tot 0,03 mm/jaar. Dit is in lijn met de in 2001 gerapporteerde wanddikte-afname van ongeveer 0,02 mm/jaar. Galvanische corrosie is echter een sneller proces en heeft in de gevonden artikelen geregeld geleid tot het weg corroderen van de nog aanwezige ontstekers en van de omhulsels ter plaatse van de geleideband. Bij dikwandige munitieartikelen werd hierdoor de grootste wanddikteafname waargenomen op overgangen van verschillende metalen. Enkele munitieartikelen bleken dusdanig aangetast dat op verschillende plaatsen geen metalen afscheiding meer bestaat tussen de explosieve inhoud en de omgeving. Op basis van de snelheid van uniforme corrosie is de verwachting dat dikwandige munitie in een periode van 250 tot 500 jaar geheel weg zal corroderen. Bij dunwandige artikelen en op plaatsen waar galvanische corrosie optreedt is minder tijd nodig voordat de energetische inhoud aan het water blootgesteld wordt.

De meeste geanalyseerde munitieartikelen werden aangetroffen op of vlak onder de waterbodem, terwijl naar schatting ruim 99% van de gestorte munitie bedekt zal zijn onder een laag sediment. Bedekking door sediment kan de snelheid van aantasting beïnvloeden, bijvoorbeeld door minder schurende werking door het water of door een lagere beschikbaarheid van zuurstof. Hierdoor is het niet mogelijk om op basis van het huidige onderzoek op basis van het huidige onderzoek uitspraken te doen over de aantasting van de munitie die bedekt is door sediment. Wel is duidelijk dat door de



Titel:	Monitoring munitiestort Oosterschelde 2020
Auteurs:	Arjan den Otter, Martin Olde, Antoine van der Heijden, Martijn Koolloos
Datum:	11 mei 2021
Rapportnr.:	TNO 2020 R12211

verschillen in bedekking en de verschillende wanddiktes van de munitie de munitiegerelateerde stoffen over een lange periode verspreid zullen vrijkomen, hetgeen een gunstig effect heeft op de concentraties van deze stoffen.

Op een aantal munitieartikelen zijn ontstekers aangetroffen. Er kan niet worden uitgesloten dat deze ontstekers nog kunnen functioneren, echter de kans op initiatie is nihil door de afwezigheid van externe druk op de ontstekers.

In het munitiestortgebied werden watermonsters genomen op 20 centimeter boven de waterbodem. Op enkele plaatsen werden in deze monsters verhoogde concentraties explosieven en hun vervalproducten waargenomen. Voor TNT werden concentraties tot 57 ng/L water gemeten. In de waterbodemmonsters waren de concentraties van deze stoffen op de meeste locaties onder de detectielimiet. Op enkele plaatsen werden TNT concentraties tot 7 ng/g waterbodem gedetecteerd. Voor de maximaal aanvaardbare concentraties explosieven en hun verval-producten zijn geen normen of richtlijnen die direct van toepassing zijn. De hoogste in het water aangetroffen concentraties liggen echter een factor 20 tot 2000 lager dan internationale richtlijnen voor drinkwater en een factor 10 lager dan het maximaal toelaatbaar risiconiveau (MTR) voor grondwater. De hoogste in de waterbodemmonsters gemeten concentraties liggen

meer dan een factor 1000 lager dan internationale grenswaarden en de hoogste voor TNT gemeten waarde lag een factor 100 lager dan het MTR voor bodem. Voor 2,4-DNT werd op één bemonsterde locatie het MTR met een factor 6 overschreden. In de geanalyseerde waterbodemmonsters werd geen witte fosfor aangetroffen. De watermonsters werden niet geanalyseerd op de aanwezigheid van witte fosfor.

In de watermonsters werden op enkele locaties metaalconcentraties aangetroffen die hoger waren dan in de overige monsters en dan in de referentiemonsters. Voor koper en zink lagen de gemeten concentraties lokaal een factor 5 tot 10 boven de indicatoren voor de goede ecologische kwaliteit oppervlaktewaterlichamen. Hierbij dient te worden opgemerkt dat de watermonsters op 20 centimeter boven de waterbodem genomen zijn en dat de concentraties hoger in de waterkolom lager zullen zijn door verdunning. Dit wordt bevestigd door het in 2014 door Rijkswaterstaat uitgevoerde onderzoek waarbij hoger in de waterkolom lagere concentraties metalen werden aangetroffen dan tijdens het huidige onderzoek.

De concentraties metalen die gemeten werden in de waterbodemmonsters waren lager dan de gerapporteerde achtergrondconcentraties. Alleen voor ijzer waren de concentraties hoger en op enkele locaties werden ook voor koper en zink concentraties tot een

factor 10 boven de achtergrondconcentraties gevonden. Op basis van deze resultaten is er geen aanleiding aan te nemen dat de concentraties van deze stoffen hoger zijn dan tijdens de in de periode 1999 tot 2004 door TNO uitgevoerde onderzoeken, ondanks de voortschrijdende aantasting van de munitieartikelen.

Ondanks de verregaande aantasting van de munitieartikelen werden alleen lokaal verhoogde concentraties munitiegerelateerde componenten in het water en in de waterbodem aangetroffen. De aangroei op de munitie blijkt samen met het nog aanwezige deels permeabele omhulsel het uitspoelen van de beperkt oplosbare energetische inhoud sterk te vertragen. De afbraak van de energetische inhoud in het water en de snelle verdunning door de getijdewerking zorgen er vervolgens voor dat geen ophoping van deze componenten in het water plaatsvindt.

Om een beeld te krijgen of verdere en eventueel snellere aantasting van de munitieartikelen leidt tot hogere concentraties munitiegerelateerde componenten in het water en de waterbodem, verdient het de aanbeveling om periodiek deze concentraties te meten. Omdat geen grote verschillen zijn waargenomen tussen resultaten van de onderzoeken in de periode 1999-2004 en het huidige onderzoek, is er geen aanleiding de monitoringsfrequentie te verhogen.

Inhoudsopgave

	Samenvatting	2
	Managementuittreksel.....	3
1	Inleiding	6
1.1	Achtergrond	6
1.2	Doelstelling	8
1.3	Rapportstructuur	8
2	Aanpak.....	9
2.1	Monsterlocaties.....	9
2.2	Berging munitieartikelen	9
2.3	Corrosieonderzoek munitieartikelen	10
2.4	Monstername water- en waterbodemmonsters.....	11
3	Uitvoering	12
3.1	Berging munitieartikelen en water- en waterbodemmonstername	12
3.2	Identificatie en explosieevenvrij maken munitieartikelen.....	16
4	Analyse geborgen munitieartikelen.....	21
4.1	Methode corrosieonderzoek	21
4.2	Analyse per artikel	23
4.3	Discussie en vergelijking resultaten 1999-2004	39
4.4	Kans op initiatie ontstekers.....	43
5	Analyse water- en waterbodemmonsters.....	45
5.1	Monstername en opslag	45
5.2	Analyse op organische munitiegerelateerde verbindingen.....	46
5.3	Analyse op witte fosfor.....	50
5.4	Analyse op zware metalen	51
6	Alternatieve monitoringsmethoden	56
6.1	Bepaling locaties munitieartikelen	56
6.2	Niet-destructieve analyse munitieartikelen	56
6.3	Water- en waterbodemmonstername vanaf de oppervlakte	59
6.4	Passieve cumulerende monstername	60
7	Conclusies en aanbevelingen	62
8	Referenties	65
9	Ondertekening (digitaal)	67

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

In de jaren na de Tweede Wereldoorlog zijn wereldwijd grote hoeveelheden overtollige munitie in het oppervlaktewater gestort. Voor Nederland bevinden zich de grootste bekende stortlocaties in de Noordzee ter hoogte van Hoek van Holland en IJmuiden, in de Oosterschelde ter hoogte van Zierikzee en in de Waddenzee tussen Ameland en Schiermonnikoog. Door de in munitieartikelen aanwezige stoffen als explosieven en zware metalen is gestorte munitie een potentiële bron van vervuiling van het milieu. Of daardoor milieuschade zal ontstaan hangt af van de snelheid waarmee deze stoffen vrijkomen, worden afgebroken en zich verspreiden. In opdracht van het Ministerie van Defensie zijn in de afgelopen decennia door TNO meerdere onderzoeken verricht naar de munitiestort in de Oosterschelde bij Zierikzee.

In 1999 is met behulp van sonar en een camera op een op afstand bestuurbaar vaartuig de waterbodem bestudeerd [1]. Op basis van de waargenomen spreiding van de munitie werd een massadetonatie van de munitie uitgesloten. Een aantal munitieartikelen werd geborgen en hiervan werd de staat bestudeerd. Daarnaast zijn in 1999 water- en waterbodemmonsters onderzocht die genomen waren in en om de stortplaats. Op enkele locaties werden verhoogde concentraties munitiegerelateerde componenten gemeten. Onder munitiegerelateerde componenten worden verstaan de in de munitieartikelen aanwezige explosieven, voortdrijvende ladingen zoals kruiden en in de kruiden aanwezige stoffen als stabilisatoren en hun vervalproducten, evenals componenten aanwezig in de omhulsels en hun reactieproducten.

In 2000 is een bureaustudie verricht om een inschatting te maken van de omvang en aard van de munitiestort [2]. Hierbij is op basis van een gemiddelde munitie-samenstelling en de aanname dat er 30.000 ton munitie in de Oosterschelde is gestort een inschatting gemaakt van de aanwezige hoeveelheden munitiegerelateerde componenten. Op basis van de in 1999 gemeten concentraties werden risico's voor de volksgezondheid klein geacht. Wel werd aanbevolen aanvullende metingen te verrichten en periodieke monitoring toe te passen.

In de periode 1999-2001 werden de munitiestortplaatsen in de Noordzee onderzocht [3]. Op basis van de mate van aantasting van de munitie werd de inschatting gemaakt dat de totale hoeveelheid explosieve stof gedurende een periode van 500 jaar zou vrijkomen. Deze tijdsperiode heeft betrekking op het volledig oplossen van de omhulsels door uniforme corrosie onder invloed van zeewater.

In 2001 werden opnieuw water- en waterbodemmonsters genomen in de Oosterschelde [4]. Deze werden met, ten opzichte van 1999, verbeterde technieken geanalyseerd. Hierbij werden lage concentraties TNT aangetroffen. Witte fosfor, dat gemakkelijk ontbrandt in contact met zuurstof, werd niet gevonden. Actieve biomonitoring werd toegepast met behulp van mosselen die na 6 weken verblijftijd in de munitiestort werden geanalyseerd op de aanwezigheid van opgehoopte munitiegerelateerde stoffen. De aangetroffen hoeveelheden bleken niet voldoende om zelfs bij dagelijkse consumptie van de mosselen tot meer dan 1% van de toegestane hoeveelheid van de meeste onderzochte potentieel schadelijke stoffen te

kunnen leiden. Op basis van de uiterst lage gevonden concentraties werd geconcludeerd dat gevaar voor de volksgezondheid niet aanwezig was.

In de periode 2001-2003 werd onderzocht of gestorte ontstekers van de AT-26 antitankmijn nog zouden kunnen functioneren na jaren op de zeebodem te hebben gelegen [5]. Hiervoor werden 100 soortgelijke ontstekers onder verhoogde druk in zeewater bewaard. Na enkele weken onder deze condities bleek zeewater binnengedrongen te zijn in de ontstekers en na 140 weken bleek geen enkele ontsteker meer te functioneren. Op basis hiervan werd geconcludeerd dat de kans op functioneren van deze ontstekers na 35 jaar op de zeebodem nihil is.

In 2003 zijn opnieuw waterbodemmonsters genomen in en nabij de munitiestort in de Oosterschelde voor de analyse van de concentraties munitiegerelateerde componenten en ter bepaling van de soorten en aantallen zeedieren in het sediment [6]. De gevonden concentraties munitiegerelateerde stoffen waren laag en vergelijkbaar met de in 2001 gemeten waarden. Witte fosfor werd ook nu niet aangetroffen. Er werd geen verband aangetoond tussen de aanwezigheid van munitiegerelateerde stoffen en de soortensamenstelling van de bodemfauna. De sedimentsamenstelling bleek de bepalende factor voor de waargenomen hogere dichtheid van sommige soorten. Op basis van het onderzoek in 2003-2004 werden geen negatieve effecten van de munitiestort op het milieu aangetoond.

Door Rijkswaterstaat zijn in 2014 tweemaandelijks watermonsters genomen boven de munitiestort op drie hoogtes in de waterkolom, namelijk één meter boven de waterbodem, halverwege de waterkolom en op één meter diepte onder het wateroppervlak [7]. Deze monsters zijn geanalyseerd op koper, lood, zink en ijzer en op enkele energetische stoffen. Voor lood en ijzer waren de concentraties op één meter boven de waterbodem wat hoger dan halverwege de waterkolom en op één meter onder het wateroppervlak. Dit werd verklaard doordat deze metalen vooral aan deeltjes gebonden bleken. Voor koper en zink werden zowel de concentratiegradiënt als de binding aan deeltjes niet waargenomen. Boven de munitiestort werden de waterkwaliteitsnormen voor de metalen niet overschreden. In geen van de geanalyseerde monsters werden energetische stoffen aangetroffen.

In 2014 is door IMARES Wageningen UR een onderzoek gedaan naar de concentraties zware metalen en energetische materialen in Japanse oesters uit de munitiestort in de Oosterschelde [8]. De concentraties zware metalen in het vlees van deze oesters waren over het algemeen niet hoger dan in oesters op referentielocaties, alleen de koperconcentraties waren hoger (factor < 2). In het oestervlees konden geen energetische stoffen worden aangetoond. De geanalyseerde oesters worden gezien als worst-case situatie en daarom zijn ook in mosselvlees op de nabijgelegen kweekpercelen geen verhoogde concentraties te verwachten. De aangetroffen concentraties zware metalen en energetische stoffen zijn lager dan risiconiveaus voor de ecologie en voor humane voedselveiligheid.

Inmiddels is het meer dan 20 jaar geleden dat uit de munitiestort in de Oosterschelde munitie geborgen is. Om vast te kunnen stellen of de conclusies over de staat van de munitie die zijn getrokken naar aanleiding van het toenmalige onderzoek nog overeind staan, is nieuw onderzoek uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van Defensie en Rijkswaterstaat.

1.2 Doelstelling

De concentraties van munitiegerelateerde stoffen in het water en in de waterbodem zijn een belangrijke factor met betrekking tot de milieu-impact van de munitiestort. Een snellere aantasting van de munitieartikelen dan destijds ingeschat kan leiden tot het sneller vrijkomen van de inhoud van de munitie en daardoor tot hogere concentraties van de munitiegerelateerde componenten. Omdat de snelheid van het vrijkomen van deze stoffen ook beïnvloed wordt door de aanwezigheid van verpakkingsmateriaal, aangroei en bedekking door de waterbodem, evenals door de mate van degradatie en verdunning in het langsstromende water, is het niet mogelijk een inschatting te maken van de milieurisico's op basis van de staat van de munitie alleen. Daarom is het ook nodig om tijdens onderzoek de concentraties van munitiegerelateerde stoffen in het water en in de waterbodem ter plaatse te meten zoals ook gedaan is tijdens voorgaande onderzoeken [1] [4] [6] [7].

Het doel van het huidige onderzoek is derhalve tweeledig:

- 1 een beeld krijgen van de staat van de in de Oosterschelde gestorte munitie.
- 2 een beeld krijgen van de in het water en de waterbodem aanwezige concentraties munitiegerelateerde componenten.

De bevindingen kunnen informatie geven over de noodzaak tot vervolgonderzoek, aanbevelingen voor de monitoringsfrequentie en overige maatregelen.

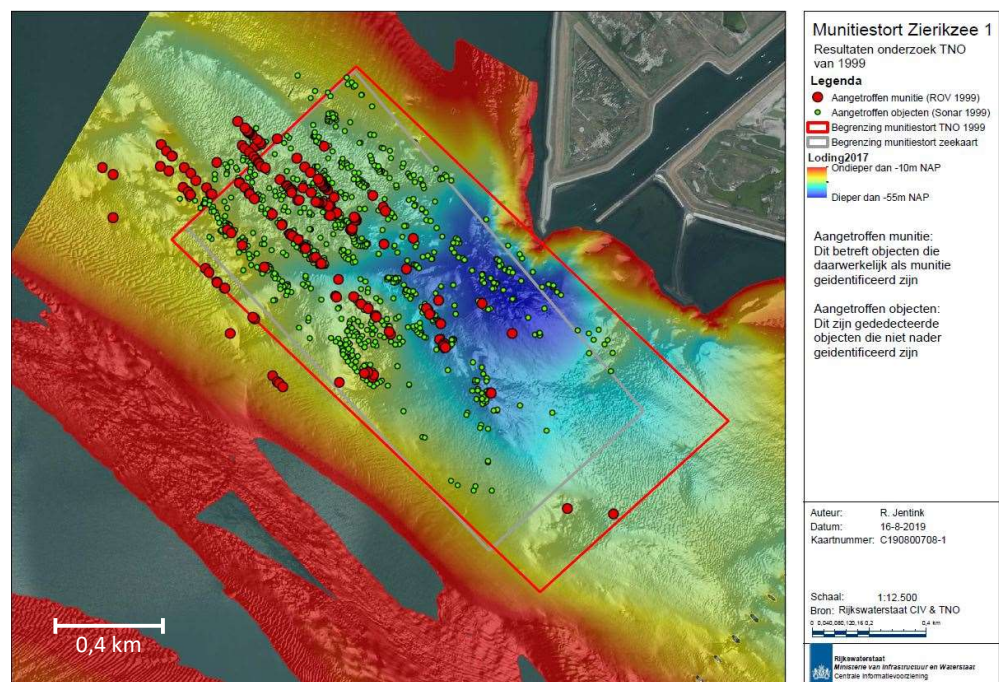
1.3 Rapportstructuur

Hoofdstuk 1 geeft de achtergrond en de doelstelling van het huidige onderzoek. In Hoofdstuk 2 wordt de aanpak beschreven en in Hoofdstuk 3 de uitvoering van de duikwerkzaamheden en de identificatie en het explosieenvrij maken van de opgedoken munitie. Hoofdstuk 4 en Hoofdstuk 5 presenteren de resultaten van de analyses van respectievelijk de geborgen munitieartikelen en de water- en waterbodemmonsters. In Hoofdstuk 6 worden een aantal alternatieve methoden voor eventueel vervolgonderzoek voorgesteld. In Hoofdstuk 7 worden de belangrijkste conclusies uit dit onderzoek opgesomd en worden aanbevelingen gedaan.

2 Aanpak

2.1 Monsterlocaties

In 1999 is de positie van de gestorte munitie in kaart gebracht met behulp van een camera op een op afstand bestuurbaar vaartuig (ROV) [1]. Op basis van het aantal op de waterbodem waargenomen munitieartikelen wordt ingeschat dat ruim 99% van de gestorte munitie is afgedekt door sediment [9]. Hierbij is de meeste munitie aangetroffen in het noordwestelijk gelegen deel van de stortplaats (Figuur 1). Om de kans op aantreffen van munitie te maximaliseren is de meetcampagne beschreven in dit rapport in dat deel van het stortgebied uitgevoerd.



Figuur 1 Posities van munitie zoals bepaald in 1999. De rode stippen betreffen de met een ROV aangetroffen munitie [10].

2.2 Berging munitieartikelen

Om een inschatting te kunnen maken van de staat van de munitie is besloten om tijdens een meetcampagne in 2020 een aantal munitieartikelen te laten bergen door duikers van Defensie. Aangezien een groot aantal verschillende munitieartikelen gestort is, waaronder antipersoneelsmijnen, antitankmijnen, 60, 75, 90, 95 en 105 mm munitie en 3" en 4,2" munitie en er grote verschillen bestaan tussen het ontwerp, materiaal en wanddikte van deze munitieartikelen, was de verwachting dat ook de mate van aantasting van de munitieartikelen zou verschillen. Om een goed beeld te krijgen van de staat van de munitie is daarom geprobeerd om van zo veel mogelijk verschillende artikelen een aantal stuks te bergen.

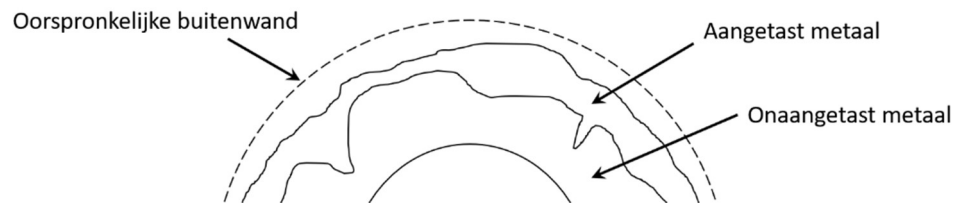
Omdat de locatie, de mate van bedekking en de aanwezigheid van verpakkingsmateriaal de snelheid van aantasting kan beïnvloeden, hebben de

duikers zo veel mogelijk waarnemingen vastgelegd, onder andere door het gebruik van een camera op het duikpak.

Direct na het bergen is de munitie geïdentificeerd, bestudeerd op aantasting en gefotografeerd. Voor zover dit nodig was voor identificatie is de munitie ontdaan van aangroei en verpakkingsmateriaal. Vervolgens is een deel van de munitieartikelen op land met behulp van een waterstraalsnijder geopend om de energetische materialen te kunnen verwijderen. De energetische materialen zijn ter plekke vernietigd en de omhulsels zijn overgebracht naar de TNO-locatie Ypenburg voor nadere bestudering.

2.3 Corrosieonderzoek munitieartikelen

Een mogelijke route voor het vrijkomen van de energetische inhoud van de munitieartikelen, is door weg corroderen van de wand (omhulsel). Een inschatting van de tijd die hiervoor nodig is, kan worden verkregen door bestudering van de wanddikteafname. Omdat de verwachting was dat de wand deels uit aangetast materiaal en deels uit onaangetast materiaal zou bestaan, zoals weergegeven in Figuur 2, is er voor gekozen de omhulsels door te zagen en de doorsnedes te bestuderen onder een optische microscoop.



Figuur 2 Schematische weergave van verwachte dwarsdoorsnede van geborgde munitie.

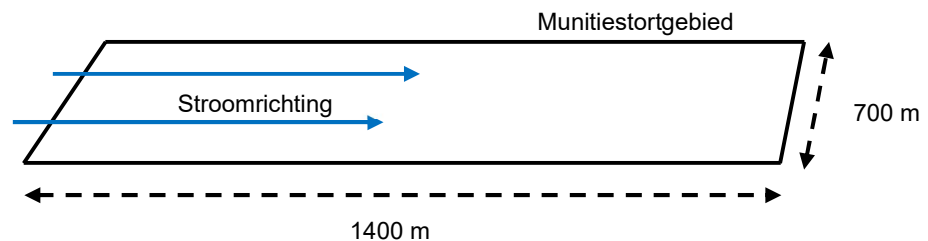
In het algemeen worden drie hoofdvormen van corrosie onderscheiden: uniforme corrosie, putcorrosie en galvanische corrosie [11]. In het geval van uniforme corrosie neemt de wanddikte uniform af, terwijl bij putcorrosie putten in het metaal ontstaan. Galvanische corrosie kan optreden op plaatsen waar twee verschillende metalen direct of via een geleidend medium, zoals een geleidende vloeistof of elektrolyt, met elkaar in contact zijn. Dit geldt bijvoorbeeld voor een aluminium ontsteker geschroefd op een stalen omhulsel. Metaalionen kunnen hierdoor van het ene metaal naar het andere metaal migreren. Het corroderen van het ene metaal wordt versneld terwijl het andere metaal juist beschermd wordt. In zeewater wordt het corrosieproces beïnvloed door het zoutgehalte, de watertemperatuur, de zuurstofconcentratie en de stroming. De verwachting is dat aantasting door galvanische corrosie sneller zal gaan dan door uniforme corrosie.

