



Briefrapport 607635002/2009

J.P.A. Lijzen | J.W. Claessens | M. Mesman

Advies 'Beoordeling bodem- verontreiniging als gevolg van verbrandingsproducten van munitie'

RIVM Briefrapport 607635002/2009

Advies 'Beoordeling bodemverontreiniging als gevolg van verbrandingsproducten van munitie'

Johannes Lijzen (Projectleider), RIVM
Jacqueline Claessens, RIVM
Miranda Mesman, RIVM

Contact:
Johannes Lijzen
Laboratorium voor Ecologische Risicobeoordeling
johannes.lijzen@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van Ministerie Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening Milieubeheer, in het kader van RIVM project M/607635/08 Advies Vliehors

© RIVM 2009

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave'.

Rapport in het kort

Advies 'Beoordeling bodemverontreiniging als gevolg van verbrandingsproducten van munitie'

Voor een groot aantal stoffen die vrij komen bij het gebruik van munitie zijn ecotoxicologische risicogrenzen afgeleid. Met deze zogenaamde Maximaal Toelaatbare Risiconiveaus (MTR) en Ernstig Risiconiveaus (ER) kan beoordeeld worden of de stoffen die in de bodem / het sediment terecht komen mogelijk effecten veroorzaken op het ecosysteem .

Ten behoeve van vergunningverlening rond het oefenterrein de Vliehors was het gewenst meer inzicht te krijgen in de potentiële risico's van de stoffen die vrijkomen bij het gebruik van munitie op de onbeschermde bodem van dit terrein. Alvorens risicogrenzen af te leiden voor een groot aantal stoffen zijn potentieel bodemverontreinigende stoffen geselecteerd en is nagegaan voor welke stoffen al risicogrenzen en normen voor bodembeheer bestaan. Wanneer deze niet bestaan zijn de MTR-niveaus voor bodem en grondwater afgeleid op basis van beschikbare gegevens in databases. Er is een ordegrrootte berekening gemaakt om de kans op overschrijding in te schatten van het MTR in bodem en het MTR-niveau in grondwater, mede op basis van de kans op verspreiding naar grondwater. Voor stoffen met een kans op overschrijding, ongeveer 1 op de 3 stoffen, is ook een Interventiewaarde (ER) niveau voor bodem en/of grondwater afgeleid. De afgeleide risicogrenzen kunnen door VROM gebruikt worden om toekomstige monitoringsgegevens in het kader van de vergunningverlening te gaan toetsen. In welke mate verspreiding naar bodem en grondwater optreedt moet blijken uit toekomstige resultaten van de monitoring.

Trefwoorden / Key words:

bodem, grondwater, MTR, risicogrenzen, Vliehors, ecotoxicologische risico's, verbrandingsproducten, munitie

Inhoud

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Inleiding | 5 |
| 2 | Aanpak | 6 |
| 3 | Bodemrelevante stoffen en beschikbare normen | 7 |
| 3.1 | Bodemrelevante stoffen | 7 |
| 3.2 | Stoffen waarvoor streefwaarden en/of risicogrenzen bodem en grondwater bestaan | 11 |
| 3.3 | Afleiding ad hoc MTR eco en ad hoc IW | 11 |
| 3.4 | Achtergrondconcentraties anorganische stoffen | 13 |
| 3.4.1 | Achtergrondconcentraties van stoffen zonder S/I-waarden | 13 |
| 3.4.2 | Gebiedsspecifieke concentraties | 13 |
| 4 | Verspreidingsrisico's | 15 |
| 4.1 | Aanpak | 15 |
| 4.2 | Anorganische stoffen | 15 |
| 4.2.1 | Resultaten | 15 |
| 4.2.2 | Mobiliteit van stoffen waarvoor geen Kd-waarde bekend is | 16 |
| 4.2.3 | Stoffen met een hoge achtergrondconcentratie: | 17 |
| 4.3 | Organische stoffen | 18 |
| 5 | Vergelijk bodembelasting met MTR en streefwaarden | 19 |
| 5.1 | Aanpak | 19 |
| 5.1.1 | Bodem/sediment | 19 |
| 5.1.2 | Grondwaterbelasting | 19 |
| 5.2 | Resultaten | 20 |
| 5.2.1 | Grondwater | 20 |
| 5.2.2 | Bodem/sediment | 22 |
| 5.2.3 | Vergelijk met meest kritische stoffen volgens TNO-rapport | 24 |
| 6 | Discussie en Conclusies | 26 |
| 7 | Referenties | 29 |
| | Bijlage 1 Normen en ad hoc normen | 31 |
| | Bijlage 2 Beschikbare gegevens risicogrenzen | 35 |
| | Bijlage 3 Bepaling orde-grootte mobiele fractie bodemrelevante stoffen | 44 |

1 Inleiding

Het ministerie van VROM-Risicobeleid heeft het RIVM gevraagd advies te geven over de risico's van bodembelasting/bodemverontreiniging op een oefenterrein van defensie (Vlieland) als gevolg van verbranding van munitie in het kader van de Wet milieubeheer. Op Vlieland vinden vlieg oefeningen met F-16's plaats waarbij met boordkanonnen wordt geschoten en waar bommen worden gegooid. Dit zijn bodemverontreinigende activiteiten. In een advies van 27 juni 2008 heeft het RIVM aangegeven welke stoffen uit een door VROM aangeleverde tabel met verbrandingsproducten bodembelastend zijn en daardoor tot bodemverontreiniging kunnen leiden. Tevens is, indien beschikbaar, aangegeven wat de streef- en interventiewaarden van deze stoffen zijn.