Elk munitieartikel is daarom op tenminste één plaats doorgesneden waar uniforme corrosie verwacht werd. Dat is de plaats waar geen overgang van verschillende metalen aanwezig is. Indien van toepassing is ook een doorsnede gemaakt op de locaties waar galvanische corrosie kon optreden, bijvoorbeeld ter plaatse van een schroefdraad of geleideband.

2.4 Monstername water- en waterbodemmonsters

Voor een goede inschatting van de hoeveelheid vrijkomende munitiegerelateerde componenten, zijn monsters genomen op locaties waar de kans op een verhoogde concentratie het grootst geacht wordt. De verwachting is dat dit in de nabijheid van lekkende munitieartikelen en aan de stroomafwaarts gelegen rand van het stortgebied is. Door de getijdewerking in de Oosterschelde en de daardoor sterke stroming is de verwachting dat snelle verdunning van eventuele vrijkomende stoffen zal plaatsvinden. Om de worst-case situatie in beeld te brengen zijn daarom water- en waterbodemmonsters genomen op locaties zo dicht mogelijk bij aangetroffen munitieartikelen.

Wanneer geen goede opmenging en verdunning in verticale richting plaatsvindt en munitiegerelateerde componenten vrijkomen op meerdere plaatsen in de munitiestort, kunnen de concentraties opbouwen terwijl het water over de munitiestort stroomt, zoals schematisch weergegeven in Figuur 3. In dit geval zullen de concentraties het hoogst zijn aan de stroomafwaarts gelegen rand van het stortgebied. Om deze reden zijn daar ook water- en waterbodemmonsters genomen.



Figuur 3 Schematische weergave van de waterstroming over het munitiestortgebied (stroomrichting verandert met het tij).

Om te kunnen bepalen of eventuele verhoogde concentraties te relateren zijn aan het vrijkomen van munitiegerelateerde stoffen uit de munitiestort, zijn ter referentie ook watermonsters genomen op geruime afstand van het munitiestortgebied en aan de oppervlakte (stroomopwaarts en stroomafwaarts). De genomen monsters zijn zo snel mogelijk na monstername, maar in ieder geval binnen een uur na monstername, opgewerkt en opgeslagen om later in het laboratorium geanalyseerd te worden.

3 Uitvoering

De meetcampagne vond plaats tussen 24 augustus en 4 september 2020 in het munitiestortgebied voor de havenmond en op een baggerdepot aan de Straalweg in Zierikzee, waar tijdelijke faciliteiten waren opgebouwd voor opslag, waterstraalsnijden en vernietigen van geborgen munitieartikelen. Op beide locaties was een TNO-medewerker aanwezig: op het vaartuig in het munitiegebied voor de coördinatie van de duikwerkzaamheden en verwerken van de water- en waterbodemmonsters en op het baggerdepot voor de registratie en analyse van de geborgen munitie.

3.1 Berging munitieartikelen en water- en waterbodemmonstername

De duikwerkzaamheden en berging van de munitieartikelen vonden plaats door en onder verantwoordelijkheid van de Maritieme EOD op basis van het opgestelde plan van aanpak [12]. Zij werden ondersteund door de Defensie Duikgroep en het duikvaartuig A851 Cerberus, zie Figuur 4. Tijdens de duikwerkzaamheden werden water- en waterbodemmonsters verzameld en munitieartikelen geborgen.



Figuur 4 Duikvaartuig A851 Cerberus bij het onderzoeksgebied.

3.1.1 Methodologie duikwerkzaamheden

Vanaf een rubberboot, zie Figuur 5, werd op elke duiklocatie een klein anker geplaatst waarlangs de duikers afdaalden. Op de bodem kon de duiker met een extra lijn een cirkel van 10 meter bestrijken rond het anker. In Figuur 6 is een kaart van de munitiestort weergegeven met een overzicht van de duiklocaties.

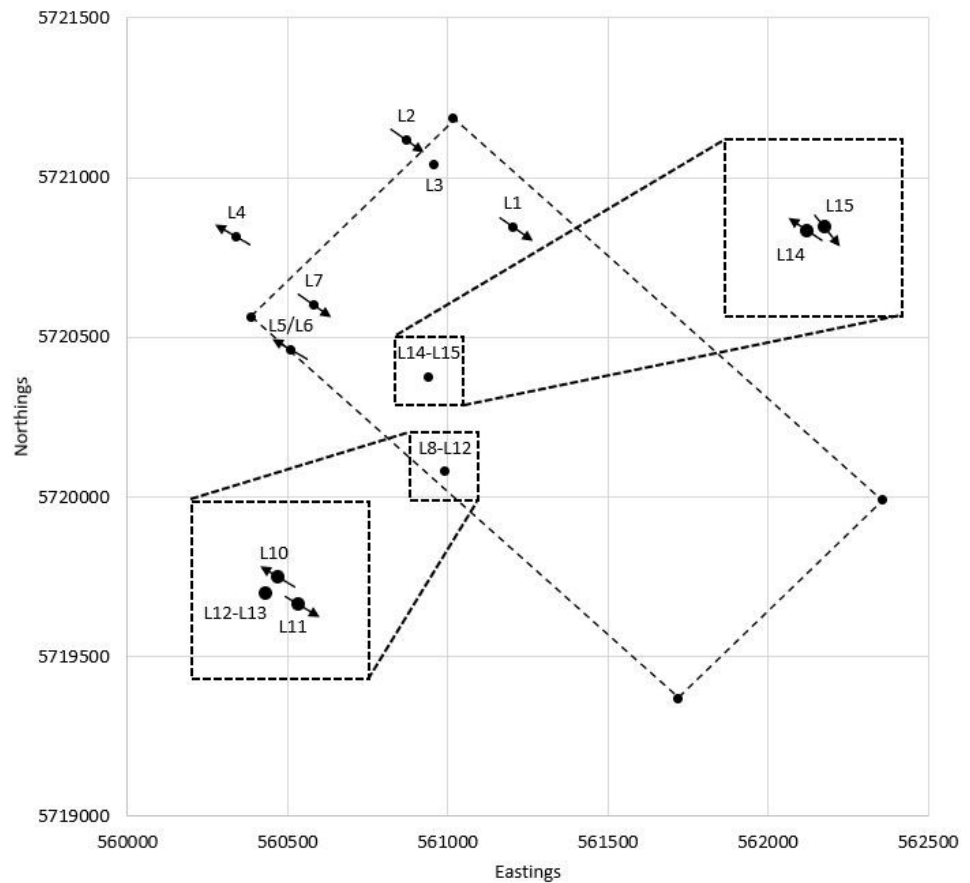


Figuur 5 Duikwerkzaamheden vanaf rubberboten.

De duikwerkzaamheden werden bemoeilijkt door de getijdestroming, het beperkte zicht en de waterdiepte. Alleen de tijdvakken rond kentering waren beschikbaar voor het uitvoeren van duiken, waarbij gedoken werd bij een stroming van minder dan 1 knoop. De waterdiepte in het gebied van de munitiestort varieert van 15 meter in de noordwestelijk gelegen hoek van het munitiestortgebied tot ongeveer 50 meter in het gedeelte gelegen direct voor de havenmond. Omdat bij een grotere waterdiepte kortere duiken gemaakt kunnen worden en langere decompressiestops nodig zijn, werd ervoor gekozen duiken uit te voeren op locaties met een waterdiepte tot 35 meter.

De aangegeven diepte refereert naar de actuele waterdiepte ten tijde van de duik zoals gemeten door de duikcomputer. Het totale verval door het tij bedroeg tijdens de meetcampagne ongeveer 2,5 tot 3,5 meter. De locaties geven de positie ten tijde van het ankeren. Echter, door stroming is horizontale verplaatsing van de rubberboot ten aanzien van de bodem te verwachten met een afstand niet groter dan de diepte. De locatie van waterbodemmonsters en gevonden artikelen kan daarmee dus afwijken van de weergegeven locatie met een maximum van de gegeven diepte. Het zicht op de bodem varieerde van 0,5 tot 1 meter, afhankelijk van de sterkte van de stroming. De watertemperatuur, zoals geregistreerd door de duikcomputer vlak boven de waterbodem van de Oosterschelde, bedroeg tijdens alle duiken 22 – 23 °C.

De locaties waar gedoken werd, werden genummerd L1 t/m L15, zie ook Figuur 6 en Tabel 1. Op locatie L13 werd alleen een watermonster genomen aan de oppervlakte.



Figuur 6 Schematische kaart van het stortgebied met daarin de duiklocaties (L1-L15) en de stromingsrichting (pijl) ten tijde van het duiken op deze locatie. Wanneer geen pijl is aangegeven was de stroming nihil.

Tabel 1 Overzicht van de duiklocaties inclusief diepte.

ID	WGS 84	UTM 31		Diepte (m)
		East.	North.	
L1	51.38.117 N, 3 53.061 E	561202.690	5720845.004	14
L2	51 38.266 N, 3 52.776 E	560870.870	5721117.403	14
L3	51 38.223 N, 3 52.851 E	560958.334	5721038.557	14
L4	51 38.107 N, 3 52.313 E	560340.154	5720816.100	33
L5	51 37.915 N, 3 52.456 E	560509.351	5720462.189	31
L6	51 37.915 N, 3 52.456 E	560509.351	5720462.189	28
L7	51 37.989 N, 3 52.520 E	560581.533	5720600.236	31
L8	51 37.705 N, 3 52.870 E	560991.596	5720078.681	28
L9	51 37.705 N, 3 52.870 E	560991.596	5720078.681	31
L10	51 37.705 N, 3 52.870 E	560991.596	5720078.681	30
L11	51 37.705 N, 3 52.870 E	560991.596	5720078.681	30
L12	51 37.705 N, 3 52.870 E	560991.596	5720078.681	31
L13	51 37.705 N, 3 52.870 E	560991.596	5720078.681	n.v.t.
L14	51 37.866 N, 3 52.829 E	560940.703	5720376.532	33
L15	51 37.866 N, 3 52.829 E	560940.703	5720376.532	33

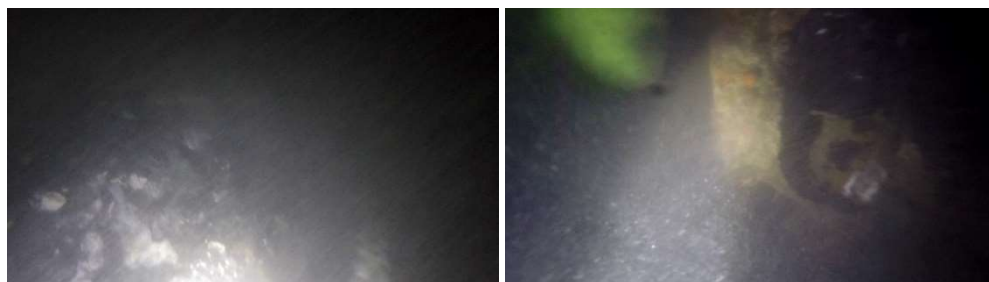
3.1.2 Verslag duikwerkzaamheden

Op 24 en 25 augustus kon het duikvaartuig Cerberus niet uitvaren uit de haven van Zierikzee in verband met de harde wind ter plaatse. Er kon daarom alleen vanaf rubberboten gedoken worden, echter slechts tot een diepte van 15 meter omdat voor diepere duiken de aanwezigheid van het duikvaartuig Cerberus met decompressietank vereist was. Binnen het munitiestortgebied zijn alleen in de noordwestelijke hoek plaatsen bekend waar de waterdiepte minder dan 15 meter is. Hier werd gedurende de eerste dagen gedoken in de hoop munitie aan te treffen op tot nu niet bezochte locaties. In dit gebied werd geen munitie aangetroffen. Wel werden hier water- en waterbodemmonsters genomen op de locaties L1 – L3. Op 26 augustus werd in verband met storm niet uitgevaren.

Op donderdag 27 augustus werd een vijftal duiken uitgevoerd op de locaties L4 – L7. Dit zijn locaties waar in 1999 ook reeds gedoken is en munitie was aangetroffen. Op deze locaties werden meerdere munitieartikelen aangetroffen waaronder artikelen met een geschatte lengte van 1 meter. Op deze locaties werden een antitankmijn (M1) en de kop met holle lading van een 3,5" antitankbrisantgranaat (M2) geborgen. Uit een munitiekist werden verder zeven stuks 40 mm *high explosive* (HE) brisantgranaten (M3) geborgen. Daarnaast werden water- en waterbodemmonsters genomen op de locaties L4, L6 en L7. Figuur 7 laat enkele foto's van munitieartikelen zoals aangetroffen tijdens de duikwerkzaamheden zien. Hieruit blijkt duidelijk dat het slechte zicht het vastleggen van de op de waterbodem aangetroffen munitieartikelen aanzienlijk bemoeilijkte.

In de ochtend van 28 augustus werden twee duiken uitgevoerd op locatie L8. Ook op deze locatie was in 1999 al munitie aangetroffen. Er werden diverse items aangetroffen waarbij het niet lukte deze te bergen door de grootte van de objecten en omdat deze vast zaten in de bodem. Wel werden uit een munitiekist vijf stuks 37 mm oefengranaten (M4) geborgen. Tijdens deze duiken werd gefocust op het bergen van munitieartikelen en in verband met de beperkte beschikbare duiktijd werden op deze locatie geen water- en waterbodemmonsters genomen.

Op de middag van 31 augustus werd teruggekeerd naar de positie van L8. Door de onnauwkeurigheid van de positiebepaling, kon de positie van de duiker tot enkele tientallen meters afwijken. Op deze locatie (L9) werd een groot aantal munitiekisten en munitieartikelen aangetroffen. Een deel van deze munitie werd geborgen, te weten een brisantgranaat van een 75 mm terugstootloze vuurmond (M5), een stalen munitiekist die gevuld bleek met kogelpunten voor .50 wapens en doosjes met slagpijpjes en slaghoedjes (M6) en drie stuks 3" mortiergranaten (M7).



Figuur 7 Antitankmijn (M1, links) en munitiekist met oefengranaten (M4, rechts) tijdens de duikwerkzaamheden.

Op 1 september werd een vijftal duiken uitgevoerd rond positie L9 op de locaties L10-L12. Op locatie L10 werd een groot aantal munitiekisten waargenomen. Uit deze munitiekisten werd de volgende munitie geborgen: een 4,2" springrookgranaat (M8), vier stuks 3" HE-mortierbrisantgranaten (M9), twee stuks motoren voor 3,5" antitankraket (M10) en een holle lading van een antitankraket (M11). Op locatie L11 en L12 werd geen munitie aangetroffen, mogelijk ook door het slechte zicht. Op deze locaties werden ook watermonsters genomen rond kentering (L10), bij afgaand water (L11) en bij opkomend water (L12). Het nemen van waterbodemmonsters werd bemoeilijkt door de aanwezigheid van mosselen en harde objecten vlak onder de waterbodem. Als referentiemonsters werd op 1 september op deze locatie (L13) ook een watermonster genomen aan de oppervlakte.

Op de ochtend van 2 september werden twee duiken uitgevoerd op de noordelijker gelegen locaties L14 en L15. Op beide locaties werden water- en waterbodemmonsters genomen, bij afgaand water op locatie L14 en bij opkomend water op locatie L15. Tijdens de duiken werd een grote hoeveelheid munitie aangetroffen. Op deze locatie werden twee stuks rookpotten van 25 pondeer rookgranaten (M12), een kardoeszak met kruit (M13), vier stuks 60 mm HE-mortierbrisantgranaten (M14), een kardoeszak met kruit voor de 105 mm terugstootloze vuurmond (M15), een 3" springrook mortiergranaat (M16), 2 stuks brisantgranaten voor een 75 mm terugstootloze vuurmond (M17), een Amerikaanse M6 antitankmijn (M18) en een munitiekist met rookpotten (M19) geborgen. Naast de geborgen munitie werd op deze locatie een vijftal antitankmijnen aangetroffen. Het op locatie L15 genomen water- en waterbodemmonster is ter plaatse van deze mijnen genomen.

3.2 Identificatie en explosieenvrij maken munitieartikelen

De werkzaamheden op het baggerdepot aan de Straalweg vonden plaats door en onder verantwoordelijkheid van de Grondgebonden EOD. Het doel van deze werkzaamheden was identificatie en explosieenvrij maken van de geborgen munitieartikelen.

3.2.1 Methodologie

Eerste identificatie van de munitieartikelen vond plaats aan boord van het duikvaartuig Cerberus voor zover de staat van de artikelen dit mogelijk maakte. Bij aankomst aan land werd deze identificatie voltooid.

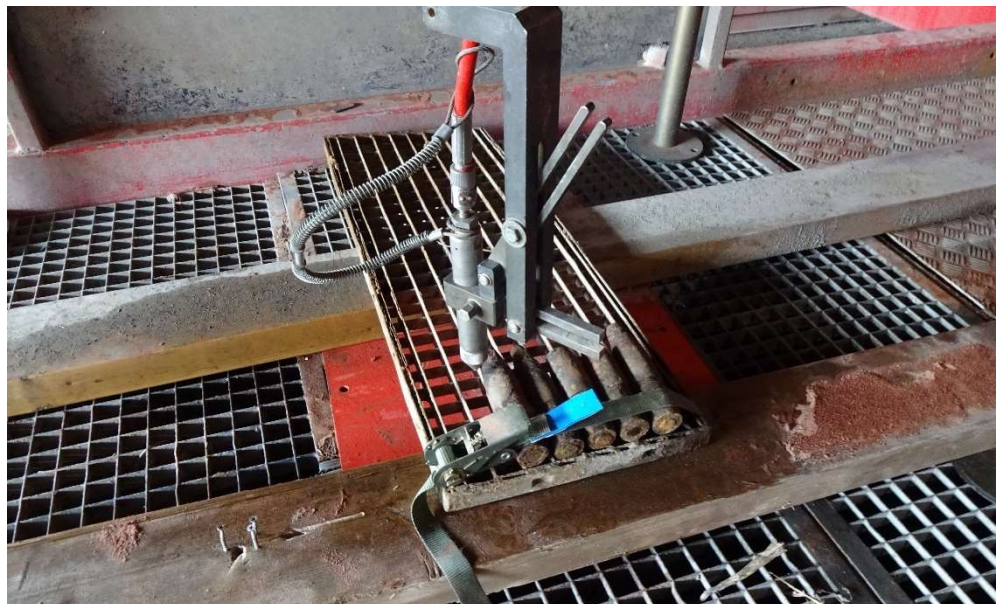
Het openen van witte fosfor bevattende springrookgranaten vormt een risico vanwege directe ontbranding bij blootstelling aan lucht. Om bij artikelen waarvan niet aan de buitenzijde kon worden vastgesteld of deze witte fosfor bevatten een inschatting hiervan te kunnen maken werd uit kisten met meerdere van deze artikelen eerst één exemplaar tot ontploffing gebracht. Aan de uitwerking tijdens de explosie en de restanten kon vervolgens worden bepaald of het munitieartikel witte fosfor bevatte. Wanneer dit niet het geval was, werd aangenomen dat de overige soortgelijke artikelen uit dezelfde kist dat ook niet bevatten en konden deze met behulp van de waterstraalsnijder worden gedemonteerd. Op deze wijze werd vastgesteld dat de 3" mortiergranaten M7 geen witte fosfor bevatten en de later op een andere locatie geborgen 3" mortiergranaat M16 wel witte fosfor bevatte.

Waterstraalsnijden vond plaats in een speciaal daarvoor gebouwde opstelling, afgeschermd met containers die met zand waren gevuld, zie Figuur 8.



Figuur 8 Opstelling voor waterstraalsnijder, afgeschermd met containers gevuld met zand.

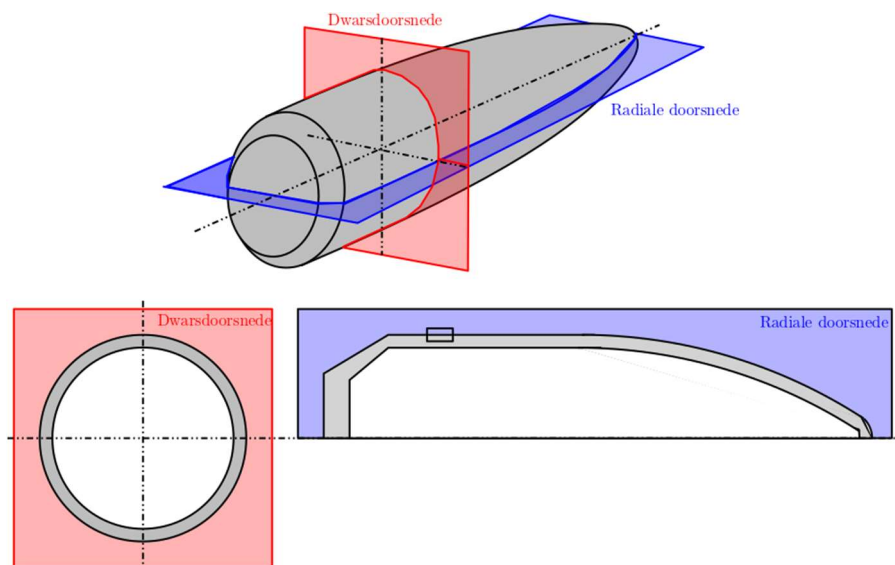
Bij waterstraalsnijden wordt onder hoge druk (circa 700 bar) met water en abrasief (zand) gesneden. Hierbij is, met een loopsnelheid van enkele tienden millimeters per seconde en afhankelijk van de dikte van het materiaal, door munitieartikelen heen te snijden zonder warmteontwikkeling en met een verwaarloosbaar risico op de initiatie van explosieve stoffen. Bediening en aanvoer van water en abrasief vond plaats op afstand en het proces kon worden gemonitord met behulp van een mobiel camerasysteem rond de opstelling. Figuur 9 laat de spuitkop met een aantal doorgesneden artikelen zien.



Figuur 9 Kop van de waterstraalsnijder met vijf 40 mm HE-brisantgranaten. Water en abrasief worden via rode leiding aangevoerd naar de spuitkop.

Vanwege de aanwezigheid van ontstekers en boosterladingen werden de meeste artikelen radiaal doorgesneden (zie Figuur 10) zodat de explosieven eenvoudig konden worden verwijderd met behulp van handgereedschap en aceton als oplosmiddel.

Munitiedelen waaruit de explosieven niet of niet volledig verwijderd konden worden, werden samen met de verwijderde explosieven tot ontploffing gebracht met een behulp van een daarop aangebrachte ontsteker en springlading. Dit werd aan het einde van elke werkdag gedaan vanwege de beperkte opslagmogelijkheden op locatie.



Figuur 10 Schematische weergave van de doorsnedes van de munitieartikelen.

Artikelen werden verzameld in plastic zakken en voorzien van een volgnummer. Van alle binnengekomen artikelen werden foto's gemaakt bij binnenkomst en vlak voor het verpakken.

3.2.2 Verslag

Een overzicht van de gevonden artikelen is gegeven in Tabel 2.

De eerste artikelen werden op donderdag 27 augustus afgeleverd aan de Straalweg. De gegoten hoofdloading van een antitankmijn (AT mijn, M1) werd vernietigd, delen van het omhulsel en aangroei werden bewaard. Op vrijdag 28 augustus werd aangevangen met het waterstraalsnijden van de holle lading van een 3,5" raket (M2) en twee 40 mm HE brisantgranaten (M3-1, M3-2). Op vrijdag 28 augustus werden met behulp van de waterstraalsnijder de kop met holle lading van een 3,5" antitankbrisantgranaat (M2) geopend en werden ringen gesneden van twee 40 mm HE brisantgranaten (M3-1, M3-2).

Op maandag 31 augustus werden er ringen gesneden uit de overgebleven 40 mm brisantgranaten (M3-3 tot M3-7).

Op dinsdag 1 september werden van 37 mm oefengranaten (M4) de stalen punten losgesneden van de M58 bodemontstekers. Tevens werden op deze dag de granaat voor de 75 mm terugstootloze vuurmond (TLV) (M5) en stalen munitiekist (M6) met .50 kogels en slagpijpjes verwerkt. Vanwege de mogelijke aanwezigheid van witte fosfor werd de 75 mm TLV-granaat niet geopend maar in zijn geheel vernietigd. Een deel van de scherven hiervan is bewaard.

Van een drietal 3" mortiergranaten (M7) werd er één vernietigd ter controle op witte fosfor. Omdat deze mortiergranaat geen witte fosfor bleek te bevatten werden de andere twee granaten gedemonteerd met behulp van de waterstraalsnijder en hiervan werden staartdelen van het mortierlichaam bewaard. De 4,2" springrook-granaat (M8) werd niet gedemonteerd in verband met de aanwezigheid van witte fosfor.

Tabel 2 Overzicht geborgen munitieartikelen.

ID	Artikel (aantal en type)
M1	1x nr. 25 Nederlandse AT schotelmijn
M2	1x 3.5" M28A2 Amerikaanse AT raket, alleen holle lading
M3	7x 40 mm HE brisantgranaten
M4	5x 37mm MK II A1, M1916 Amerikaanse BP-oefengranaten met M58 ontstekers
M5	1x 75 mm M309A HE Amerikaanse TLV-brisantgranaat met (deel) huls
M6	1x munitiekist met a 300 .50 kogels en doosjes met slagpijpjes/hoedjes
M7	3x 3" HE-mortier brisantgranaten, twee met ontstekers aanwezig
M8	1x 4.2" springrook mortiergranaat (hex bout)
M9	4x 3" HE mortier brisantgranaten
M10	2x 3.5" M28A2 Amerikaanse AT raket, alleen raketmotor
M11	1x 3.5" M28A2 Amerikaanse AT raket, alleen holle lading
M12	2x rookpot van 25pnd rookgranaat
M13	1x kardoes in plastic zak
M14	4x 60 mm M49A2 Amerikaanse HE-mortier brisantgranaten met restanten verpakking
M15	1x kardoes in plastic zak met restant huls, vermoedelijk 105 mm TLV
M16	1x 3" springrook mortiergranaat
M17	2x 75 mm M309A HE Amerikaanse TLV-brisantgranaten
M18	1x M6 Amerikaanse AT mijn met losse valstrik ontstekers
M19	1x kist rookpotten

Op woensdag 2 september werden de vier stuks 3" mortiergranaten (M9) verwerkt. Wederom werd ter controle eerst een exemplaar vernietigd, waarna de resterende 3" mortiergranaten dwars werden doorgesneden. Twee delen (M9-1, M9-2) werden vervolgens verpakt voor analyse bij TNO. Verder werden de twee raketmotoren voor de 3,5" *high explosive* antitank (HEAT) raket (M10) dwars doorgesneden. Van beide raketten zijn verscheidene onderdelen, waaronder het stalen omhulsel en ontsteekbedrading, bewaard. De kop met holle lading van een 3,5" HEAT raket (M11) werd tevens op deze dag in de lengte doorgezaagd. Twee rookpotten (M12) werden aan land gebracht en vernietigd zonder verdere demontage. Twee kardoeszakken (M13 & M15) werden schoongemaakt en de inerte delen werden geborgen. Vier 60 mm mortiergranaten (M14) werden schoongemaakt maar bleken dusdanig gedegraded dat ze met de hand konden worden opengeboren. Daarnaast was de explosieve lading niet te scheiden van het lichaam. Zodoende zijn deze vernietigd

samen met de 3" springrook mortiergranaat (M16). Aan het einde van de dag werd een begin gemaakt met het doorsnijden van twee 75 mm TLV (M17) granaten. Een Amerikaanse AT mijn type M6 (M18) en een munitiekist met rookpotten (M19) werden niet gedemonteerd voor verdere analyse.

Op donderdag 3 september werd het snijden van de 75 mm TLV granaten afgerond. Enkele onderdelen van de ontstekers die geen explosieven bevatten zijn samen met schijven, gesneden ter hoogte van de geleide band, meegenomen voor onderzoek bij TNO.

3.2.3 *Algemene Observaties*

Alle geborgen artikelen waren op de bodem van de Oosterschelde bedekt met een laag sediment en schelpen van 5-20 cm diep. De meeste geborgen artikelen werden aangetroffen in de originele bekisting en verpakking. Deze is onder water deels opengebrosen zodat de artikelen konden worden verwijderd. De meeste artikelen zijn vervolgens met behulp van een net met de hand omhoog gebracht. De kisten zijn aan boord gehesen met behulp van de kraan aan boord van duikvaartuig Cerberus.

De aantasting van de artikelen was sterk wisselend. Bij een aantal artikelen waren bijvoorbeeld verfresten (M7) of ingeslagen markeringen (M17) nog goed te zien. Echter directe blootstelling van explosieve materialen aan zeewater was bij enkele artikelen ook aanwezig zoals bij M1, M2 en M17. De artikelen waren doorgaans dof grijs en na blootstelling aan de lucht vormde zich in korte tijd een roodbruine oxidelaag. Een mogelijke verklaring kan worden gevonden in de aanwezigheid van tussenproducten van het oxidatieproces van staal. Hierbij wordt bij gebrek aan zuurstof bijvoorbeeld het dof grijze FeO of Fe₃O₄ gevormd. De laag slib en eventueel aanwezig verpakkingsmateriaal remt daarbij de oxidatie door een barrière te vormen tussen de artikelen en het zuurstofrijke water van de Oosterschelde.

Er waren ontstekers aanwezig op verschillende artikelen. Op de relatief kleine kalibers, zoals de M28A2 raketten, M1916 Amerikaanse BP-oefengranaten en 40 mm HE-brisantgranaten waren ontstekers in de regel een integraal deel van het artikel en bijvoorbeeld vastgelijmd in het omhulsel waardoor deze voorafgaand aan het storten niet eenvoudig konden worden verwijderd. De ontstekers waren over het algemeen aangetast; delen van ontstekers waren weg gecorrodeerd, delen van veiligheidsdelen waren opgeheven en slagpinnen lagen vrij. Hoewel het, gebaseerd op aanwezig verpakkingsmateriaal, niet-verschoten munitieartikelen betrof, werd beroering van de ontstekers daarom tijdens de werkzaamheden vermeden.

4 Analyse geborgen munitieartikelen

Dit hoofdstuk geeft van de geborgen artikelen genoemd in paragraaf 3.2 de gedane observaties en, voor een deel van de artikelen, verder kwantitatief onderzoek naar de corrosieaantasting en wanddikteafname met behulp van optische meetmethoden.

4.1 Methode corrosieonderzoek

Tijdens het snijden met de waterstraalsnijder wordt rondom de snede een band van ongeveer 1 cm aangetast, zie Figuur 11. De grove randen die daarbij ontstaan maken het bepalen van de wanddikte op de doorsnede lastig.



Figuur 11 M28A2 holle lading (M2) na het waterstraalsnijden.

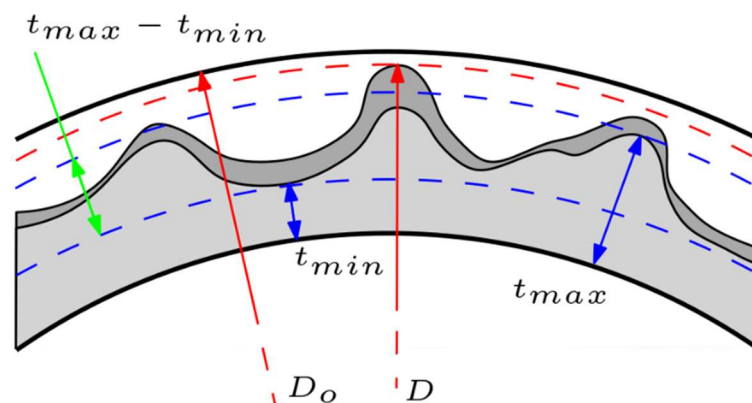
Enkele artikelen zijn daarom na het explosieenvrij maken opnieuw gezaagd bij TNO om een betere doorsnede te verkrijgen. Dit gebeurde met een Well Diamantdraadzaag Model 6234 uitgerust met een diamantdraad type A8-5 met een diameter van 0,5 mm en een diamantgrootte van 64 μm , zoals weergegeven in Figuur 12. Om het gezaagde oppervlakte homogeen te krijgen, zonder zaagtanden, zijn de doorsnedes geschuurd met een Buehler Metaserv Motopol 8 met grit 240. Na het prepareren van de artikelen werden deze afgespoeld met ethanol om verdere roestvorming zoveel mogelijk tegen te gaan. De geschuurde munitieartikelen zijn gefotografeerd met een Wild M10 optische microscoop uitgerust met een Leica DFC295 camera. Metingen van de wanddikte zijn vervolgens uitgevoerd met behulp van de Leica Application Suite software.

Met behulp van optische microscopie kan de resterende wanddikte tot op tienden van millimeters nauwkeurig worden bepaald. In het ideale geval zou deze wanddikte vergeleken worden met de oorspronkelijke wanddikte. Van deze historische artikelen is echter slechts zeer beperkt voldoende gedetailleerd archiefmateriaal beschikbaar. Hiervoor is onder andere het archief van de EOD geraadpleegd. Daarom was het voor de meeste artikelen niet mogelijk om nauwkeurig te achterhalen wat de oorspronkelijke wanddikte was en dus om de wanddikteafname ten opzichte van het origineel tot op tienden van millimeters nauwkeurig te kunnen bepalen.



Figuur 12 Deel M28A2 holle lading (M2) bij het diamantzagen.

Bij het onderzoek naar de corrosieaantasting met behulp van optische microscopie worden verschillende afmetingen gehanteerd, zoals weergegeven in Figuur 13.



Figuur 13 Meetvoering gebruikt tijdens corrosie onderzoek.

Het kaliber (D_o) en daarmee de maximale buitendiameter van het artikel is bepaald aan de hand van de identificatie van het artikel. Hierbij moet worden opgemerkt dat een tolerantie van enkele tienden millimeters te verwachten is, maar dat deze niet kon worden bepaald aan de hand van historische bronnen.

De buitendiameter (D) is gemeten met een schuifmaat en is een gemiddelde van 3 metingen op een plek op het granaatlichaam die, voor zover mogelijk, kan worden vergeleken met het kaliber (vaak ter hoogte van de geleideband, centreerverdikking of midden op het granaatlichaam). D werd bepaald na het schoonmaken van de artikelen maar, voor zover mogelijk, inclusief nog aangehechte corrosie.

De gerapporteerde wanddiktes (t_{max} en t_{min}) hebben betrekking op het onaangetaste metaal zoals gemeten met de optische microscoop. Gegeven is de minimale (t_{min}) en maximale (t_{max}) wanddikte, gemeten over de doorsnede uit een totaal van (n) metingen.

4.2 Analyse per artikel

De volgorde van de analyses in deze sectie is gebaseerd op de volgnummers (M1-M19). Echter gelijke artikelen zoals M5 & M17, 75 mm TLV munitie zijn gegroepeerd ter vereenvoudiging van de analyse. De analyse per artikel richtte zich op drie aspecten:

- De algehele toestand van het artikel en mate van corrosie.
- De aanwezigheid van lekpaden en aantasting van de energetische inhoud, als kwalitatieve indicatie dat munitiegerelateerde stoffen vrijkomen in de natuur.
- De aanwezigheid en toestand van eventuele ontstekers.

4.2.1 M1 nr. 25 Nederlandse AT schotelmijn

De nr. 25 Nederlandse AT schotelmijn, te zien in Figuur 14 en Figuur 15, werd los gevonden op de bodem. De dunne wand (plaatstaal) van de mijn was bijna volledig vergaan. Echter de hoofdlading (TNT) was nog bijna volledig intact aanwezig, zichtbaar door de afdrukken van de gietdop en aansluitingen voor valstrik ontstekers. Een laag slib, inclusief schelpen, had de mijn volledig ingekapseld en kon met handgereedschap worden verwijderd.

Een ontsteker was aanwezig aan de bovenzijde (zie Figuur 15). Er is niet vastgesteld in welke toestand deze zich bevond. Vanwege de beperkte waarde voor het corrosieonderzoek is de mijn in zijn geheel vernietigd.



Figuur 14 M1, nr 25 Nederlandse AT schotelmijn met begroeiing.



Figuur 15 M1, nr 25 Nederlandse AT schotelmijn hoofdlading met dunne restanten van het omhulsel.

4.2.2 M2 & M11 3.5" M28A2 Amerikaanse AT raket, alleen holle lading

Van de M28A2 antitankraket, zichtbaar op een archiefafbeelding in Figuur 16, zijn op twee verschillende locaties twee koppen met holle ladingen geborgen. Bij beide granaten was op verschillende plekken de wand volledig doorgeroest, zoals te zien in Figuur 17 en Figuur 18. Bij beide granaten was daarnaast de neuskegel bijna volledig vergaan. De koperen spiegel was daarentegen in beide gevallen nog in goede staat.

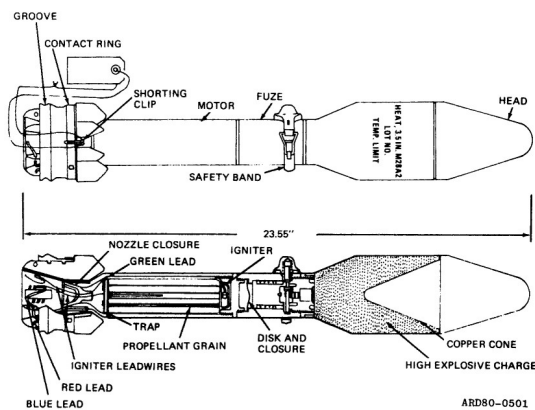
In beide artikelen waren directe lekpaden aanwezig in de vorm van de doorgeroeste wand. Het losbreken van de kop met holle lading van de raketmotor is gebeurd tijdens

het bergen, dus een reeds bestaand lekpad kan hier niet worden aangetoond. De explosieve lading was daarnaast nog volledig aanwezig (Figuur 18), wat erop wijst dat het uitspoelen hiervan wordt beperkt door de lage oplosbaarheid, verpakking en inkapseling in aangroei.

De wanddikte is voor M2 bepaald op een radiale doorsnede en voor M11 op een dwarsdoorsnede ter hoogte van de punt van de spiegel. Zoals te zien in Figuur 20 en Figuur 21 is een deel van de oorspronkelijke wanddikte weg gecorrodeerd, een deel nog aanwezig als een donkergrijze corrosielaag en een deel nog onaangetast. De gemeten afmetingen zijn gegeven in Tabel 3. Uit het verschil tussen de oorspronkelijke en gemeten diameter kan worden afgeleid dat de wanddikteafname door uniforme corrosie 1,15 mm bedraagt. Uit het verschil tussen t_{\max} en t_{\min} blijkt verder dat lokaal 2 tot 2,5 mm corrosieaantasting opgetreden is.

Tabel 3 Gemeten wanddikte in mm van M2 (radiale doorsnede) en M11 (dwarsdoorsnede).

Afmeting	M2	M11
D_o	88,9	88,9
D	86,6	n.v.t.
t_{\min}	0,5	0 (door)
t_{\max}	2,99	2,18
$t_{\max-\min}$	2,49	2,18
n	39	85



Figuur 16 3,5 inch HEAT raket, deel vanaf net boven de safety band is geborgen.

Figuur 17 M2 direct na berging.



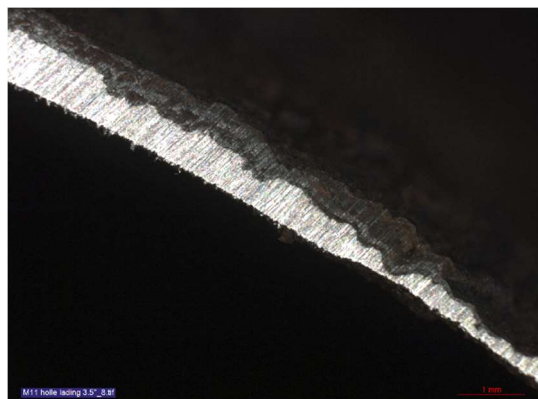
Figuur 18 M2 na doorsnijden en voor verwijderen van de explosieve lading. Opening in de wand zichtbaar in rechterhelft.



Figuur 19 M11 na verwijderen hoofdloading.



Figuur 20 M11 foto van snede (dwarsdoorsnede).



Figuur 21 M11 detailfoto buitenwand (dwarsdoorsnede).

4.2.3 M3 40 mm HE-brisantgranaten

Van de 40 mm brisantgranaten zijn zeven stuks geborgen uit dezelfde kist, zie Figuur 22. Het granaatlichaam zelf was bij geen van de artikelen doorgeroest, echter de buis en bevestiging daarvan waren wel significant aangetast zoals te zien in Figuur 22. De verbinding tussen beide delen was in dusdanig slechte staat dat de punten van twee van de granaten loskwamen tijdens de berging. Er kan daarmee geconcludeerd worden dat er voor deze granaten een direct lekpad was tussen zeewater en explosieve lading. De explosieve lading, zoals weergegeven in Figuur 23, was voor deze twee granaten echter nog intact, wat aangeeft dat er slechts in beperkte mate uitwassing heeft plaatsgevonden.

De 40 mm HE-brisantgranaten met tracer en zelfvernietiger konden niet specifiek worden geïdentificeerd, omdat vergelijkbare granaten in gebruik waren in verschillende landen. Van de zeven granaten zijn er twee in lengterichting doorgesneden, inclusief de verbinding met de ontsteker (Figuur 24). Van de andere granaten zijn ter hoogte van de geleideband schijven van 3 cm breed gesneden (Figuur 25).



Figuur 22 40 mm brisantgranaten na berging en schoonmaken.



Figuur 23 Explosieve lading onder afgebroken punt met schokbuis.



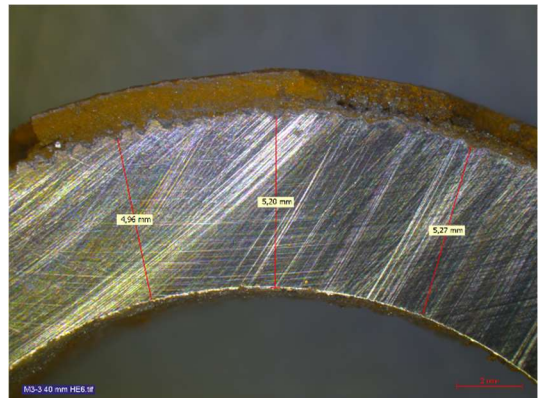
Figuur 24 M3-1 na doorsnijden in lengterichting. Holte voor tracer en schroefdraad zijn goed zichtbaar.



Figuur 25 M3-3 tot en met M3-7 na het waterstraalsnijden.



Figuur 26 M3-1 detail schroefdraad na doorzagen en opschuren.



Figuur 27 M3-3 metingen aan de wanddikte halverwege de granaat.

Figuur 26 en Figuur 27 geven de doorsnedes ter plaatse van de schroefdraad (radiale doorsnede) en halverwege de granaat (dwarsdoorsnede) weer. Gemeten diameter en wanddikte is voor de vijf schijven van M3-3 tot en met M3-7 gegeven in Tabel 4. Omdat de ringen afkomstig waren van de granaatsectie net boven de geleideband

kan worden aangenomen dat de buitendiameter vergelijkbaar was met het oorspronkelijke kaliber. Gebaseerd op de buitendiameter en kaliber (D_o - D) kan worden geconcludeerd dat de wanddikte tussen de 0,35 en 0,6 mm is afgenomen. Echter lokaal heeft verdere aantasting plaats gevonden over een diepte tussen de 0,54 en 0,98 mm. De totale wanddikte afname is daarom maximaal 1,6 mm. Tabel 4 toont daarmee aan dat granaten afkomstig uit dezelfde kist een variatie kunnen vertonen in het corrosieproces.

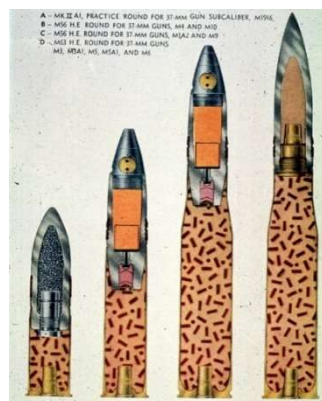
Tabel 4 Gemeten wanddikte in mm van M3, dwarsdoorsnede.

Afmeting	M3-3	M3-4	M3-5	M3-6	M3-7
D_o	40	40	40	40	40
D	39,1	38,9	38,8	38,8	39,3
t_{min}	4,71	5,27	5,61	5,93	5,06
t_{max}	5,69	6,11	5,97	6,17	5,63
$t_{max-min}$	0,98	0,84	0,78	0,54	0,57
n [-]	20	20	24	24	24

4.2.4 M4 37mm MK II A1, M1916 Amerikaanse BP-oefengranaten met M58 ontstekers

De vijf 37 mm Amerikaanse BP-oefengranaten, waarvan vier stuks zichtbaar in Figuur 29, waren afkomstig uit dezelfde kist en de kartonnen verpakking was nog aanwezig. De granaten werden geïdentificeerd aan de hand van de duidelijk herkenbare ingeslagen identificatie in de M58 bodembuis, weergegeven in Figuur 30, welke in overwegend goede staat verkeerde. Omdat het oefenmunitie betrof was deze gevuld met zwart buskruit (BP), zichtbaar in Figuur 32.