Het Ministerie van VROM-Risicobeleid heeft 5 augustus 2008 jl. per mail aan het RIVM gevraagd om voor de bodemrelevante stoffen aanvullende gegevens te leveren in het kader van de door defensie gevraagde vergunning op grond van de Wet milieubeheer (zie vragen 1 t/m 4 hieronder). Op 10 september is door VROM verzocht de stoffenlijst waarvoor deze analyse gewenst verder uit te breiden (zie vraag 5 hieronder). Op basis van de door het RIVM voorgestelde aanpak heeft VROM opdracht verleend om deze rapportage op te stellen.

De volgende vragen zijn gesteld:

1. Kunt u voor de in tabel 2 genoemde stoffen uit het advies van het RIVM van 27 juni 2008 (RIVM, juni 2008) ook de streef- en interventiewaarden vaststellen cq. afleiden? (NB de stoffenlijst juni 2008 is aangepast op basis van vraag 5.)
2. Kunt u voor alle stoffen in tabel 2 van het advies bekijken of er sprake is of kan zijn van verspreidingsrisico's? (NB de stoffenlijst juni 2008 is aangepast op basis van vraag 5).
3. Kan er wat gezegd worden over de streef- en interventiewaarden van de stoffen zoals door jullie aangegeven in het kader van de Wet milieubeheer in relatie tot hetgeen in het TNO-rapport (TNO, 2007) wordt gesteld met betrekking tot concentraties stoffen in het kader van de WVO? Anders gezegd kan er wat gezegd worden over de onderlinge samenhang (onderzoek Wm en rapport TNO)?
4. Staan er in het TNO-rapport nog zaken die ook in het kader van de Wet milieubeheer moeten worden meegenomen (Uiteindelijk zal namelijk in de milieuvergunning een monitoringsonderzoek met een bepaalde frequentie worden voorgeschreven)?
5. Naast de stoffen in het RIVM-advies van 27 juni jl. is het verzoek ook alle stoffen te betrekken die zijn opgenomen in de Wvo aanvraag voor de Vliehors (zie tabel 3, 4 en 5 uit TNO-rapport (2007)).

2 Aanpak

Uitgangspunt van het advies van juni 2008 was een lijst met stoffen van verbrandingsproducten. In het toegestuurde rapport ten behoeve van de Wvo-vergunningaanvraag (TNO, 2007) gaat het om een veel groter aantal stoffen, niet alleen verbrandingsproducten, maar ook metalen en vul-, binder-, en energetische stoffen. Daarom is gestart met een herziening gestart van de inhoud van de notitie van juni. Voor deze herziening wordt uitgegaan van de nieuwe stoffenlijst, te weten de stoffen genoemd in tabel 3, 4 en 5 van het TNO-rapport (TNO, 2007). De tabel met de bodemrelevante stoffen en de tabel met de risicogrenzen voor deze stoffen is daarom herzien.

In deze rapportage is op bovenstaande vragen (zie hoofdstuk 1) op de volgende wijze in gegaan:

Ad 1. In dit gebied zal de grootste aandacht uitgaan naar potentiële ecologische risico's van de stoffen. De in tabel 2, 3 en 4 genoemde stoffen hebben niet allemaal deze potentie. In Tabel 1 (zie hoofdstuk 3) staan de stoffen waarvoor mogelijk een ecologisch risico kan optreden, afhankelijke van de risicogrenzen en de toekomstige concentraties. Voor deze stoffen wordt voorgesteld ad- hoc MTR waarden af te leiden wat betreft het ecologische deel, voor zover deze niet al beschikbaar zijn. De afleiding wordt gedaan door gangbare databases te raadplegen en te gebruiken binnen de methodiek voor afleiding van ad hoc MTR's voor bodem en grondwater. Voor sommige stoffen kan dit beperkt zijn. Voor de stoffen die van nature ook in het milieu voorkomen zal de range van natuurlijke concentraties (achtergrondgehalte bodem en grondwater) in Nederland worden aangegeven. Deze zijn nodig om een streefwaarde niveau aan te geven en het belang van de bodembelasting te toetsen. Ecologische interventiewaarden zijn alleen afgeleid wanneer er overschrijding van het MTR-niveau mogelijk wordt geacht.

In hoofdstuk 3 wordt aangegeven welke stoffen bodemrelevant zijn, voor welke stoffen risicogrenzen of normen beschikbaar zijn en voor welke stoffen indicatieve risicogrenzen afgeleid zijn in deze notitie.