Alle granaten zijn tweemaal dwars doorgesneden net boven de geleideband. De delen met de M58 ontstekers zijn vernietigd. Van twee van de artikelen (M4-4 en M4-5) lukte het niet om de geperste zwart buskruit lading te verwijderen uit de losse punten; hier zijn slechts de schijven van bewaard. De verzamelde onderdelen zijn afgebeeld in Figuur 33.



Figuur 28 37 mm granaten met geheel links de met zwart buskruit gevulde oefengraat [13].



Figuur 29 Vier van de vijf 37 mm oefengranaten. Significante afname in wanddikte te zien rond de geleideband en aan de punt.



Figuur 30 Detailfoto van een M58 bodembuis.



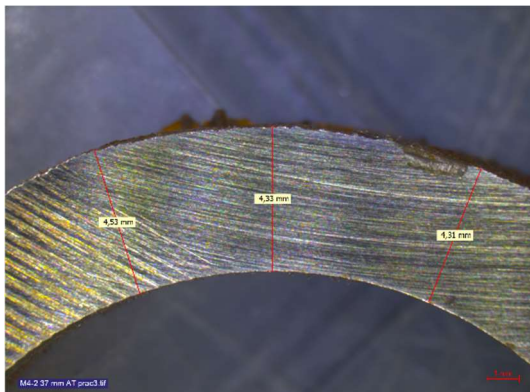
Figuur 31 Corrosie rond geleideband.



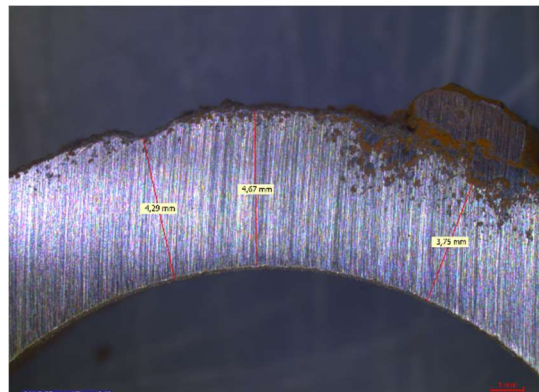
Figuur 32 M4 ladingen zwart buskruit.



Figuur 33 M4 munitiedelen.



Figuur 34 M4-2 metingen aan wanddikte.



Figuur 35 M4-3 metingen aan wanddikte.

Alle geborgen 37 mm granaten waren intact, zonder sporen van lekkage. De geleideband en ontsteker waren ook in goede staat. Direct naast de geleideband en aan de punt was de meeste corrosie zichtbaar, zoals te zien in Figuur 29. Het nog intacte zwartkruit, zichtbaar in Figuur 32, geeft aan dat het onwaarschijnlijk is dat er lekkage is opgetreden.

Wanddiktemetingen zijn gedaan op alle vijf de ringen van artikelen M4-1 tot en met M4-5. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 5. De corrosie is niet uniform over de artikelen, wat ook goed te zien is in Figuur 31. De buitendiameter is gemeten op het granaatlichaam net boven de geleideband. De wanddikteafname door uniforme

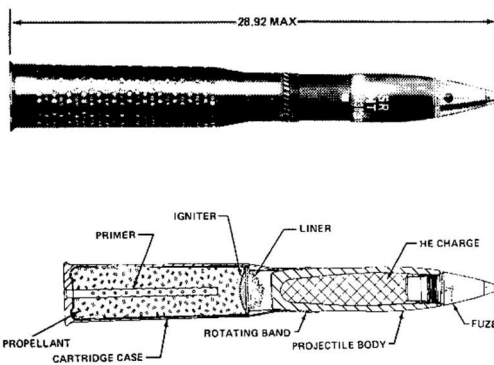
corrosie was, uitgaande van het oorspronkelijke kaliber, 1,1 tot 1,85 mm. Lokale aantasting bedroeg 0,32 tot 1,41 mm.

Tabel 5 Gemeten wanddikte in mm van M4, dwarsdoorsnede.

Afmeting	M4-1	M4-2	M4-3	M4-4	M4-5
D_o	37	37	37	37	37
D	34,2	34,8	33,4	NA	33,3
t_{min}	3,79	4,31	3,75	2,94	4,71
t_{max}	4,96	4,81	4,69	4,35	5,03
$t_{max-min}$	1,17	0,50	0,94	1,41	0,32
n [-]	24	24	24	24	24

4.2.5 M5 & M17 75 mm M309A HE TLV-brisantgranaten

Tijdens de campagne zijn drie 75 mm granaten voor de TLV gevonden. De granaten werden gevonden in hun originele kartonnen verpakking met delen van de huls, gekenmerkt door de vele perforaties, nog aanwezig. M5 werd vernietigd omdat niet kon worden uitgesloten dat het een granaat met witte fosfor betrof. Van de andere twee 75 mm granaten (M17-1 en M17-2) waren de ingeslagen nummers (M309A) nog leesbaar, wat identificatie mogelijk maakte. Van deze granaten zijn delen bewaard voor nadere analyse, zie Figuur 38 tot en met Figuur 41.



Figuur 36 75 mm TLV granaat [13].



Figuur 37 M5, 75 mm TLV granaat.



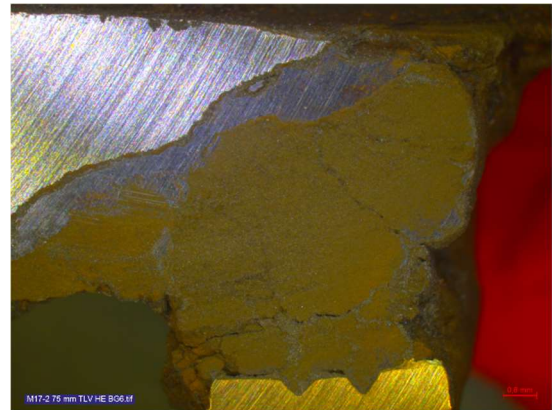
Figuur 38 M17-1 en 2 delen van de ontstekers.



Figuur 39 Doorgesneden TLV granaat met explosieve lading nog intact.



Figuur 40 Foto M17-2 met radiale doorsnede ter hoogte van geleideband.



Figuur 41 Detailfoto M17-2 ter hoogte van de geleideband (zichtbaar aan onderkant).

Corrosie was zichtbaar op alle granaten met de grootste degradatie rond de messing ontsteker en geleideband, zie Figuur 37. Van beide granaten M17-1 en M17-2 was de wand volledig weg gecorrodeerd bij de geleideband en was er daarmee een direct lekpad tussen de hoofdvlading en het zeewater. De hoofdvlading was echter nog volledig aanwezig. De ontstekers, waarvan delen te zien zijn in Figuur 38, waren deels aangetast; de veiligheidsdelen waren nog herkenbaar aanwezig, maar de impactbuis en roteerveiligheid, en de aerodynamische kap waren vergaan. Zie voor een analyse van de kans op initiatie van de ontstekers ook Paragraaf 4.4.

De buitendiameter is gemeten op het breedste deel van het lichaam vanwege de verregaande galvanische corrosie ter plaatse van de geleideband. Vergelijking met het kaliber impliceert slechts een beperkte afname in wanddikte voor M17-1 (0,2 mm) en M17-2 (0,1 mm) en een afname van 1,6 mm voor M5. M17-2 is bij TNO verder onderzocht. Vanwege de specifieke afname in wanddikte ter hoogte van de geleideband is het onderdeel radiaal doorgesneden ter hoogte van het gat. In Figuur 40 en Figuur 41 is de verregaande degradatie van materiaal onder de geleideband duidelijk zichtbaar.

De maximale nog aanwezige wanddikte is 12,57 mm. Gemeten van de binnenwand tot de geleideband is de wanddikte 13,21 mm ter hoogte van de geleideband. Er kan dus aannemelijk worden gemaakt dat in ieder geval lokaal 13,21 mm staal is verdwenen door galvanische corrosie terwijl een paar cm van de geleideband af nog ongeveer 8 mm materiaal aanwezig is.

Tabel 6 Gemeten wanddikte in mm van M17-2, M309A HE TLV-brisantgranaten.

Afmeting	M17-2
D_o	75
D	74,8
t_{orig}	13,21
t_{min}	0
t_{max}	12,57
$t_{max-min}$	12,57
n [-]	26

4.2.6 *M6, munitiekist met 300 stuks .50 kogels en doosjes met slagpijpjes/hoedjes*

Een in zijn volledigheid geborgen munitiekist, zie Figuur 42, bevatte verschillende kartonnen doosjes met slagpijpjes en slaghoedjes, weergegeven in Figuur 43. De kist was, waarschijnlijk om het zinken te bevorderen, verzwaard met ongeveer 300 .50 kogels. De kist was in slechte staat en kon met handgereedschap gemakkelijk worden geopend.

De energetische inhoud van de slagpijpjes stond in direct contact met het zeewater en de slagpijpjes zelf waren bijna volledig vergaan. Vanwege de beperkte toegevoegde waarde aan het onderzoek zijn de kist en inhoud niet verder onderzocht.



Figuur 42 M6, munitiekist met .50 kogels en doosjes met slagpijpjes / slaghoedjes.

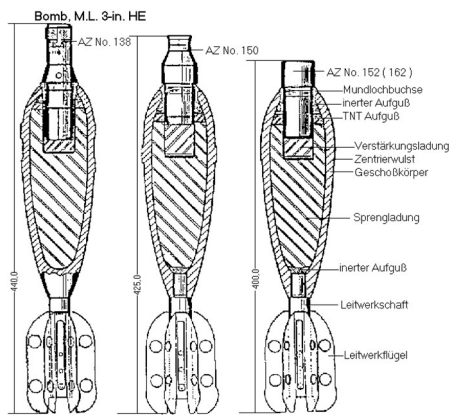


Figuur 43 Doosjes met slagpijpjes afkomstig uit munitiekist M6.

4.2.7 *M7, M9 3" HE mortier brisantgranaten*

Tijdens de campagne zijn meerdere series 3 inch mortiergranaten (kaliber 3,2 inch, 81,3 mm) gevonden, te weten drie stuks (M7), vier stuks (M9) en één stuks (M16), weergegeven in Figuur 44 tot en met Figuur 49. Beproeving van één granaat uit elke serie toonde aan dat M7 en M9 beide HE brisant mortiergranaten betroffen, terwijl M16 springrook (witte fosfor) bleek te bevatten. Vanwege de lange tijd nodig voor het waterstraalsnijden en polijsten, en de ogenschijnlijk vergelijkbare aantasting van de artikelen, zijn van M7 en M9 gezamenlijk drie granaatlichamen geopend en nader geanalyseerd.

Van de gevonden granaten waren alle granaatlichamen nog intact en waren verscheidene ontstekers en grondkardoezen met vinnen, weergegeven in Figuur 45, nog aanwezig. De granaatlichamen waren over het algemeen in goede staat en de centreerverdikking en verfmarkering waren in een aantal gevallen nog zichtbaar, zie Figuur 46. De ontstekers waren daarentegen in slechte staat met in sommige gevallen alleen nog de slagpin aanwezig. Bij verschillende ontstekers hingen ook veertjes ten behoeve van de veiligheids los, waaruit kan worden geconcludeerd dat ontsteekveiligheden deels opgeheven waren. Op zes van de zeven brisantgranaten waren geen zichtbare lekpaden naar de hoofdloading aanwezig. Bij één granaat (M7-2) was de ontsteker in een dusdanig slechte staat dat contact tussen zeewater en hoofdloading waarschijnlijk is.



Figuur 44 Tekeningen van opengewerkte 3" mortiergranaten [13].



Figuur 45 Vier (M9) 3" mortier granaten enkele uren na berging.



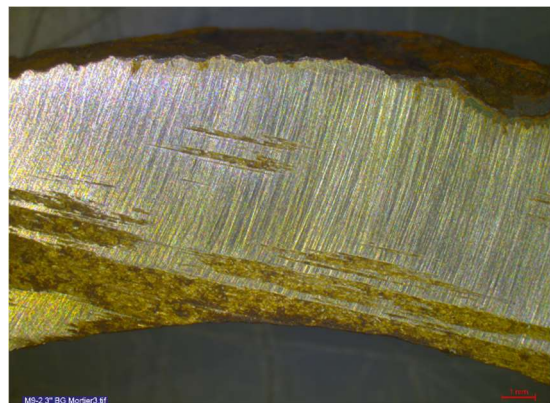
Figuur 46 3" mortier granaten (M7) met restanten ontstekers.



Figuur 47 M9-1 Doorgesneden granaatlichaam met deel springstof nog aanwezig.



Figuur 48 Explosieevrije granaatlichamen.



Figuur 49 Detailfoto van wanddiktemeting.

Voor het corrosieonderzoek werden drie van de beschikbare granaatlichamen doorgesneden net onder de centreerverdikking, wat overeenkomt met het einde van de boosterlading. De staartdelen van de brisantgranaatlichamen werden vervolgens doorgezaagd en gepolijst. Metingen werden uitgevoerd over de verschillende doorsnedes en zijn gerapporteerd in Tabel 7. De buitendiameters zijn gemeten ter

hoogte van de geleideband, de doorsnedes zijn daar ongeveer 3 cm onder gemaakt (zie Figuur 48). Uitgaande van het kaliber en de gemeten buitendiameters is de wanddikteafname door uniforme corrosie ten hoogste 1 millimeter. Dit wordt ondersteund door de nog duidelijk herkenbare geleideband waarop de sporen van het verspanen nog aanwezig waren. Bestudering van het materiaal laat zien dat de lokale aantasting 1,8 tot 3,0 mm diep is. Op een totale oorspronkelijke wanddikte van ten minste 10,6 mm is daarom niet te verwachten dat deze lichamen op korte termijn doorroesten.

Tabel 7 Gemeten wanddikte in mm van M7 en M9 3" mortiergranaten, dwarsdoorsnedes.

Afmeting	M7-1	M9-1	M9-2
D_o	81,3	81,3	81,3
D	79,9	79,4	79,5
t_{min}	7,74	6,41	8,02
t_{max}	9,56	9,41	10,62
$t_{max-min}$	1,83	3,00	2,61
n [-]	20	26	27

Het onderzoek naar de 3" mortiergranaten toont aan dat hun relatief dikke omhulsel uitspoelen van de hoofdloading voor lange tijd voorkomt, maar dat dit proces wel plaats kan vinden via een lekpad dat ontstaat door het weg corroderen van de ontsteker.

4.2.8 M8 4.2" springrook mortiergranaat

Aan de hand van de zeskant moer werd munitieartikel M8 geïdentificeerd als een 4,2" UK springrook mortiergranaat (Figuur 50).



Figuur 50 4,2" springrook mortiergranaat (M8) direct na berging.

In de wand van de mortiergranaat werden op enkele plekken holtes van enkele millimeters diep aangetroffen, zoals te zien in Figuur 51 en Figuur 52. Er waren geen aanwijzingen dat deze holtes door mechanische beschadiging zijn ontstaan. Vanwege het risico op doorboring van de resterende wand en daardoor de kans op ongewenste blootstelling van witte fosfor aan de lucht (zuurstof), werden deze holtes niet verder schoongemaakt om in detail te onderzoeken. In verband met de

aanwezigheid van witte fosfor werd deze mortiergranaat niet geopend en is het omhulsel niet nader bestudeerd.



Figuur 51 Holte in omhulsel van 4,2" springrook mortiergranaat (M8).

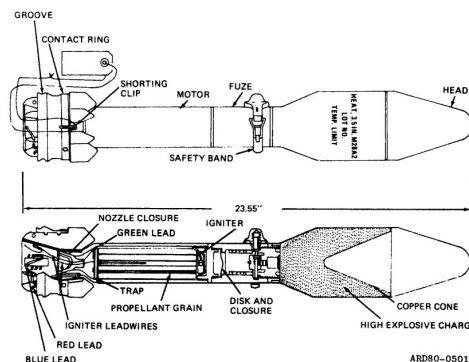


Figuur 52 Holte in omhulsel van 4,2" springrook mortiergranaat (M8).

4.2.9 M10 3.5" M28A2 Amerikaanse AT raket, alleen raketmotor

Twee raketmotoren (Figuur 54), gevonden nabij de holle lading (M11, zie 4.2.2), waren zeer waarschijnlijk onderdeel van dezelfde serie M28A2 raketten (Figuur 53). De motoren waren afgebroken bij het ontsteekmechanisme van de holle lading, overeenkomstig met de gevonden holle ladingen (M2, M11, zie 4.2.2). Beide motoren zijn dwars doorsneden voor het verwijderen van de kruitlading. De wanddikte van het omhulsel van M10-2 is vervolgens verder onderzocht.

Hoewel de afsluitdoppen met ontsteekdraden nog aanwezig waren, waren beide motoren gevuld met zeewater. De stuwstof in de vorm van twaalf buisjes rookzwak buskruit, gemonteerd in een stalen raamwerk, was ook nog aanwezig maar aan degradatie onderhevig, zie Figuur 56. De ontsteker was nog aanwezig inclusief delen van de squib, ontsteekdraden en het plastic cupje waar de ontsteeklading in heeft gezeten. Omdat het kruit nat was, werd de kans op ontsteking tijdens doorzagen verwaarloosbaar geacht.



Figuur 53 M28A2 raket. Archiefbeeld EOD



Figuur 54 M10 3.5" AT raketmotoren. Ontsteekdraden zijn nog aanwezig.



Figuur 55 Voorkant van raketmotoren met grotendeels vergane afsluitdop.



Figuur 56 Dwarsdoorsnede van de M10 raketmotor met buisjes rookzwak kruit.



Figuur 57 Detail wanddikte M10-2 (radiale doorsnede).



Figuur 58 Detail schroefdraad M10-2 (radiale doorsnede).

M10-2 is radiaal doorgesneden voor wanddiktemetingen. In Figuur 57 en Figuur 58 zijn details van de wanddikte zichtbaar. De externe wand was in geen van de gevallen doorgeroest; echter zowel via de afsluitdop en nozzle als via de vergane verbinding aan de voorkant was zeewater binnengedrongen. Dit toont aan dat naast de explosieve stoffen uit hoofdadingen (zoals TNT en RDX) ook kruiden van voortdrijvende ladingen in het water terecht kunnen komen. De metingen zijn weergegeven in Tabel 8. De gerapporteerde getallen betreffen het rechte deel van de motor, zonder de nozzle en delen met schroefdraad.

Tabel 8 Gemeten wanddikte in mm van M10, 3.5" raketmotor, radiale doorsnede.

Afmeting	M10-2
D_o	50
D	51,6
t_{min}	0,86
t_{max}	3,98
$t_{max-min}$	3,12
n [-]	55

Uit de gerapporteerde waardes kan worden opgemaakt dat de maximale lokale wanddikteafname $3,12 + 0,8 = 3,92$ mm is en dat er nog 0,86 mm resteert op de dunste plek. Deze getallen bij elkaar opgeteld doen vermoeden dat de oorspronkelijke wanddikte rond de 5 mm was, hetgeen betekent dat de aantasting door corrosie aanzienlijk is. Echter, door de lekkage van zeewater in het munitieartikel, vond corrosie van twee richtingen (inwendig en uitwendig) plaats (zie ook Figuur 55 en Figuur 56), waardoor wanddikteafname tweemaal hoger was dan bij andere munitieartikelen.

4.2.10 M12 rookpotten van 25 pnd rookgranaat

Samen met verschillende kardoezen werden twee rookpotten gevonden afkomstig uit een 25 pnd rookgranaat. De behuizing van de potten was, zoals te zien in Figuur 59 en Figuur 60, in plastic uitgevoerd en vertoonde slechts marginale degradatie. Vanwege de onzekerheid met betrekking tot ontstekers en eventuele aanwezigheid van fosfor zijn de rookpotten niet verder gedemonteerd.



Figuur 59 M12 25pnd rookpotten direct na berging.



Figuur 60 M12 25 pnd rookpotten.

4.2.11 M13, M15 kardoezen in plastic zak

Twee kardoezen gevonden in verpakking, bestaande uit karton, plastic en delen van de metalen huls, zijn weergegeven in Figuur 61. Ook bij deze artikelen bleek het plastic in goede staat. De voortdrijvende lading, bestaande uit 7-gats rookzwak kruit, is te zien in Figuur 62 en stond in direct contact met zeewater. Na droging aan de lucht kon het kruit echter succesvol tot ontsteking worden gebracht. Vanwege gaatjes in de metalen huls en interne plastic verpakking, wordt verondersteld dat het hier hulzen voor de 105 mm TLV betrof. De kardoezen zijn niet verder onderzocht.



Figuur 61 M13 en M15 kardoezen direct na berging. Figuur 62 7-gats kruut afkomstig uit M13.

4.2.12 M14 60 mm M49A2 Amerikaanse HE-mortier brisantgranaten

Vier 60 mm M49A2 HE mortier brisantgranaten werden in één geheel geborgen. De granaten waren verpakt in kartonnen kokers inclusief staart en grondkardoes, te zien op Figuur 63 met slaghoedje. Bij het verwijderen van de verpakking bleek het metalen omhulsel van de granaat dusdanig ver gecorrodeerd dat deze met de hand kon worden opengebroken, zoals te zien in Figuur 64. De energetische inhoud was daarbij niet vrij te maken van het metalen omhulsel. Evenzo was er geen spoor van directe uitspoeling van energetische materialen zichtbaar. Vanwege de slechte staat van de granaten zijn deze zonder nadere analyse vernietigd.



Figuur 63 Eén van de 60 mm M49A2 brisantgranaten in verpakking met slaghoedje en grondkardoes zichtbaar.



Figuur 64 Opengebroke hoofdlading van één van de 60 mm mortiergranaten. Metalen wand is volledig doorgeroest.

4.2.13 M16 3" springrook mortiergranaat

Een van de 3" mortiergranaten, weergegeven in Figuur 65 en Figuur 66, bevond zich in verhouding tot de andere mortiergranaten in goede conditie met ogenschijnlijk intacte ontsteker, centreerverdikking en sporen van het verspanen nog steeds zichtbaar op het granaatlichaam. Vanwege onzekerheid over het precieze type is deze vernietigd waarbij het inderdaad een springrookgranaat bleek te betreffen. De buitendiameter van de granaat was met 80,3 mm iets groter dan de andere 3 inch mortiergranaten geborgen tijdens deze campagne (M7 & M9).



Figuur 65 3 inch springrook mortiergranaat met flinke aangroei direct na berging.



Figuur 66 M16, 3 inch springrook mortiergranaat na schoonmaken.

4.2.14 M18 M6 Amerikaanse AT mijn met losse valstrik ontstekers

Munitieartikel M18 werd geïdentificeerd als Amerikaanse M6 AT mijn in transportverpakking, zie Figuur 67. In de hoeken van de transportverpakking was een aantal valstrikontstekers los bijverpakt. De transportverpakking was in een dusdanig slechte staat dat deze met de hand kon worden gedemonteerd, zie Figuur 68. Het dunne metalen omhulsel van de AT mijn was grotendeels vergaan, de explosieve TNT lading was voor zo ver kon worden waargenomen nog volledig intact. De mijn werd niet verder gedemonteerd omdat niet verwacht werd dat dit extra informatie over de aantasting zou opleveren.



Figuur 67 Amerikaanse AT mijn (M18) in transportverpakking.



Figuur 68 Amerikaanse AT mijn (M18) na verwijderen transportverpakking

4.2.15 M19 Kist rookpotten

De munitiekist M19 bevatte rookpotten, zie Figuur 69 en Figuur 70. De munitiekist was in een dusdanig slechte staat dat er een deel van de kist afbrak tijdens de berging. Omdat de rookpotten niet geopend konden worden, werd deze munitiekist niet verder gedemonteerd en werden de rookpotten niet verder geanalyseerd.



Figuur 69 Munitiekist met rookpotten (M19). Figuur 70 Munitiekist met rookpotten (M19).

4.3 Discussie en vergelijking resultaten 1999-2004

Tabel 9 geeft een overzicht van de geborgen munitie. Hierbij is aangegeven of er een lekpad aanwezig was waarlangs de ontsteek-, hoofd- of voortstuwende lading in contact kon komen met het water. Daarnaast is aangegeven of er een ontsteker aanwezig was. De gearceerde artikelen zijn slechts in beperkte mate onderzocht, vanwege het risico op de aanwezigheid van witte fosfor of het gebrek aan toegevoegde waarde van demontage (inschatting aan boord, direct na bovenhalen van desbetreffende artikel).

Tabel 9 Overzicht geborgen munitieartikelen.

ID	Artikel (aantal en type)	Lekpad	Ontsteker
M1	1x nr. 25 Nederlandse AT schotelmijn	ja	ja
M2	1x 3.5" M28A2 Amerikaanse AT raket, alleen holle lading	ja	onbekend
M3	7x 40 mm HE brisantgranaten	waarschijnlijk	ja
M4	5x 37mm MK II A1, M1916 Amerikaanse BP-oefengranaten met M58	nee	ja
M5	1x 75 mm M309A HE Amerikaanse TLV-brisantgranaat met (deel) huls	waarschijnlijk	ja
M6	1x munitiekist met a 300 .50 kogels en doosjes met slagpijpjes/hoedjes	ja	nvt
M7	3x 3" HE-mortierbrisantgranaten, twee met ontstekers aanwezig	nee	ja
M8	1x 4.2" waarschijnlijk springrook mortiergranaat (hex bout)	onbekend	onbekend
M9	4x 3" HE mortier brisantgranaten	nee	ja
M10	2x 3.5" M28A2 Amerikaanse AT raket, alleen raketmotor	ja	ja
M11	1x 3.5" M28A2 Amerikaanse AT raket, alleen holle lading	ja	onbekend
M12	2x rookpot van 25pnd rookgranaat	onbekend	waarschijnlijk
M13	1x kardoes in plastic zak	ja	ja
M14	4x 60 mm M49A2 Amerikaanse HE-mortier brisantgranaten	onbekend	ja
M15	1x kardoes in plastic zak met restant huls, vermoedelijk 105 mm TLV	ja	ja
M16	1x 3" springrook mortiergranaat	nee	onbekend
M17	2x 75 mm M309A HE Amerikaanse TLV-brisantgranaten	ja	ja
M18	1x M6 Amerikaanse AT mijn met losse valstrik ontstekers	waarschijnlijk	onbekend
M19	1x kist rookpotten	onbekend	waarschijnlijk

Vergelijkbaar met het onderzoek uit 1999-2001 [1] [3] bevindt de munitie zich in slechte staat. In het huidige onderzoek is geen onderzoek gedaan aan de energetische inhoud van de geborgen munitie omdat er geen mogelijkheden waren voor transport van complete munitieartikelen of energetische materialen naar TNO.

Er is een gedeeltelijke overlap tussen de artikelen geborgen tijdens het huidige onderzoek en die geborgen in 1999. 40 mm patronen, 60 mm mortiergranaten, een 4,2" springrook granaat, AT-mijnen en een 75 mm TLV-granaat zijn in beide campagnes gevonden. Tijdens de campagne van 1999 is er daarnaast een aantal antipersoneelsmijnen, een kist met los gestorte mechanische tijdsbuizen en verschillende grotere kalibers, waaronder 25 ponders en een 105 mm granaat gevonden. In 2020 zijn daarnaast ook 3" mortiergranaten, 37 mm granaten en 3.5" raketten gevonden. Uit deze lijst kan geconcludeerd worden dat een groot deel van de in historische bronnen genoemde artikelen [9] daadwerkelijk is aangetroffen en dat de gevonden munitie overeen kwam met de verwachte aanwezige munitie.

In 2001 zijn wanddiktes niet in detail onderzocht. Het volgende werd gerapporteerd [3]: *"Alle munitielichamen vertonen een geringe uniforme corrosie. Naar schatting is hierdoor tot maximaal een dikte van 1 mm van de buitenzijde van de munitielichamen in oplossing gegaan. De galvanische corrosie, die optreedt aan het contactvlak tussen bijvoorbeeld buis of geleide band en het lichaam blijkt een veel sneller proces."*

"Veel opgebuisde munities zijn op dit contactoppervlak tussen de buis en het projectiellichaam zo ver aangetast, dat de buis nagenoeg los van het projectiel is gekomen. In sommige gevallen is de gehele schroefdraad praktisch verdwenen. Dit betekent dat de springstoffen die zich in het projectiel bevinden toegankelijk worden voor de inwerking van zeewater."

Het bovenstaande is in lijn met observaties uit het huidige onderzoek. Uit deze studie [3] worden verder de volgende conclusie getrokken:

"De aantasting van de munitie is een langzaam maar continu verlopend proces. Het vrijkomen van schadelijke stoffen uit de munitie begint reeds op het moment van storten. Veel kruitladingen zijn namelijk direct toegankelijk voor zeewater, zodat de mobiele kruitcomponenten direct naar het zeewater konden diffunderen (weglekken)."

"De meeste springstoffen en pyrotechnische materialen zitten opgesloten in metalen omhullingen. Na 20-30 jaar is de corrosie van de dunwandige omhullingen zo ver voortgeschreden dat de inhoud toegankelijk wordt voor het zeewater."

"De grotere munitielichamen zoals 90- en 105 mm-granaten, welke een wanddikte hebben van 10 à 12 mm, zullen nog bij benadering 500 jaar reesteren voordat het grootste deel is opgelost. Voor kleinere munitielichamen zal dit naar schatting circa 250 jaar bedragen."

In het huidige onderzoek zijn, met betrekking tot de in 2001 gerapporteerde conclusies, geen afwijkende observaties gedaan. Gevonden kardoezen (M13, M15) en raketmotoren (M10) waren gevuld met water en blootgestelde kruitladingen waren ook aan erosie onderhevig. Eveneens zijn de omhulsels van dunwandige artikelen

zoals de AT mijn (M1) en M28A2 holle ladingen (M2, M11) inderdaad weg gecorrodeerd. De laag slib, de deels permeabele roestlaag en de oplosbaarheid en het afbraakproces van de explosieve lading zijn factoren die voorspellingen over de (met de tijd variërende) snelheid van het uitspoelen van energetische materialen moeilijk maken.

De munitielichamen van de M28A2 raketten, 40 mm HE-brisantgranaten, 37 mm BP-oefengranaten, 3 inch mortiergranaten en 75 mm M309A TLV-brisantgranaten bleken door uniforme corrosie 1 tot 2 mm te zijn verloren ten opzichte van de geschatte oorspronkelijke afmetingen. De geschatte wanddikteafname is daarmee 0,01 tot 0,03 mm/jaar. Dit is in lijn met de in 2001 gerapporteerde wanddikteafname door uniforme corrosie van ongeveer 0,02 mm/jaar. Hierbij dient te worden opgemerkt dat bovengenoemde waarden schattingen zijn. Exacte waarden zijn moeilijk te bepalen door de volgende oorzaken:

- Archiefmateriaal voor het nauwkeurig bepalen van de originele wanddiktes van de munitie bleek niet beschikbaar.
- Maattoleranties ten aanzien van de passing op de geleideband of centreerverdikking en het verloop in wanddiktes over de lengte van een artikel maakt het bepalen wanddikteafname onnauwkeurig.
- Er treden lokaal verschillen in wanddikteafname op. Deze lokale variaties kunnen enkele mm bedragen tot meer dan 12 mm (M17-2, 75 mm TLV brisantgranaat) in het geval van galvanische corrosie, en moeten bij het bepalen van het totale effect van corrosie worden meegenomen. Galvanische corrosie is, zoals ook genoemd in [3], vaak een sneller proces en heeft in de gevonden artikelen geregeld geleid tot het weg corroderen van de ontstekers en de omhulsels ter plaatse van de geleideband.
- Tussenproducten van het oxidatieproces van staal zijn in 2001 niet in kaart gebracht, maar blijken voor verschillende artikelen wel een significant deel van de resterende wanddikte uit te maken. Het is onbekend in welke mate deze laag een barrière vormt tegen het weglekken van energetische componenten.
- Blootstelling aan lucht en schoonmaken tijdens het bergen, identificeren en waterstraalsnijden zorgt voor een versnelde degradatie. Het is aannemelijk dat de sliblaag en verpakkingsmateriaal de toevoer van zuurstof vertraagt en dat deze bescherming bij het verwerken vervalst. Deze additionele degradatie van de artikelen van het moment van bergen tot het moment van meten bij TNO is niet te kwantificeren, maar gezien de korte tijdspanne kan het aangenomen worden dat de bijdrage hiervan op de wanddikteafname verwaarloosbaar is.
- Corrosie kan locatieafhankelijk zijn en kan dus variëren binnen het stortgebied, omdat corrosie door meerdere factoren wordt beïnvloed, zoals zoutgehalte, watertemperatuur, zuurstofconcentratie en stroming, waarbij laatstgenoemde een rol kan spelen in de aanvoer van zuurstof en in de vorm van erosie of bedekking door sediment.

Voor de geschatte wanddikteafname van 0,01 tot 0,03 mm/jaar door uniforme corrosie onder invloed van zeewater is tijdens eerdere TNO onderzoek [3] berekend dat het 250 tot 500 jaar duurt voor de volledige wanden van de munitieartikelen zijn opgelost. Deze periodes zijn gebaseerd op de munitieartikelen met de grootste oorspronkelijke wanddiktes omdat het bij deze artikelen het langst zal duren voor de volledige wand is opgelost. Dunwandige artikelen zullen echter in een kortere periode doorroesten zoals ook al werd waargenomen tijdens het onderzoek in 1999 [1]. Hierdoor zijn ook nu reeds artikelen aanwezig waar de energetische inhoud van de

munitieartikelen is blootgesteld aan het water. Door de grote verscheidenheid in wanddiktes zal dus niet alle energetische inhoud tegelijk voor het zeewater toegankelijk worden.

De snelheid van aantasting wordt beïnvloed door factoren als de beschikbaarheid van zuurstof en door de schurende werking van langsstromend water en sediment. De in het huidige en voorgaande onderzoek geborgen munitieartikelen zijn aangetroffen op of vlak onder de waterbodem. De waargenomen aantasting en wanddikteafname van de munitie is dan ook gebaseerd op analyse van deze artikelen. De meeste geanalyseerde munitieartikelen zijn echter aangetroffen in een verpakking. Hierdoor is de verwachting dat aantasting door de schurende werking van water en sediment klein is. Verder is uit een eerder gemaakte schatting gebleken dat meer dan 99% van de munitieartikelen is bedekt door een laag sediment [9]. Omdat de zuurstofconcentratie dieper in de waterbodem lager is dan in het water, kan aantasting van munitie die door een dikke laag sediment bedekt is hierdoor wel langzamer gaan dan bij munitie die op of vlak onder de waterbodem ligt.

Deze factoren maken het onmogelijk om op basis van het huidige onderzoek uitspraken te doen over de aantasting van de volledige hoeveelheid gestorte munitie. Wel is duidelijk dat de volledige hoeveelheid munitiegerelateerde stoffen uit omhulsels en van de energetische inhoud over een lange periode vrijkomt, hetgeen een gunstig effect heeft op de concentraties van deze stoffen in het water.

Specifieke aandacht was er tijdens het onderzoek van 1999-2001 voor fosforhoudende munitie. Verschillende fosforhoudende munitie, waaronder vooral 4,2" springrookgranaten, werden in 1999 geborgen en verwerkt bij Fanerex BV, maar konden niet volledig fosforvrij verklaard worden. Rookvorming tijdens het verwerken van één van de granaten gaf aan dat de risico's niet gering waren bij het werken met deze fosforhoudende artikelen [3]. Het verwerken op locatie met waterstraalsnijden tijdens de huidige campagne maakte het werken met witte fosfor onmogelijk, omdat er geen beschermende zuurstofvrije atmosfeer kon worden aangeboden. De voorwerpen met witte fosfor (4,2 inch springrook, 3 inch springrook en mogelijk rookpotten) zijn daarom, na identificatie en registratie, zonder nadere analyse vernietigd. Hierbij is echter vastgesteld dat de artikelen afdoende intact waren om metingen aan dek en verplaatsing mogelijk te maken.

Tijdens het huidige onderzoek was in een groot deel van de gevonden artikelen een ontsteker aanwezig. Ook bij het onderzoek uit 1999-2001 (Oosterschelde) en Noordzee [3] zijn 40 mm brisantgranaten en 75 mm granaten gevonden met gemonteerde buizen. Hier staat tegenover dat bij één van de 75 mm projectielen, gevonden in 2001, de ontsteker niet was geïnstalleerd. *"75 mm-projectiel. Buis, ontsteekdop en overdrachtsslading zijn apart bijverpakt in de kartonnen koker"* [1]. Het wordt op dit moment aannemelijk geacht dat de artikelen gestort zijn met de minst noodzakelijke handelingen. Kleine artikelen met verlijmde buizen zijn in die staat, in verpakking, gestort, terwijl grotere artikelen (tot en met in ieder geval de 75 mm TLV) verpakt en afwisselend met en zonder geïnstalleerde buis zijn gevonden.

4.4 Kans op initiatie ontstekers

Tijdens de meetcampagne werden op enkele munitieartikelen ontstekers aangetroffen. Of deze ontstekers nog kunnen functioneren hangt af van een aantal factoren:

- staat van de aanwezige primaire springstoffen
- staat van de mechanische veiligheden
- kans op initiatie door externe stimulus

In ontstekers is een kleine hoeveelheid primaire springstof aanwezig die gemakkelijk tot detonatie gebracht kan worden om de explosieve hoofdlading van het munitieartikel tot detonatie te brengen. Wanneer zeewater binnendringt in de ontsteker kunnen de primaire springstoffen een chemische reactie aangaan met het water waarna minder gevoelige stoffen ontstaan. Wanneer de primaire springstoffen voldoende gedegradeerd of “weg gereageerd” zijn, kan de ontsteker niet meer functioneren. De mate waarin dit gebeurt hangt af van het materiaal en de afdichting van de ontsteker die bepalen hoe gemakkelijk het zeewater de primaire springstoffen in de ontsteker kan bereiken. Dit wordt tevens beïnvloed door verpakkingsmateriaal of door bedekking door sediment.

In 2003 werd voor een aantal ontstekers van AT 26 mijnen onderzocht of deze nog konden functioneren na blootstelling aan zeewater. Hiervoor werden 100 ontstekers onder zeewater bewaard bij een overdruk van 4 atmosfeer. Na 140 weken bleek geen enkele van de geteste ontstekers meer te functioneren wat verklaard werd door het weg reageren van het loodazide dat oorspronkelijk in de ontstekers aanwezig was.

In de periode 2008 tot 2012 werd voor de Deense kustwacht een aantal onderzoeken uitgevoerd aan aluminium slagpijpjes van munitie uit de Tweede Wereldoorlog. Van deze ontstekers was onbekend of deze alleen aan regenwater of ook aan zeewater waren blootgesteld. In 2008 werd een aantal slagpijpjes onderzocht die gevuld waren met loodazide en tetryl [16]. Een deel van de slagpijpjes werd onderworpen aan functioneertesten. Hierbij bleken vier van de negen geteste slagpijpjes te functioneren. Een ander deel van de slagpijpjes werd gedemonteerd en de inhoud werd geanalyseerd op de aanwezigheid van primaire springstoffen. In zes van de geanalyseerde slagpijpjes bleek het loodazide volledig weg gereageerd. In vijf slagpijpjes bleek het loodazide nog grotendeels aanwezig. Van de vier slagpijpjes was bekend dat deze zeker aan zeewater waren blootgesteld. In deze slagpijpjes bleek alle loodazide weg gereageerd waardoor deze niet meer konden functioneren.

In een vervolgonderzoek in 2009 werden zestien aluminium slagpijpjes met loodazide en tetryl en vijf slaghoedjes onderzocht [17]. De vier slagpijpjes die werden getest op functioneren bleken niet meer te functioneren. Wel bleek in een aantal van de slagpijpjes het loodazide nog aanwezig te zijn.

In 2011 werd een vervolgonderzoek uitgevoerd aan dertig ontstekers van mijnen die uit de duinen waren geborgen. Deze mijnen waren waarschijnlijk alleen blootgesteld aan regenwater, niet aan zeewater [18]. Veertien slagpijpjes werden gedemonteerd en bestudeerd op de aanwezigheid van de primaire springstoffen loodazide en loodstijfnaat. In twaalf van deze slagpijpjes werd ten minste een van deze stoffen aangetroffen. Van de zestien geteste slagpijpjes die werden onderworpen aan een functioneertest bleken acht slagpijpjes geheel of gedeeltelijk te functioneren.

In 2012 werden twintig slaghoedjes onderzocht op de aanwezigheid van primaire springstoffen [19]. Een van de slaghoedjes ging af tijdens demontage, in twee van de overige negentien slaghoedjes werden de oorspronkelijke primaire springstoffen aangetoond. Op basis hiervan werd geconcludeerd dat ten minste een deel van de slaghoedjes nog zou kunnen functioneren.

Op basis van deze onderzoeken lijkt het aannemelijk dat blootstelling aan zeewater het degradatieproces versnelt. Dit zal in het geval van gestorte munitie dus het snelst gaan bij ontstekers die niet bedekt zijn door een laag sediment. Er is echter slechts een beperkt aantal typen ontstekers getest en er is niet bekend wat de invloed van bedekking door sediment en verpakkingsmateriaal is. Daarom kan niet worden uitgesloten dat in de Oosterschelde aangetroffen ontstekers primaire springstoffen aanwezig zijn die nog kunnen functioneren.

Om een ontsteker te laten functioneren wordt de primaire springstof geïnitieerd door stoot en of wrijving. Om te voorkomen dat ontstekers initiëren tijdens hanteren, opslag en transport van het munitieartikel zijn deze doorgaans voorzien van een of meerdere veiligheden. Een voorbeeld van een veiligheid is blokkering van de slagpin. Tijdens het verschieten van het munitieartikel worden deze veiligheden opgeheven en vanaf dat moment staat de munitie op scherp. De metalen onderdelen van de in de Oosterschelde aangetroffen ontstekers zijn echter gecorrodeerd en daarom kan correct functioneren van de veiligheden niet worden gegarandeerd. Hierdoor zou het kunnen dat de veiligheden niet meer worden vrijgegeven wanneer de munitie wordt verschoten maar het zou ook kunnen dat de veiligheden al vrijgegeven worden voordat de munitie verschoten wordt. Er is daarom niet uit te sluiten dat ontstekers op scherp staan.

Voor initiatie van een ontsteker is echter een externe druk zoals een stoot noodzakelijk. In 2019 is door TNO een analyse uitgevoerd met betrekking tot het risico op initiatie van munitie voor de kust van Zoutelande [20]. Hierbij werden een aantal scenario's beoordeeld waaronder initiatie door duikers die al dan niet bewust interactie met munitie zoeken en door voorbijvarende en uit het roer lopende schepen. Alleen voor duikers die actief op zoek zijn naar interactie met munitie werd een mogelijk risico door initiatie van de munitie geïdentificeerd. De kans op het ontvangen van een externe druk is het grootst bij munitie die niet bedekt is door een laag sediment. Dit is ook de munitie waarbij de kans het grootst is dat de primaire springstoffen in de ontstekers zijn weg gereageerd. In de Oosterschelde geldt ter plaatse van de munitiestort een duik- en ankerverbod. Bij naleving van deze verboden is de kans op initiatie van de munitie daardoor bijzonder klein. Voor mechanische ontstekers zijn er geen mechanismen bekend waardoor aan te nemen is dat de ontstekers spontaan zouden kunnen detoneren na lange tijd op de bodem van de Oosterschelde. Chemische ontstekers met een lang vertragingmechanisme zijn hier een uitzondering op maar omdat dit type ontstekers pas vlak voor het verschieten in het munitieartikel gemonteerd wordt, is de kans dat deze in gemonteerde toestand gestort zijn bijzonder klein.

Samenvattend: er zijn ontstekers aangetroffen en er kan niet worden uitgesloten dat de primaire springstoffen daarin nog aanwezig zijn en zouden kunnen detoneren. Hiervoor is echter wel een initiatie nodig en de kans daarop is nihil wanneer externe druk op de ontsteker wordt vermeden.

5 Analyse water- en waterbodemmonsters

5.1 Monsternamen en opslag

Watermonsters werden genomen met behulp van een watermonsternemer met een inhoud van ongeveer 3 liter, zoals afgebeeld in Figuur 71. De watermonsternemer werd door de duiker met beide kleppen open meegenomen naar de waterbodem. Na keuze van de locatie van monsternamen werd de monsternemer gedurende enkele seconden doorgespoeld op ongeveer 20 centimeter boven de waterbodem en vervolgens werden de kleppen gesloten. Na monsternamen werd de watermonsternemer naar de oppervlakte gebracht.



Figuur 71 Watermonsternemers die gebruikt zijn voor watermonsternamen.

De inhoud werd verdeeld in meerdere deelmonsters:

- Voor de bepaling van de concentraties organische verbindingen werd 1 liter van de watermonsters na toevoeging van een interne standaard (isotoop gelabeld 2,4,6-TNT in acetonitril) geëxtraheerd over een Chromabond Easy solid phase extractiekolom. Tijdens deze extractie werden de monsters gekoeld tot 4 °C en afgeschermd van licht. Nadat het watermonster door de kolom was gelopen, werden de kolommen ingevroren op -18 °C. Om degradatie van de monsters te voorkomen werden deze ingevroren en afgeschermd van licht tot de dag van analyse in het laboratorium.
- De deelmonsters voor bepaling van zware metalen (circa 0,5 L) werden direct na monsternamen overgebracht in polypropyleen potten, afgeschermd van licht en ingevroren tot -18 °C tot de dag van analyse in het laboratorium.

Waterbodemmonsters werden genomen met behulp van verschillende steekbuizen met een diameter van 40 mm, zie Figuur 72. Door de moeilijke hanteerbaarheid daarvan en de grootte van de monsters was het gebruik van de in het verleden gebruikte Van Veen-happer [6] niet gewenst in dit onderzoek.

De steekbuizen werden op de monsterlocatie door de duiker ongeveer 20 cm in de waterbodem geduwd, teruggetrokken en afgesloten met een dop. Vervolgens werden de steekbuizen naar de oppervlakte gebracht, werd de inhoud van de steekbuis gehomogeniseerd en overgebracht in plastic zakken, waarin ze werden ingevroren op -18 °C. Om contaminatie door de steekbuis te vermijden werden de monsters die

bedoeld waren voor de analyse op zware metalen genomen met steekbuizen van polypropyleen. De monsters voor analyse van organische verbindingen en witte fosfor werden genomen met steekbuizen van roestvast staal.



Figuur 72 Roestvast stalen (links) en polypropyleen (rechts) steekbuizen met een diameter van 40 mm die gebruikt zijn voor monsternamen uit de waterbodem.

5.2 Analyse op organische munitiegerelateerde verbindingen

De monsters voor analyse op organische verbindingen werden met een vriestransport overgebracht naar het *Institute for Toxicology and Pharmacology for Natural Scientists* van de *University Medical School Schleswig-Holstein* in Kiel, Duitsland. De monsters werden hier, volgens een door dit instituut ontwikkeld en gevalideerd protocol, geanalyseerd.

5.2.1 Methode

De monsters werden geanalyseerd op de aanwezigheid van 2,4,6-trinitrotolueen (2,4,6-TNT), het op basis van de eerder gerapporteerde analyse in de hoogste hoeveelheden voorkomende energetische component [2]. Daarnaast werd geanalyseerd op de afbraakproducten van 2,4,6-TNT: 2,4-dinitrotolueen (2,4-DNT), 2-amino-4,6-dinitrotolueen (2A-DNT), 4-amino-2,6-dinitrotolueen (4A-DNT) en 1,3-dinitrobenzeen (1,3-DNB). Naast deze stoffen werd in overeenstemming met eerder uitgevoerde meetcampagnes [4] geanalyseerd op difenylamine (DFA), een in munitie veel voorkomende stabilisator, en op hexachloorethaan (HCE), een in rookcomposities gebruikte stof.

De kolommen waarmee de watermonsters waren geëxtraheerd werden ontdooid, gespoeld met 2 mL gedeïoniseerd water en vervolgens werden de te analyseren stoffen van de kolom gewassen met 4 mL acetonitril. De verkregen monsters werden geconcentreerd tot 0,6 mL met behulp van een Speedvac opstelling (35 °C, 40 mbar, ~1,5 uur). Voor de analyse van hexachloorethaan werd 20 µL van deze oplossing gemengd met 80 µL dichloormethaan. De monsters werden op -20 °C bewaard tot het moment van analyse.

De waterbodemmonsters werden ontdooid en gehomogeniseerd. 20 g van de monsters werd overnacht gevriesdroogd op 0,5 mbar en vervolgens nogmaals gehomogeniseerd. 4,9 mL acetonitril werd toegevoegd aan 2 g van het droge monster, geschud op een vortex mixer, gesonificeerd en vervolgens gecentrifugeerd. Het supernatant werd gefilterd over een 0,2 µm PTFE filter en vervolgens geconcentreerd tot 0,6 mL met behulp van een Speedvac opstelling. Voor de analyse

van hexachloorethaan werd 5 mL dichloormethaan toegevoegd in plaats van acetonitril. De monsters werden op -20 °C bewaard tot het moment van analyse.

De monsters werden in duplo geanalyseerd met een Thermo Scientific TSQ 8000 Evo triple quadrupole tandem massaspectrometer, gekoppeld aan een Trace 1310 gaschromatograaf voorzien van een TG-5MS kolom en een TriPlus 100 LS autosampler. Metingen werden uitgevoerd met een split/splitless liner in de splitless modus en met een glaswol splitless liner. Spectra werden gemeten en geanalyseerd met behulp van TraceFinder 4.1 software.

Voor de analyse van 1,3-dinitrobenzeen, 2,4-dinitrotolueen, difenylamine, 2,4,6-trinitrotolueen, 4-aminodinitrotolueen en 2-aminodinitrotolueen werden een injectortemperatuur van 260 °C en een kolomflow van 1,5 mL/min toegepast. De initiële oventemperatuur van 100 °C werd na 1 minuut met 30 °C/min verhoogd tot 220 °C. Na 2 minuten op deze temperatuur werd de temperatuur met 70 °C/min verhoogd naar 280 °C en daarop gehouden gedurende 3 minuten. De massaspectrometer werd gebruikt in secondary reaction mode, waarbij 2 tot 3 pieken werden gebruikt voor identificatie van elke piek die gebruikt werd voor kwantificering.

Voor de analyse van hexachloorethaan werden een injectortemperatuur van 140 °C en een kolomflow van 1,5 mL/min toegepast. De initiële oventemperatuur van 40 °C werd na 0,5 minuten met 30 °C/min verhoogd tot 150 °C, vervolgens met 80 °C/min naar 280 °C en daarop gehouden gedurende 1 minuut. De massaspectrometer werd gebruikt in secondary reaction mode, waarbij 5 pieken werden gebruikt voor identificatie van de piek die gebruikt werd voor kwantificering.

Detectielimieten (LoD) en kwantificeringslimieten (LoQ) werden bepaald volgens Europese richtlijnen op basis van gespikete matrix monsters [21]. LoQ werd gedefinieerd als 3,3 maal LoD.

5.2.2 *Resultaten watermonsters*

De detectielimieten, kwantificeringslimieten en analyseresultaten voor de watermonsters zijn opgenomen in Tabel 10. De analyse van difenylamine in de watermonsters werd verstoord door vrijgave van kleine hoeveelheden van deze stof vanaf de gebruikte extractiekolommen. Hierdoor kon in de watermonsters de concentratie DFA alleen worden bepaald als deze hoger was dan 5 ng/L. In blacomonsters werden 2,4,6-TNT-concentraties tot 3 ng/L gemeten. Dit werd waarschijnlijk veroorzaakt door verontreinigingen tijdens het opwerken of de analyse. Hierdoor is voor deze stof de concentratie alleen bepaald als deze groter dan 3 ng/L was.

Zoals verwacht, werden op plaatsen waar verhoogde 2,4,6-TNT-concentraties werden aangetroffen ook verhoogde concentraties van diens afbraakproducten 2A-DNT en 4A-DNT aangetroffen.

Tabel 10: Concentraties organische verbindingen aangetroffen in watermonsters in nanogram per liter water. < LoD geeft aan dat de concentratie onder de detectielimiet is, < LoQ geeft aan dat de concentratie te laag is om te kunnen kwantificeren. Ter referentie zijn de in 1999 en 2001 in de Oosterschelde gemeten range van concentraties [1] [4] en de voor de munitiestort Kolberger Heide in Duitsland gerapporteerde concentraties opgenomen [22]. Concentraties met een <-teken geven aan dat de concentraties beneden de destijds behaalde detectielimiet waren. n.a geeft aan dat de betreffende stof niet geanalyseerd is. * geeft aan dat er voor de betreffende stof geen concentraties gerapporteerd zijn.

	2,4,6-TNT	2,4-DNT	2A-DNT	4A-DNT	1,3-DNB	DFA	HCE
LoD	3	0,05	0,06	0,06	0,20	5	$0,6 \cdot 10^{-3}$
LoQ	3	0,15	0,20	0,19	0,66	5	$2 \cdot 10^{-3}$
L2	< LoD	< LoD	0,9	1,3	0,2	< LoD	$14 \cdot 10^{-3}$
L3	< LoD	1,1	0,9	1,3	0,6	< LoD	$14 \cdot 10^{-3}$
L4	5,5	0,6	1,4	1,9	1,1	< LoD	$9 \cdot 10^{-3}$
L6	44,5	1,1	11,4	10,0	1,0	< LoD	$11 \cdot 10^{-3}$
L7	56,7	0,8	13,0	11,2	1,1	< LoD	$17 \cdot 10^{-3}$
L10	15,1	0,4	4,6	4,2	1,1	< LoD	$4 \cdot 10^{-3}$
L11	< LoD	0,5	2,5	2,9	0,9	< LoD	$18 \cdot 10^{-3}$
L12	29,1	9,0	3,5	4,5	7,8	< LoD	$17 \cdot 10^{-3}$
L13	< LoD	0,8	1,1	1,3	0,2	< LoD	$17 \cdot 10^{-3}$
L14	11,1	0,3	1,7	2,0	0,3	15	$14 \cdot 10^{-3}$
L15	13,6	< LoD	2,1	2,0	0,2	< LoD	$24 \cdot 10^{-3}$
1999	< 250	< 250	< 2000	< 2000	n.a.	n.a.	n.a.
2001	< 10 - 500	< 10 - 100	< 10 - 60	< 10 - 90	n.a.	n.a.	< 100
Kolberger Heide	0,1 - 81	*	0,1 - 18	0,2 - 28	*	*	0 - 5,2

De hoogste concentraties 2,4,6-TNT en diens afbraakproducten werden aangetroffen op de locaties L6, L7 en L10. De locaties L6 en L7 lagen daarbij beide in de meest westelijk gelegen hoek van het munitiestortgebied (Figuur 6). Wel werd op locatie L6 bemonsterd bij afgaand water en op locatie L7 bij opkomend water. Op basis van de stroming ten tijde van de monsternamen of de ter plaatse aangetroffen munitie is geen verband aan te geven met de waargenomen concentraties.

Het watermonster op locatie L13 werd genomen aan de oppervlakte. De hierin aangetroffen concentratie 2,4,6-TNT kon niet worden gekwantificeerd omdat deze onder de limiet van 3 ng/L viel, evenals de monsters genomen op locaties L2, L3 en L11. Ook in een referentiemonster dat werd genomen aan de oppervlakte nabij Strijham op 20 km ten oosten van de munitiestort was de concentratie lager dan 3 ng/L. De monsters van de locaties L2 en L3 werden genomen op een diepte van 14 meter aan de noordwestelijk gelegen punt van het munitiestortgebied op een plek waar zo ver bekend geen gestorte munitie aanwezig is.

Er zijn voor zover bekend geen grenswaarden vastgesteld voor de maximaal toelaatbare concentraties van de hier geanalyseerde stoffen voor oppervlaktewater. Hoewel het water in de Oosterschelde niet gebruikt wordt voor drinkwaterproductie zijn ter indicatie de gemeten concentraties vergeleken met de door de Amerikaanse *Environmental Protection Agency* (EPA) gerapporteerde advieswaarden [21]. Voor drinkwater worden concentraties voor risico op kanker van 1 µg/L (10^{-6} risico) en

100 µg/L (10^{-4} risico) gerapporteerd en een adviesconcentratie voor levenslange inname van 2 µg/L. De hoogste in het water gemeten concentraties liggen een factor 20 tot 2000 lager dan de door de EPA berekende adviesconcentraties voor drinkwater.

In het rapport *Beoordeling bodemverontreiniging als gevolg van verbrandingsproducten van munitie* van het RIVM [24] worden ad hoc Maximaal Toelaatbare Risiconiveaus (MTR) gerapporteerd voor TNT en 2,4-DNT. In grondwater zijn deze 620 ng/L voor TNT en 100 ng/L voor 2,4-DNT. De hoogste in de genomen watermonsters gemeten concentraties zijn een factor 10 lager dan deze MTR.

De concentraties die werden aangetroffen in de watermonsters zijn voor TNT, 2A-DNT en 4A-DNT vergelijkbaar met de concentraties die werden aangetroffen in de munitiestort Kolberger Heide in Duitsland (Tabel 10). De omstandigheden in deze munitiestort in de Oostzee zijn anders dan die in de Oosterschelde, zo is het water brak en is er minder stroming, maar van beter vergelijkbare munitiestortgebieden is geen data beschikbaar. De concentraties HCE in de watermonsters zijn lager dan de concentraties aangetroffen in Kolberger Heide [22].

Tijdens het in 2014 door Rijkswaterstaat uitgevoerde onderzoek werden in geen van de geanalyseerde watermonsters explosieven aangetroffen [7]. Onduidelijk is echter wat de detectielimieten waren tijdens dat onderzoek.

5.2.3 Resultaten waterbodemmonsters

De detectielimieten, kwantificeringslimieten en analyseresultaten voor de waterbodemmonsters zijn opgenomen in Tabel 11.

De detectielimieten voor munitiegerelateerde componenten in de waterbodemmonsters lagen hoger dan voor de watermonsters, veroorzaakt door de andere benodigde voorbewerking. Organische verbindingen die in zeer lage concentraties in de waterbodemmonsters aanwezig waren konden hierdoor niet worden gedetecteerd of hun concentraties konden niet worden gekwantificeerd. In alle waterbodemmonsters werden lage concentraties DFA en HCE aangetroffen. Overige verbindingen werden slechts in een beperkt aantal monsters aangetroffen.

De grenswaarde voor sediment (*soil screening level*) werd door de EPA berekend op 21 µg/g voor bewoond gebied en 96 µg/g voor industrieel gebied. De hoogste in de waterbodemmonsters gemeten concentraties liggen meer dan een factor 1000 lager dan de EPA-grenswaarden voor sediment [21].

In de bodem zijn de MTR 196 ng/g voor TNT en 0,3 ng/g voor 2,4-DNT. In de waterbodem in de munitiestort werd het MTR voor 2,4-DNT op een van de bemonsterde locaties overschreden met een factor 6, de hoogste voor TNT gemeten waarde was een factor 100 lager dan dit MTR.

De concentraties die werden aangetroffen in de waterbodem zijn lager dan de concentraties die in sediment werden aangetroffen in de munitiestort Kolberger Heide in Duitsland (Tabel 11) [22].

Tabel 11: Concentraties organische verbindingen aangetroffen in waterbodemmonsters in nanogram per gram droog monster. < LoD geeft aan dat de concentratie onder de detectielimiet is, < LoQ geeft aan dat de concentratie te laag is om te kunnen kwantificeren. Ter referentie zijn de in 1999, 2001 en 2003 in de Oosterschelde gemeten range van concentraties [1] [4] [6] en de voor de munitiestort Kolberger Heide in Duitsland gerapporteerde concentraties opgenomen [22]. Concentraties met een <- teken geven aan dat de concentraties beneden de destijds behaalde detectielimiet waren. n.a geeft aan dat de betreffende stof niet geanalyseerd is. * geeft aan dat er voor de betreffende stof geen concentraties gerapporteerd zijn.

	2,4,6-TNT	2,4-DNT	2A-DNT	4A-DNT	1,3-DNB	DFA	HCE
LoD	0,05	0,02	0,03	0,03	0,10	0,002	$0,1 \cdot 10^{-3}$
LoQ	0,15	0,08	0,10	0,10	0,33	0,007	$0,1 \cdot 10^{-3}$
L1	< LoD	< LoD	< LoD	< LoQ	< LoD	1,7	$0,3 \cdot 10^{-3}$
L2	< LoD	< LoD	< LoD	0,9	< LoD	1,1	$0,2 \cdot 10^{-3}$
L3	< LoD	< LoD	< LoD	< LoQ	< LoD	2,0	$0,7 \cdot 10^{-3}$
L4	< LoD	< LoD	< LoD	< LoQ	< LoD	2,0	$0,2 \cdot 10^{-3}$
L6	1,2	1,9	0,8	1,4	< LoD	0,9	$0,7 \cdot 10^{-3}$
L7	< LoD	< LoD	< LoQ	< LoQ	< LoD	1,5	$0,5 \cdot 10^{-3}$
L10	< LoD	< LoD	< LoQ	< LoQ	< LoD	2,6	$0,3 \cdot 10^{-3}$
L11	0,7	< LoD	0,5	< LoQ	< LoD	3,1	$0,5 \cdot 10^{-3}$
L12	< LoD	< LoD	< LoQ	< LoQ	< LoD	1,5	< LoD
L14	< LoD	< LoD	< LoQ	< LoQ	< LoD	1,7	$0,2 \cdot 10^{-3}$
L15	< LoD	< LoD	< LoQ	< LoQ	< LoD	6,9	$0,3 \cdot 10^{-3}$
1999	< 10	< 10 – 3000	< 100	< 100	n.a.	n.a.	n.a.
2001	< 1	< 1	< 1	< 1	n.a.	< 1	< 1
2003	< 0,1 – 5,9	n.a.	< 0,1 - 11,3	< 0,1 - 8,9	n.a.	n.a.	n.a.
Kolberger Heide	0 - 42	0 - 17	0 - 12	*	0 - 13	*	*

Tijdens de meetcampagnes is 1999 [1], 2001 [4] en 2003 [6] zijn door TNO andere analysetechnieken gebruikt dan tijdens de meetcampagne in 2020. Zo werden zware metalen in de waterbodemmonsters in 2001 geanalyseerd met behulp van röntgenfluorescentiespectrometrie en werden organische verbindingen en witte fosfor in 2001 en 2003 geanalyseerd met behulp van gaschromatografie. Door de lagere detectie- en kwantificeringslimieten konden tijdens de meetcampagne in 2020 concentraties gemeten worden die in eerdere meetcampagnes nog niet bepaald konden worden. De monsternamen hebben steekproefsgewijs op een beperkt aantal plaatsen plaatsgevonden, terwijl aannemelijk is dat er verschillen bestaan tussen de lokale concentraties. Dit bemoeilijkt het trekken van conclusies over een al dan niet aanwezige stijging van de concentraties munitiegerelateerde componenten. Wel kan gesteld worden dat de in de water en waterbodem aangetroffen maximale concentraties aan organische munitiegerelateerde componenten vergelijkbaar waren met de concentraties die in de periode 1999 tot 2004 werden gemeten.

5.3 Analyse op witte fosfor

De in Tabel 11 genoemde waterbodemmonsters werden tevens geanalyseerd op de aanwezigheid van witte fosfor. De monsters hiervoor werden met een vriestransport overgebracht naar het *Institute for Toxicology and Pharmacology for Natural Scientists* van de *University Medical School Schleswig-Holstein* in Kiel, Duitsland. De

analyses op witte fosfor werden uitgevoerd in samenwerking met het farmacie-instituut van de universiteit van Kiel, Duitsland. De watermonsters werden net als tijdens de TNO onderzoeken in 1999, 2001 en 2003 niet geanalyseerd op de aanwezigheid van witte fosfor. Door de zeer lage oplosbaarheid is de kans dat witte fosfor door oplossen in water vrijkomt nihil. Daarnaast zal witte fosfor in zuurstofrijk water weg reageren.

5.3.1 *Methode*

Extractie werd uitgevoerd met grijze polydimethylsiloxaan (PDMS) vezels. Monsters werden geïncubeerd gedurende 30 minuten op 60 °C en geëxtraheerd gedurende 10 minuten. Voor de analyse op witte fosfor werd een Thermo Scientific TSQ Duo triple quadrupole massaspectrometer gebruikt, gekoppeld aan een Trace 1310 gaschromatograaf met TriPlus RSH autosampler met geautomatiseerde SPME-probe kop. Een splitless injector met een SPME liner op een temperatuur van 290 °C werd gebruikt; de splitless time werd ingesteld op 1 minuut. Na injectie werd de vezel gedurende 5 minuten uitgestookt in de injector. De initiële oventemperatuur werd gedurende 1 minuut op 50 °C gehouden, vervolgens met 25 °C/min verhoogd naar 300 °C en daarop gehouden gedurende 5 minuten. Spectra werden gemeten en geanalyseerd met behulp van Chromeleon 7.2 software. Voor kwantificering werd de P₄-piek van witte fosfor gemeten in single ion monitoring mode met het P₃-fragment in secondary reaction monitoring als identificatiepiek.

5.3.2 *Resultaten*

De detectielimiet voor witte fosfor werd bepaald op 0,03 ng/g droog monster overeenkomstig het *Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food EUR 28099 EN* [21]. In geen van de geanalyseerde waterbodemmonsters werd witte fosfor gedetecteerd.

Ook in 2002 en 2004 werd in de geanalyseerde waterbodemmonsters geen witte fosfor aangetroffen. De detectielimieten van de toen gebruikte analysemethoden waren respectievelijk 0,1 ng/g droog monster en 0,03 ng/g droog monster.

5.4 **Analyse op zware metalen**

De monsters voor analyse op zware metalen werden met een vriestransport overgebracht naar het *Department Marine Bioanalytical Chemistry* van het *Institute of Coastal Research/Biogeochemistry in Coastal Seas* van het Helmholtz Zentrum Geesthacht, Duitsland.

5.4.1 *Methode*

Monstervoorbereiding werd uitgevoerd in een klasse 10.000 cleanroom. De watermonsters werden onder druk gefiltreerd in een klasse 100 cleanbench over een 0,45 µm Whatman Nucleopore track-etched polycarbonaat membraan. Vervolgens werden de monsters aangezuurd met dubbel gedestilleerd, geconcentreerd salpeterzuur en opgeslagen in gereinigde LDPE potten. Multi-element analyse van de watermonsters werd uitgevoerd met behulp van een Agilent 8900 *Inductively Coupled Plasma tandem* massaspectrometer (ICP-MS/MS), gekoppeld aan een online, geautomatiseerd ESI seaFAST SP2 systeem voor verwijdering van de matrix en concentrering van de monsters. Multi-element data-analyse werd uitgevoerd met behulp van MassHunter 4.2 software. De gebruikte methode werd gevalideerd op basis van gecertificeerde SLEW-3, CASS-4, CASS-5 NASS-5, NASS-6 referentiemonsters en de recovery was binnen 100 ± 10%.

De gehomogeniseerde waterbodemmonsters werden gevriesdroogd en gemalen tot een homogeen poeder waarvan 50 mg in drievoud werd ontsloten met 5 mL salpeterzuur (HNO₃), 2 mL zoutzuur (HCl) en 1 mL tetrafluorborzuur (HBF₄) gedurende 5 uur op 180°C met een MARS 5 Xpress magnetron. Vervolgens werden de monsters kwantitatief overgebracht in gereinigde 50 mL DigiTUBEs en verdund tot 50 mL met Milli-Q water. Multi-element analyse van de waterbodemmonsters werd uitgevoerd met behulp van een Agilent 8800 *Inductively Coupled Plasma tandem* massaspectrometer (ICP-MS/MS), gekoppeld aan een ESI SC-4 DX FAST autosampler. Kwantificering werd uitgevoerd met behulp van een externe kalibratie met dagelijks vers bereide oplossingen over een range van 0,1 - 100 µg/L. Recovery van referentiematerialen GBW-07313 en BCR-2 was binnen 100 ± 10%.

5.4.2 *Resultaten watermonsters*

In Tabel 12 zijn de concentraties ijzer (Fe), chroom (Cr), nikkel (Ni), koper (Cu), zink (Zn), molybdeen (Mo), tin (Sn), lood (Pb), kobalt (Co) en cadmium (Cd) in de watermonsters weergegeven. Door de gebruikte methode voor verwijdering van de zeewatermatrix konden chroomconcentraties in de watermonsters niet worden bepaald.

De concentraties metalen in de watermonsters waren soortgelijk voor de meeste bemonsterde locaties. Op locatie L1 was de concentratie tin een factor 10 hoger dan op de andere locaties en op locatie L4 was de concentratie cadmium een factor 4 tot 10 hoger dan op de overige locaties. Op de locaties L11 en L14 was de concentratie lood een factor 4 tot 10 hoger dan op de overige locaties en op de locaties L4, L11 en L14 was de concentratie zink een factor 3 tot 10 hoger dan op de overige locaties. De koperconcentraties waren voor watermonsters die genomen waren op de waterbodem een factor 4 tot 15 (locatie L4, L10 en L11) hoger dan in het watermonster dat genomen was aan de oppervlakte (L13). Omdat er op deze locaties van meerdere metalen een verhoogde concentratie is aangetroffen is het aannemelijk dat op deze locaties metalen vrijkomen, mogelijk van munitieartikelen.

In Tabel 12 zijn ter referentie, voor zover gerapporteerd, de jaargemiddelde concentraties uit de “Indicatoren voor de goede ecologische kwaliteit oppervlaktewaterlichamen” uit de Kaderrichtlijn water [25] en de “Europese milieukwaliteitseisen voor water voor prioritaire stoffen en bepaalde andere verontreinigende stoffen” uit het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water [26] opgenomen. Daarnaast zijn de door de Oslo-Paris conventie (OSPAR) voor de Noordzee vastgestelde achtergrondconcentraties opgenomen [27].

De gemeten concentraties zijn op ijzer na voor alle geanalyseerde metalen hoger dan de door OSPAR gerapporteerde achtergrondconcentraties. Voor Ni, Pb, Co en Cd was de concentratie tot een factor 20 hoger, voor Cu en Zn werden op enkele locaties concentraties gemeten die tot een factor 168 hoger waren dan de OSPAR achtergrondconcentratie. Deze concentraties zijn gevonden in watermonsters die op 20 centimeter boven de waterbodem zijn genomen, de verwachting is dat door verdunning de concentraties zullen afnemen hoger in de waterkolom en verder van de munitiestort. De concentraties zijn voor de meeste metalen ook hoger dan de in het aan de oppervlakte op locatie L13 genomen watermonster. Voor Fe en Mo was de concentratie ongeveer gelijk aan het aan de oppervlakte genomen monsters, voor

Co en Ni was de concentratie tot een factor 4 hoger, voor Cu een factor 15 hoger, voor Zn, Pb en Cd tot een factor 47 hoger en voor Sn tot een factor 81 hoger.

Tabel 12 Concentraties zware metalen aangetroffen in watermonsters. (in µg/L). Ter referentie zijn de jaargemiddelde concentraties kust- en overgangswateren uit de Indicatoren voor de goede ecologische kwaliteit oppervlaktewaterlichamen (†) [25] en uit de Europese milieukwaliteitseisen voor water voor prioritaire stoffen en bepaalde andere verontreinigende stoffen (‡) [26] toegevoegd (voor zo ver gerapporteerd), evenals de achtergrondconcentraties voor de Noordzee vastgesteld door de OSPAR conventie (OSPAR) [27]. Toegevoegd zijn tevens de in 1999 en 2001 gemeten range van concentraties [1] [4] en de in 2014 door Rijkswaterstaat op één meter boven de waterbodem gemeten concentraties in gefilterde (RWS filt.) en niet-gefilterde monsters (RWS tot.) [7]. n.a geeft aan dat de betreffende stof niet geanalyseerd is. * geeft aan dat er voor de betreffende stof geen concentraties gerapporteerd zijn.

	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Sn	Pb	Co	Cd
L1	0,37	0,9	4,1	7,4	10,1	0,81	0,09	0,04	0,04
L2	0,43	1,4	4,4	19,2	9,6	0,08	0,10	0,06	0,05
L3	0,42	1,1	4,3	13,3	9,5	0,04	0,04	0,04	0,05
L4	0,39	2,4	11,9	74,7	10,0	0,03	0,05	0,05	0,38
L6	0,37	1,2	5,0	23,1	9,6	0,02	0,04	0,03	0,05
L7	0,37	1,2	3,5	19,5	9,6	0,02	0,03	0,03	0,03
L10	0,40	2,5	13,2	34,6	9,9	0,04	0,05	0,06	0,09
L11	0,41	1,5	11,3	75,5	9,3	0,02	0,38	0,05	0,04
L12	0,38	1,0	2,8	22,6	9,3	0,01	0,02	0,03	0,05
L13	0,41	0,6	0,9	1,6	9,1	0,01	0,01	0,04	0,01
L14	0,34	1,5	7,6	49,6	9,1	0,02	0,36	0,03	0,06
L15	0,36	0,9	3,1	11,7	9,2	0,01	0,02	0,03	0,02
†	*	*	1,1	3	*	*	*	*	*
‡	*	20	*	*	*	*	7,2	*	0,2
OSPAR	0,2-0,6	0,18-0,25	0,05-0,36	0,17-0,45	*	*	0,01-0,02	0,006-0,024	0,008-0,025
1999	n.a.	0,6 – 8,3	0,3 – 21,4	2,0 – 26,6	6,7 – 9,4	0,0 – 2,0	0,1 – 0,8	0,0 – 0,1	0,1
2001	n.a.	0,3 - 0,8	0,7 - 5,1	6,4 - 48	5,1 - 8,5	0,1 - 1,0	1,4 - 4,0	0,4 - 0,6	0,0 - 0,1
RWS filt.	< 1 - 2		< 1 – 2,5	< 0,5 – 2,0			< 0,05		
RWS tot.	117 - 638		< 1 – 2,5	2,4 - 6,8			0,2 – 1,0		

De concentraties nikkel, lood en cadmium liggen op één locatie na onder de Europese milieukwaliteitseisen voor water. Voor koper en zink liggen de gemeten concentraties lokaal tot een factor 5 (Cu) tot 10 (Zn) boven de Indicatoren voor de goede ecologische kwaliteit oppervlaktewaterlichamen, voor molybdeen, tin en kobalt liggen deze concentraties onder deze indicatoren.

In de rapportage naar aanleiding van het door Rijkswaterstaat in 2014 uitgevoerde onderzoek worden de ijzer-, koper-, zink- en loodconcentraties gerapporteerd in gefiltreerde en niet-gefiltreerde watermonsters [7]. De in dat onderzoek geanalyseerde watermonsters zijn tweemaandelijks genomen op drie hoogtes in de waterkolom, te weten één meter boven de waterbodem, halverwege de waterkolom

en op één meter onder het wateroppervlak. Omdat in het huidige onderzoek de watermonsters gefiltreerd zijn voor analyse is de beste vergelijking mogelijk met de resultaten voor de gefiltreerde monsters uit het Rijkswaterstaat-onderzoek. Voor koper, zink en lood werden in het Rijkswaterstaat-onderzoek lagere concentraties gemeten dan in het huidige onderzoek waarbij de watermonsters zijn genomen op 20 centimeter boven de waterbodem, zie Tabel 12. Wanneer verschillen door de analysemethoden worden genegeerd is dit een aanwijzing dat reeds op een hoogte van één meter boven de waterbodem verdunning heeft plaatsgevonden en de metaalconcentraties daardoor verlaagd zijn.

5.4.3 Resultaten waterbodemmonsters

In Tabel 13 zijn de concentraties ijzer (Fe), chroom (Cr), nikkel (Ni), koper (Cu), zink (Zn), molybdeen (Mo), tin (Sn), lood (Pb), kobalt (Co) en cadmium (Cd) in de waterbodemmonsters weergegeven.

Tabel 13: Concentraties zware metalen aangetroffen in waterbodemmonsters in $\mu\text{g/g}$ droog monster. Toegevoegd zijn ter referentie de achtergrondconcentraties in sediment vastgesteld door de OSPAR conventie (OSPAR) [27] en de achtergrondwaarden (A) en maximale waarden (Max) voor toepassen van grond en baggerspecie in oppervlaktewater en voor de bodem of oever van een oppervlaktewaterlichaam waarop grond of baggerspecie wordt toegepast (waarden voor een standaardbodem, in mg/kg droge stof) uit de Regeling bodemkwaliteit [28]. Toegevoegd zijn tevens de in 1999 en 2001 gemeten range van concentraties [1] [4]. Concentraties met een <-teken geven aan dat de concentraties beneden de destijds behaalde detectielimiet waren. n.a geeft aan dat de betreffende stof niet geanalyseerd is. * geeft aan dat er voor de betreffende stof geen concentraties gerapporteerd zijn.

	Fe	Cr	Ni	Cu	Zn	Mo	Sn	Pb	Co	Cd
L1	$9,1 \cdot 10^3$	27	6,8	4,9	33	1,1	1,4	12,5	3,2	0,17
L2	$5,6 \cdot 10^3$	20	4,5	3,2	23	0,7	0,9	8,7	2,2	0,12
L3	$7,7 \cdot 10^3$	28	6,1	4,3	30	0,6	1,2	10,6	2,8	0,12
L4	$10,0 \cdot 10^3$	20	5,0	5,2	26	0,5	1,3	9,3	2,5	0,07
L6	$16,0 \cdot 10^3$	13	4,1	7,3	82	0,6	1,8	10,9	3,2	0,03
L7	$9,9 \cdot 10^3$	12	3,9	3,7	215	0,5	0,9	7,1	2,3	0,05
L10	$7,9 \cdot 10^3$	22	5,0	71,6	33	0,4	1,9	12,2	2,5	0,11
L11	$9,7 \cdot 10^3$	25	6,6	9,5	40	0,5	3,7	15,6	3,1	0,25
L12	$20,6 \cdot 10^3$	19	4,7	5,0	33	1,4	1,3	12,7	2,3	0,11
L14	$5,3 \cdot 10^3$	9	2,5	19,9	25	0,2	1,6	14,6	1,7	0,03
L15	$6,0 \cdot 10^3$	16	4,1	18,9	51	0,3	0,8	10,7	2,1	0,06
A	*	55	35	40	140	1,5	6,5	50	15	0,6
Max	*	120	45	60	365	*	*	110	*	4
OSPAR	0,6 - 6,3	81	36	27	122	*	*	38	7-23	0,31
1999	$0,7 \cdot 10^3 - 1,07 \cdot 10^3$	n.a.	< 10	n.a.	< 10 - 37	n.a.	n.a.	< 10 - 29	< 10	n.a.
2001	$2,8 \cdot 10^3 - 21 \cdot 10^3$	< 50	< 25	< 25	< 25 - 225	< 25	< 25	< 25	n.a.	n.a.

De concentraties van de geanalyseerde metalen zijn soortgelijk voor de meeste geanalyseerde waterbodemmonsters. In de op de locaties L6 en L7 genomen monsters waren de zinkconcentraties tot een factor 10 hoger dan in de monsters die op de overige locaties genomen zijn. Hetzelfde geldt voor de koperconcentraties in

de monsters die genomen zijn op de locaties L10, L14 en L15. Er is geen duidelijk verband gevonden tussen de condities op deze locatie en de verhoging van deze concentraties. Wel werden in het op locatie L6 genomen waterbodemmonster ook verhoogde concentraties 2,4,6-TNT en zijn vervalproducten aangetroffen, zie ook paragraaf 5.2.3. Dit kan er op duiden dat op deze locatie munitie aanwezig is waaruit munitiegerelateerde componenten vrijkomen.

Het blijkt niet eenvoudig recente wet- en regelgeving of richtlijnen te vinden voor de metaalconcentraties in met name de waterbodem. Ter referentie zijn daarom in Tabel 13 de normwaarden voor toepassen van grond en baggerspecie in oppervlaktewater en voor de bodem of oever van een oppervlaktewaterlichaam waarop grond of baggerspecie wordt toegepast (waarden voor een standaardbodem, in mg/kg droge stof) uit de Regeling bodemkwaliteit opgenomen [28]. Daarnaast zijn de door de Oslo-Paris conventie (OSPAR) voor de Noordzee vastgestelde achtergrondconcentraties opgenomen [27]. Afgezien van de hierboven genoemde lokale verhogingen van de concentraties zijn de gemeten concentraties alleen voor ijzer hoger dan de in deze bronnen genoemde achtergrondconcentraties.

In de in 1999 en 2001 door TNO uitgevoerde meetcampagne lagen de detectielimieten hoger dan tijdens de in 2020 uitgevoerde meetcampagne. Afgezien van de hierboven genoemde lokale maxima in de zink- en koperconcentraties lagen de in 2020 gemeten concentraties onder de in 1999 en 2001 behaalde detectielimieten of maximaal gemeten concentraties. In het genoemde Rijkswaterstaat-onderzoek [7] zijn geen waterbodemmonsters geanalyseerd.

6 Alternatieve monitoringsmethoden

De primaire doelen van de uitgevoerde meetcampagne waren het bestuderen van de staat van gestorte munitieartikelen en het bepalen van de concentraties munitiegerelateerde componenten in het water en in de waterbodem. Hiervoor zijn tijdens deze meetcampagne munitieartikelen geborgen en water- en waterbodemmonsters genomen door duikers. Alternatieve methoden voor het monitoren van de munitie, voor het bepalen van de wanddikteafname, en voor het bepalen van deze concentraties in water en waterbodem worden in dit hoofdstuk beschreven.

6.1 Bepaling locaties munitieartikelen

Het door duikers laten opsporen en bergen van munitieartikelen uit de Oosterschelde is een kostbare operatie die niet zonder veiligheidsrisico's is. Dit laatste wordt versterkt door het zicht en de stroming ter plaatse en de bedekking en staat van de munitieartikelen. Nu bekend is geworden dat de munitie voor een deel zo ver aangetast is, dat een open verbinding ontstaan is tussen het water en de energetische inhoud, is de toegevoegde waarde van het bergen van munitieartikelen tijdens vervolgonderzoek beperkt.

Meer toegevoegde waarde heeft het beter in kaart brengen en monitoren van de locaties van de munitieartikelen. Onderzoek naar detectie en identificatie wordt onder andere gedaan binnen het door de Europese Unie gefinancierde Boost Applied munition detection through Smart data in Tegration and AI workflows (BASTA) project [29].

In de hier gerapporteerde meetcampagne werd steekproefsgewijs op een aantal locaties gedoken. Ook in 1999 is slechts in een deel van het oppervlak van het munitiestortgebied de munitie in kaart gebracht, te weten langs een aantal raailijnen. Wanneer beter bekend is op welke locaties grote hoeveelheden munitie aanwezig zijn, kan monitoring van water en waterbodem gericht plaatsvinden. Het verdient daarom de aanbeveling om te onderzoeken of inmiddels technieken beschikbaar zijn waarmee op efficiënte wijze de aanwezigheid van munitieartikelen in het gehele munitiestortgebied in kaart gebracht kan worden. Te denken valt hierbij aan met sonar werkende onderwaterrobots, zoals de bij de Koninklijke Marine beschikbare Remus-systemen [30]. Hiermee kunnen objecten op of vlak onder de waterbodem zeer nauwkeurig in kaart worden gebracht. Wanneer deze metingen periodiek worden verricht kan ook een beeld worden verkregen of en waar munitie in de waterbodem verdwijnt of juist vrij komt te liggen.

6.2 Niet-destructieve analyse munitieartikelen

Voor een eventuele volgende meetcampagne zou het interessant zijn om de bewerkelijke methode voor de bepaling van wanddikteafname met waterstraalsnijden en optische microscopie te vervangen door een non-destructieve meetmethode. Hiertoe is tijdens het huidige project een inventarisatie gemaakt van mogelijke niet-destructieve technieken. Een van de doelen van dit deelonderzoek was om te bepalen of met voldoende nauwkeurigheid de wanddikte-afname non-destructief bepaald kan worden.

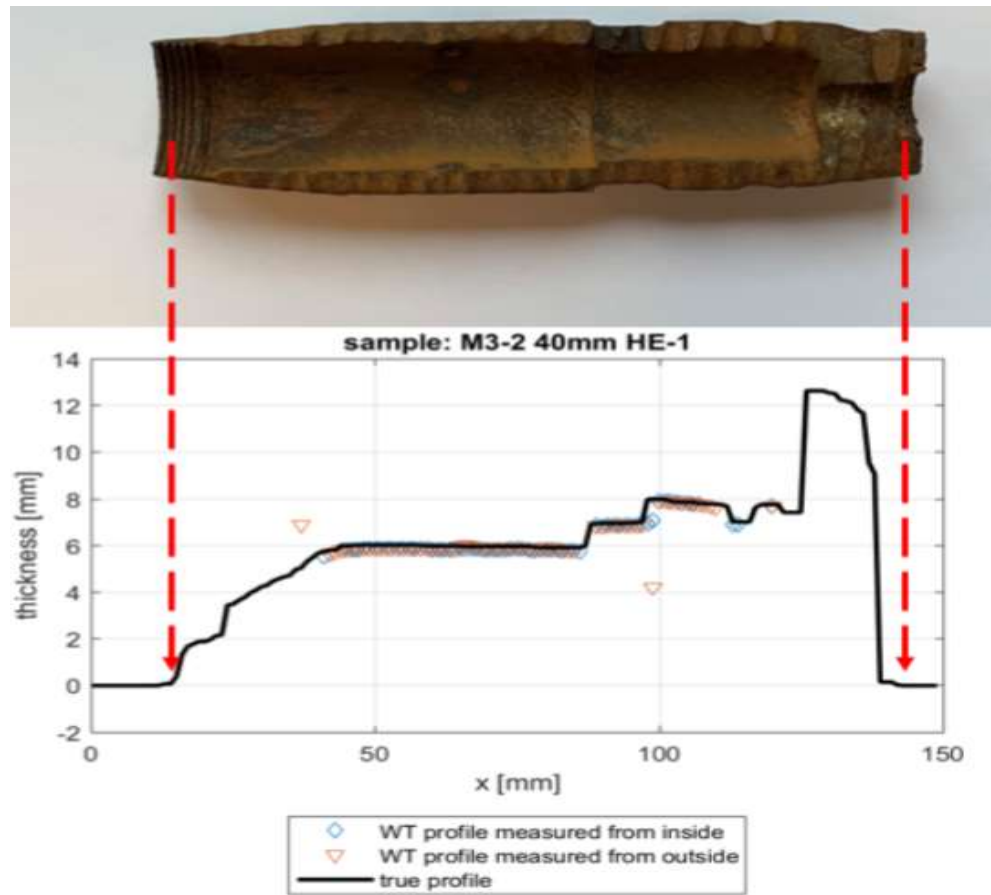
De inventarisatie van niet-destructieve analysetechnieken die toegepast zouden kunnen worden op intacte munitieartikelen leverde de volgende mogelijkheden op: Röntgen, ultrasoon en op inductie gebaseerde technieken.

- Voor Röntgenanalyse dient bij voorkeur het gehele munitieartikel in één keer geanalyseerd te worden. Er zijn mobiele units beschikbaar, waardoor deze techniek waarschijnlijk wel geschikt is om wanddiktes te bepalen van een nog intact munitieartikel [14]. Nadeel van deze methode is dat het gehele, nog intacte munitieartikel, gemanipuleerd moet worden door medewerkers van een extern in te huren bedrijf om deze Röntgenbeelden te maken. Vanuit veiligheidsoogpunt is hiervan afgezien, maar dat neemt niet weg dat deze techniek na het opstellen van een risicoanalyse en het treffen van de juiste risico-mitigerende maatregelen, wel een alternatieve, niet-destructieve methode kan zijn.
- Ultrasonische meettechnieken worden met name toegepast voor de inspectie van bijvoorbeeld pijpleidingen of andere constructies. Het meetprincipe is gebaseerd op het meten van de tijd die nodig is voor een geluidsgolf om door een bepaald materiaal te bewegen. Hierbij is een volledig schoon oppervlak vereist om goede metingen te kunnen doen, hetgeen betekent dat eventuele aangroei eerst verwijderd dient te worden.
- Eddy-current testing maakt gebruik van inductie en is alleen toepasbaar voor elektrische geleidende oppervlakken. Aangezien het omhulselmateriaal doorgaans (sterk) gecorrodeerd is (vorming van metaaloxides), leek deze techniek minder geschikt.

Voor het huidige onderzoek is besloten om een aantal inleidende testen te doen om de toepasbaarheid van een ultrasonische meettechniek te kunnen beoordelen om de dikte van een omhulsel te meten [15].

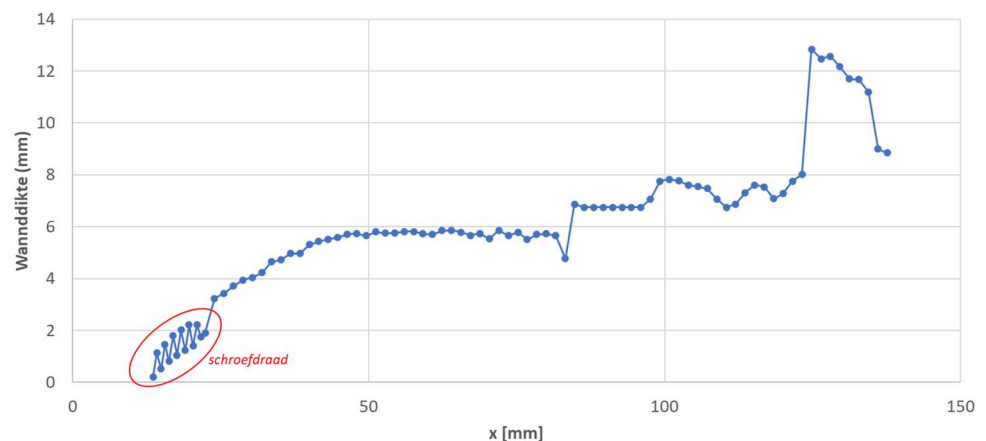
De inleidende testen zijn uitgevoerd aan een aantal doorgezaagde omhulsels: een 40 mm HE-brisantgranaat (M3-2), een M28A2 HEAT raket (M2) en een kogelpunt. Voor de metingen is een 10 MHz ultrasonische transducer gebruikt met een gefocusseerde bundel.

Ter illustratie is in Figuur 73 een profielmeting te zien van één van de helften van het omhulsel van de 40 mm HE-brisantgranaat (M3-2). De meting is zowel in transmissie als in puls-echo uitgevoerd, steeds met een interval van 1 mm in de lengterichting. Hierbij is het omhulsel ondergedompeld in water om een goede koppeling te krijgen van de geluidsgolven in het materiaal van het omhulsel. De meting in transmissie is als "true profile" aangemerkt omdat deze meting minder gevoelig is voor niet-loodrechte inval van de geluidsgolven; loodrechte inval van de geluidsgolven is wel kritisch voor de puls-echo metingen. De transmissie en puls-echo metingen liggen binnen 0,2 mm van elkaar op de stukken waar de pulse-echo loodrecht op de omhulselwand staat. Bij de inleidende testen was de meetfout minder dan 0,5 mm.



Figuur 73 Eén van de helften van het doorgezaagde omhulsel van de 40mm HE-brisantgranaat (M3-2, bovenste foto); dikteprofielmeting gemeten in de lengterichting van het omhulsel (onder).

De ultrasoon-metingen zijn vergeleken met een handmatige diktemeting. Hiertoe is het omhulsel nogmaals doorgezaagd over dezelfde lijn waarlangs het profiel met de ultrasone techniek is opgemeten. Daarna is de dikte opgemeten in de lengterichting. De metingen laten een zeer goede overeenkomst zien, zie Figuur 74.



Figuur 74 Handmatig opgemeten wanddikteprofiel van de 40mm HE-brisantgranaat (M3-2) langs dezelfde lijn als waarlangs de ultrasone meting is gedaan.

Ultrasoon-metingen lijken dus een geschikte methode voor het ter plaatse, non-destructief meten van de wanddikte van munitieartikelen. Echter, alvorens deze techniek in de praktijk kan worden toegepast, zal eerst een meer uitgebreide validatie gedaan moeten worden. Daarbij zijn de volgende aandachtspunten van belang:

- Vaststellen van eisen die aan het ultrasoon meetsysteem gesteld worden, met name gerelateerd aan het te meten diktebereik en het oppervlakprofiel;
- Voor een intact munitieartikel komt waarschijnlijk alleen een pulse-echo meting in aanmerking; daarbij is het van belang dat de transducer loodrecht op de te meten wand staat; dit zou met een relatief simpele opstelling te realiseren moeten zijn. Verder is het essentieel dat eventuele losse corrosieproducten eerst worden verwijderd, bijvoorbeeld met een borstel of hogedrukreiniger.
- Het effect van de aanwezigheid van een explosieve lading op de wanddiktemeting moet onderzocht worden. De verwachting is dat dit geen nadelige invloed op de meting zal hebben, aangezien er een groot verschil is in akoestische eigenschappen van de lading ten opzichte van het metalen omhulsel.
- De nauwkeurigheid die te halen is hangt af van het oppervlak en de nauwkeurigheid waarmee de geluidsnelheid in het omhulselmateriaal bekend is. Bij de inleidende testen was de meetfout beter dan 0,5 mm. Voor het monitoren van het corrosieproces van gestorte munitieartikelen lijkt dit vooralsnog een acceptabele meetfout.
- Inventariseren welk typen omhulselmaterialen er gebruikt zijn in geval van de gestorte munitie; dat kan per munitiesoort verschillen. Als de samenstelling van het omhulselmateriaal niet bekend is, kan een geschatte geluidsnelheid gebruikt worden. Dit zal leiden tot een grotere onnauwkeurigheid in de gemeten diktes.
- De ultrasoon meettechniek kan, na aanpassingen, geschikt gemaakt worden als mobiele opstelling, waardoor deze direct inzetbaar is op het schip waar vanaf de duikers naar beneden gaan om gestorte munitieartikelen omhoog te halen. De profielmetingen zouden dus vrijwel direct nadat een gestort munitieartikel gelicht is uitgevoerd kunnen worden. Het munitieartikel dient in een waterbad ondergedompeld te worden om de ultrasoonmeting te kunnen uitvoeren. Een adequate training van personeel in het gebruik van de meetapparatuur is vereist.

6.3 Water- en waterbodemmonstername vanaf de oppervlakte

Tijdens de hier gerapporteerde meetcampagne is gebruik gemaakt van monstername door duikers. Dit is een tijd- en kostenintensieve methode omdat er maar een beperkt gedeelte van de dag gedoken kan worden in verband met getijden en de daardoor veroorzaakte stroming. Het voordeel van deze methode is dat de locatie van monstername gekozen kan worden ten opzichte van door de duiker waargenomen artikelen. Hierdoor kunnen verwachte lokale worst-case scenario's worden onderzocht.

In de door TNO uitgevoerde meetcampagne in 2001 werden de water- en waterbodemmonsters genomen vanaf een vaartuig zonder tussenkomst van duikers [4]. Dit leverde een aanzienlijk kleinere afhankelijkheid van het weer en getijden op. Verder heeft Rijkswaterstaat ruime ervaring met het bemonsteren vanaf meetschepen, waarbij een meetvis vanaf een exacte afstand vanaf de bodem water oppompt, waarna aan boord een monster wordt veiliggesteld. In verband met de stroming en de daarmee samenhangende verdunning is het bij het nemen van watermonsters wel belangrijk dat deze voldoende dicht bij de waterbodem genomen

worden. Zowel de methode met duikers als de monsternamen vanaf een vaartuig leveren een momentopname op van de concentraties munitiegerelateerde stoffen aanwezig in het water vlak boven en in het sediment op de stortlocatie.

6.4 Passieve cumulerende monsternamen

Om een meer realistisch beeld te krijgen van de gemiddelde concentraties, zou het beter zijn om de munitiegerelateerde stoffen over een langere periode te monitoren om zo tot tijdsgewogen gemiddelde concentraties te komen. Studies in de VS [31] [32] en in de EU [33] hebben laten zien dat deze monitoring kan worden uitgevoerd met behulp van passieve samplers. Dit zijn houders met daarin een speciaal substraat (bv. membraan of siliconenrubber) waaraan in het water aanwezige verontreinigingen adsorberen. Voorbeelden van passieve samplers zijn *polar organic chemical integrative samplers* (POCIS) [31] [32] [34], siliconenrubber samplers [34], Chemcatcher® [35] of Speedisk samplers. Er moeten verschillende typen membranen of siliconenrubbers gebruikt worden, afhankelijk van de aard van de te adsorberen stoffen, bv. (a)polaire organische stoffen of metaalionen.

Deze passieve samplers worden in het te onderzoeken watergebied gehangen/verankerd en meestal na enkele weken weer omhoog gehaald, waarna de aan het membraan of siliconenrubber geadsorbeerde stoffen geanalyseerd worden. In het geval van siliconenrubber samplers komen de te adsorberen stoffen uiteindelijk in evenwicht met het omgevende water. Afhankelijk van de stof kan dit één dag tot vele maanden duren. Voor apolaire stoffen duurt het over het algemeen lang voordat evenwicht is bereikt. Deze periode wordt meestal korter naarmate de stof meer polair wordt. Na het bereiken van evenwicht staat de sampler de stoffen ook weer af.

Speedisks zijn samplers waaraan stoffen zo vast in of op de sampler zitten dat ze niet meer worden afgegeven aan het water. Gedurende de gehele periode vindt opname plaats, waardoor over de gehele periode een gemiddelde concentratie wordt gemeten. Na analyse worden de substraten geregenereerd waardoor deze vaak opnieuw gebruikt kunnen worden. Deze manier van bemonsteren heeft een aantal voordelen: de samplers kunnen gedurende langere tijd in het water worden geplaatst en geven een tijdsgewogen gehalte, ze kunnen ingezet worden bij relatief lage concentraties, ze zijn eenvoudig te plaatsen (bv. in een kooi) en op een vast punt in het water worden verankerd, en de kosten zijn relatief laag.

Er zijn soortgelijke passieve sampling technieken beschikbaar om concentraties van verontreinigingen aanwezig in sediment te monitoren [36]. Dit laatste kan met name voor de munitiestort in de Oosterschelde interessant zijn, aangezien ca. 99% van de gestorte munitie bedekt is door sediment. Eventueel vrijkomende munitiegerelateerde deeltjes en opgeloste stoffen zullen dan met name eerst in het sediment terecht komen en via diffusie en transport door het sediment pas in het watermilieu vrijkomen. De verwachting is daarom dat eventuele accumulatie van vrijgekomen munitiegerelateerde stoffen met name in het sediment zal plaatsvinden. De sterke stroming in de Oosterschelde zorgt voor een zodanige verdunning, dat de concentraties van munitiegerelateerde stoffen zeer snel omlaag gaan zodra deze stoffen in het watermilieu terecht komen.

Het gebruik van samplers op basis van siliconenrubbers waarbij er een evenwicht ontstaat tussen de verontreinigingen in het water en die op het rubber adsorberen

levert uiteindelijk een zelfde momentopname op als het nemen van een watermonster. Met de Speedisk komen stoffen zo vast in of op de sampler te zitten dat ze niet meer worden afgegeven aan het water. Op die manier kunnen de geaccumuleerde stoffen na een bepaalde blootstellingsperiode tot veel lagere concentratieniveaus teruggerekend worden. Het nadeel van het gebruik van passieve samplers is dat er, in tegenstelling tot de monsternamen vanaf een vaartuig, wel duikers nodig zijn om de passieve samplers na een bepaalde meettijd weer naar de oppervlakte te halen (en tegelijkertijd een nieuwe sampler te plaatsen), waarna de op de membranen of siliconenrubbers geadsorbeerde stoffen in een laboratorium geanalyseerd kunnen worden.

7 Conclusies en aanbevelingen

Tijdens de meetcampagne van 2020 zijn er verschillende munitieartikelen geborgen waaronder antitankmijnen, antitankkraketten, 40 mm brisantgranaten, mortiergranaten, rookgranaten en rookpotten. Bij het merendeel van de geborgen artikelen was het omhulsel dusdanig aangetast dat een lekpad aanwezig was waardoor de energetische inhoud in contact stond met het zeewater. De energetische inhoud van de onderzochte munitie, bestaande uit explosieven en voortdrijvende lading, was nog grotendeels intact. De laag slib, de slechts deels permeabele roestlaag en de lage oplosbaarheid van de energetische inhoud zijn hierin factoren die het uitspoelen vertragen. Deze factoren bemoeilijken ook het doen van voorspellingen over de snelheid van vrijkomen.

De op basis van de waarnemingen geschatte wanddikteafname als gevolg van uniforme corrosie onder invloed van zeewater is 0,01 tot 0,03 mm/jaar. Dit is in lijn met de in 2001 gerapporteerde wanddikteafname van ongeveer 0,02 mm/jaar. Galvanische corrosie is echter een sneller proces en heeft in de gevonden artikelen geregeld geleid tot het weg corroderen van de ontstekers en van de omhulsels ter plaatse van de geleideband. Op basis van de wanddikteafname door corrosie is eerder berekend dat het 250 tot 500 jaar duurt voor de volledige wanden van dikwandige munitieartikelen zijn opgelost. Bij dunwandige artikelen en op plaatsen waar galvanische corrosie optreedt is minder tijd nodig voordat de energetische inhoud aan het water blootgesteld wordt. De meeste geanalyseerde munitieartikelen werden aangetroffen op of vlak onder de waterbodem en in een verpakking. De waargenomen aantasting en wanddikteafname van de munitie is dan ook gebaseerd op analyse van deze artikelen. Het overgrote deel van de gestorte munitie is echter bedekt door een laag sediment. Omdat bedekking door sediment naar verwachting invloed heeft op de snelheid van aantasting, bijvoorbeeld door minder schurende werking door langsstromend water of door een lagere beschikbaarheid van zuurstof is het onmogelijk om op basis van het huidige onderzoek uitspraken te doen over de aantasting van de volledige hoeveelheid gestorte munitie. Uit bovenstaande wordt wel duidelijk dat de volledige hoeveelheid munitiegerelateerde stoffen uit omhulsels en van de energetische inhoud over een lange periode verspreid vrijkomt, hetgeen een gunstig effect heeft op de concentraties van deze stoffen.

Er zijn verschillende artikelen met witte fosfor gevonden, waaronder een 3" mortier granaat, een 4.2" mortiergranaat en (mogelijk, witte fosfor niet vastgesteld) verschillende rookpotten. Deze artikelen konden niet gedemonteerd worden omdat hierdoor het witte fosfor aan de lucht zou worden blootgesteld en zou ontbranden. In geen van de gevallen waren deze granaten in dusdanig slechte staat dat witte fosfor kon weglekken.

Op een aantal munitieartikelen zijn ontstekers aangetroffen. Er kan niet worden uitgesloten dat deze ontstekers nog kunnen functioneren, echter de kans op initiatie is nihil bij afwezigheid van externe druk op de ontstekers.

In het munitiestortgebied werden watermonsters genomen op ongeveer 20 centimeter boven de waterbodem. De concentraties explosieven en hun vervalproducten waren op enkele plaatsen hoger dan op andere plaatsen en dan in de referentiemonsters. Voor TNT werden lokaal concentraties tot 57 ng/L water

gemeten. Voor de maximaal aanvaardbare concentraties explosieven en hun vervalproducten zijn geen normen of richtlijnen die direct van toepassing zijn. De hoogste in het water aangetroffen concentraties liggen echter een factor 20 tot 2000 lager dan internationale richtlijnen voor drinkwater en een factor 10 lager dan het MTR voor grondwater.

In de waterbodemmonsters waren de concentraties van deze stoffen op de meeste locaties onder de detectielimiet. Op enkele plaatsen werden TNT concentraties tot 7 ng/g waterbodem gedetecteerd. De hoogste in de waterbodemmonsters gemeten concentraties liggen meer dan een factor 1000 lager dan internationale grenswaarden en de hoogste voor TNT gemeten waarde lag een factor 100 lager dan het MTR voor bodem. Voor 2,4-DNT werd op één bemonsterde locatie het MTR met een factor 6 overschreden. In de geanalyseerde waterbodemmonsters werd geen witte fosfor aangetroffen.

In de watermonsters werden op enkele locaties metaalconcentraties aangetroffen die hoger waren dan in de overige monsters en dan in de referentiemonsters. Voor koper en zink lagen de gemeten concentraties lokaal een factor 5 tot 10 boven de indicatoren voor de goede ecologische kwaliteit oppervlaktewaterlichamen. Hierbij dient te worden opgemerkt dat de watermonsters op 20 centimeter boven de waterbodem genomen zijn en dat de concentraties hoger in de waterkolom lager zullen zijn door verdunning. Dit wordt bevestigd door het in 2014 door Rijkswaterstaat uitgevoerde onderzoek waarbij hoger in de waterkolom lagere concentraties metalen werden aangetroffen dan tijdens het huidige onderzoek.

De concentraties metalen die gemeten werden in de waterbodemmonsters waren lager dan de gerapporteerde achtergrondconcentraties. Alleen voor ijzer waren de concentraties hoger en op enkele locaties werden ook voor koper en zink concentraties tot een factor 10 boven de achtergrondconcentraties gevonden. Al met al zijn er geen redenen om aan te nemen dat er hogere concentraties munitiegerelateerde componenten in het water en de waterbodem aanwezig zijn dan tijdens de onderzoeken in 1999 tot 2003.

Ondanks de verregaande aantasting van de munitieartikelen werden alleen lokaal verhoogde concentraties munitiegerelateerde componenten aangetroffen. Het langzaam vrijkomen van deze stoffen kan worden verklaard door de aanwezigheid van aangroei op de geborgen munitie, door de aanwezigheid van de restanten van de omhulsels en door de beperkte oplosbaarheid van de energetische verbindingen. Daarnaast zorgen de afbraak van de energetische inhoud in het water en de snelle verdunning door de getijdewerking er vervolgens voor dat geen ophoping van deze componenten in het water plaatsvindt.

Nu bekend is dat de munitie voor een deel zo ver aangetast is, dat een open verbinding bestaat tussen het water en de energetische inhoud, is de toegevoegde waarde van het bergen van munitieartikelen tijdens vervolgonderzoek beperkt. Meer toegevoegde waarde heeft het om te onderzoeken of de locaties van de munitieartikelen in de Oosterschelde beter in kaart gebracht kunnen worden, in aanvulling op de steekproefsgewijze inventarisaties van de op de waterbodem aanwezige munitieartikelen zoals deze tot nu toe zijn uitgevoerd. Wanneer deze metingen periodiek worden verricht kan ook een beeld worden verkregen of en waar munitie in de waterbodem verdwijnt of juist vrij komt te liggen.

Meer gedetailleerde informatie over de locaties van de munitieartikelen geeft ook meer inzicht in wat de beste locaties zouden zijn om de concentraties munitiegerelateerde componenten in het water en de waterbodem te monitoren. Deze metingen blijven periodiek nodig om een beeld te krijgen of verdere en eventueel snellere aantasting van de munitieartikelen leidt tot hogere concentraties van deze stoffen. Tussen de door TNO uitgevoerde metingen in de periode 1999-2003 en de huidige meetcampagne lag een periode van ongeveer 20 jaar. In de tussenliggende periode zijn nog wel metingen aan het water uitgevoerd door Rijkswaterstaat, echter door de afwijkende methodologie zijn de resultaten daarvan niet zonder meer te vergelijken met de door TNO uitgevoerde onderzoeken. Omdat geen grote verschillen zijn waargenomen tussen resultaten van de onderzoeken in de periode 1999-2004 en het huidige onderzoek, is er geen aanleiding de monitoringsfrequentie te verhogen.

Op basis van de inleidende testen met een ultrasone techniek om aan de hand van een profielmeting de dikte van een omhulsel te bepalen, kan geconcludeerd worden dat deze techniek goed overeenkomt met de handmatige meting van de dikte. Verdere validatie van deze techniek voor deze toepassing is echter wel vereist.

8 Referenties

- [1] N.H.A. van Ham, W. Duvalois, *Onderzoek Munitiedump Oosterschelde*, TNO rapport PML 1999-A59, juni 1999
- [2] N.H.A. van Ham, W. Duvalois, V.G. Blankendaal, *Beoordeling van de milieurisico's van gestorte munitie in de Oosterschelde – Bureau studie op basis van metingen in 1999*, TNO rapport PML 2000-A68, mei 2001
- [3] N.H.A. van Ham, W. Duvalois, H.W.R. Sabel, *Onderzoek in zee gestorte munitie*, TNO rapport 2001-A6, juni 2001
- [4] N.H.A. van Ham, W. Duvalois, V.G. Blankendaal, J.A. van Dalftsen, H.P. van Dokkum, *Beoordeling van de milieurisico's van gestorte munitie in de Oosterschelde – Vervolgonderzoek op basis van metingen in 2001*, TNO rapport 2002-A9, juli 2002
- [5] N.H.A. van Ham, W. Duvalois, *Onderzoek AT 26 ontstekers*, TNO rapport PML 2003-A60, juli 2003
- [6] N.H.A. van Ham, W. Duvalois, J.A. van Dalftsen, A. Weber, *Beoordeling van milieurisico's van gestorte munitie in de Oosterschelde. – Vervolgonderzoek op basis van metingen in 2003*, TNO rapport PML 2004-A40, januari 2005
- [7] R.P.M. Berbee, R. de Boer, *Munitiestort Oosterschelde – metingen waterkwaliteit 2014*, Rijkswaterstaat, april 2015
- [8] J.W.M. Wijsman, M.J.J. Kotterman, C.J.A.F. Kwadijk, *Energetische stoffen en zware metalen in schelpdiervlees bij munitiestort Gat van Zierikzee*, IMARES Wageningen UR, Rapport C040/15, maart 2015
- [9] W. Duvalois, A. den Otter, *Ammunition dump Oosterschelde - Release of substances*, Appendix A of TNO Memorandum 19EM0733, 13 november 2019
- [10] R. Jentink, *Kaarten munitiestort Zierikzee*, Rijkswaterstaat, augustus 2019
- [11] E. Kroon, *Corrosion effects on UXO fragmentation properties*, TNO rapport TNO-DV 2010 A158, augustus 2010
- [12] Plan Van Aanpak Corrosieonderzoek Oosterschelde Week 35/36 UO 2020.1883.000, EODD – Maritieme EOD Compagnie, Versie 1.3, 15 juni 2020
- [13] Archieven EODD
- [14] <https://www.applus.com/global/en/about-us/our-brands/applus-rtd> (geraadpleegd op 12 december 2020)
- [15] A.W.F. Volker, *Wall thickness measurements on dumped munition articles - overview of experimental results*, TNO interne powerpoint presentatie, november 2020
- [16] M. Aalbrecht, W. Duvalois, N.H.A. van Ham, *Risk of old detonators*, TNO-DV 2008 C135, april 2008
- [17] M. Aalbrecht, W. Duvalois, N.H.A. van Ham, *Risk of old detonators*, TNO-DV 2009 C018, februari 2009
- [18] W. Duvalois, N.H.A. van Ham, E.J. Kroon, *Risk assessment of Old German Detonators*, TNO-DV 2011 C233, oktober 2011
- [19] W. Duvalois, E.J. Kroon, N.H.A. van Ham, *Chemical analysis of WWII percussion cap primer composition and yellow bloom*, TNO-DV 2012 C036, februari 2012
- [20] E.J. Kroon, *Risicoanalyse en beheersmaatregel met betrekking tot munitie voor de kust van Zoutelande*, TNO 2019 R10016, september 2019

- [21] T. Wenzl, J. Haedrich, A. Schaechtele, P. Robouch, J. Stroka, *Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food*, Publications Office of the European Union, 2016, JRC102946, EUR 28099 EN
- [22] Practical Guide for Environmental Monitoring of Conventional Munitions in the Seas, Geomar Helmholtz Zentrum für Ozeanforschung Kiel, Version 1.1, December 2019
- [23] Technical Fact Sheet – 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) November 2017, United States Environmental Protection Agency, https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-10/documents/ffrrofactsheet_contaminants_tnt_9-15-17_508.pdf
- [24] 'J. Lijzen, J. Claessens, M. Mesman, *Beoordeling bodemverontreiniging als gevolg van verbrandingsproducten van munitie*, RIVM rapport 60735002, 2010
- [25] Regeling monitoring kaderrichtlijn water, Bijlage, Geldend van 19-11-2015 t/m heden, <https://wetten.overheid.nl/BWBR0027502/2015-11-19#Bijlage>
- [26] Besluit kwaliteitseisen en monitoring water 2009, Geldend van 01-01-2017 t/m heden, <https://wetten.overheid.nl/BWBR0027061/2017-01-01#Paragraaf2>
- [27] OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic: *Agreement on Background Concentrations for Contaminants in Seawater, Biota and Sediment* (OSPAR Agreement 2005-6)
- [28] Regeling bodemkwaliteit, Bijlage B, Geldend van 09-06-2020 t/m heden, <https://wetten.overheid.nl/BWBR0023085/2020-06-09#BijlageB>
- [29] <https://www.basta-munition.eu/>
- [30] <https://www.defensie.nl/actueel/nieuws/2018/09/12/3-nieuwe-onderwaterrobots-voor-mijnendienst>
- [31] J. Belden, P. Sims, G. Rosen, R. George and G. Lotufo, *Optimization of integrative passive sampling approaches for use in the epibenthic environment*, SERDP Project ER-2542, December 2016
- [32] G.R. Lotufo, R.D. George, J.B. Belden, C.M. Woodley, D.L. Smith and G. Rosen, *Investigation of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) flow rate dependence for munition constituents in underwater environments*, Environ. Monit. Assess. 190 (2018) 171
- [33] K. Booij, C.D. Robinson, R.M. Burgess, Ph. Mayer, C.A. Roberts, L. Ahrens, I.J. Allan, J. Brant, L. Jones, U.R. Kraus, M.M. Larsen, P. Lepom, J. Petersen, D. Profrock, P. Roose, S. Schäfer, F. Smedes, C. Tixier, K. Vorkamp and P. Whitehouse, *Passive sampling in regulatory chemical monitoring of nonpolar organic compounds in the aquatic environment*, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 3-17
- [34] R. van der Oost, M.T. Nguyen en F. de Haan, *Slim monitoren van de waterkwaliteit met passieve monsternamemethoden*, H2O: tijdschrift voor watervoorziening en afvalwaterbehandeling 45 (2012), 23-27
- [35] Chemcatcher®, <https://chemcatcher.ie/#top>
- [36] W.J.G.M. Peijnenburg, P.R. Teasdale, D. Reible, J. Mondon, W.W. Bennett and P.G.C. Campbely, *Passive sampling methods for contaminated sediments: state of the science for metals*, Integrated Environmental Assessment and Management 10 (2014) 179-196

9 Ondertekening (digitaal)

Afdelingshoofd

Auteurs