Ad 2. Voor alle stoffen uit de geactualiseerde tabel (zie hoofdstuk 3) zal de potentie voor verspreiding (in het grondwater) worden aangegeven op basis van verdelingscoëfficiënten van de verschillende stoffen, gegevens over de bodemopbouw (bv organisch stof gehalten) en geohydrologische gegevens. Met de informatie over de bodembelasting kan dan kwalitatief worden aangegeven in hoeverre het grondwater/poriewater zal worden belast (zie hoofdstuk 4).

Ad 3. Voor de schatting van de belasting van de bodem is een worst case orde-grootte berekening gedaan om de mogelijke concentratieverandering van de toplaag van de bodem op de lange termijn (tientallen jaren) te schatten. Dit is gedaan voor de stoffen waarvoor risicogrenzen beschikbaar zijn of zijn afgeleid. De berekende concentraties zijn vergeleken met de risicogrenzen, waardoor een kwalitatief oordeel kan worden gegeven over het belang van de depositie voor de bodemkwaliteit. Daarnaast is de in het TNO-rapport berekende concentratieverandering in het sediment ('PEC') vergeleken met de beschikbare risicogrenzen, streefwaarden, (ad hoc) ecologische interventiewaarden en ad hoc MTR-waarden.

Ad 4.

Op vraag 4 wordt in deze notitie niet ingegaan .

Ad 5.

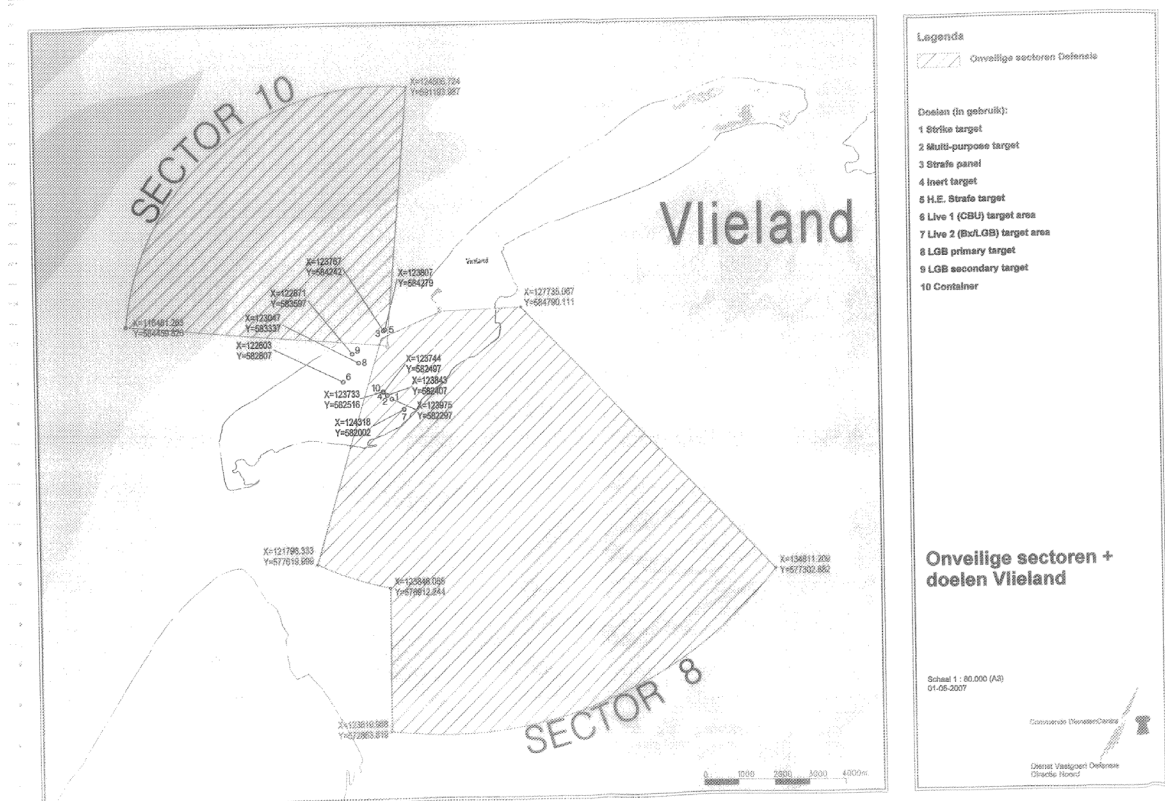
Ten eerste is voor stoffen in tabel 3 en 4 (net als voor de stoffen in tabel 5) van het TNO-rapport, nagegaan of de stoffen bodemrelevant zijn en of streefwaarden of risicogrenzen beschikbaar zijn. Ten tweede zijn de vragen 1 t/m 3 ook voor deze stoffen doorlopen.

3 Bodemrelevante stoffen en beschikbare normen

3.1 Bodemrelevante stoffen

In deze paragraaf is een selectie gemaakt van de stoffen die in potentie ecologische effecten kunnen geven. Of ze relevant zijn hangt uiteindelijk af van de hoeveelheid van de stof in het milieu (compartiment) en de toxiciteit. De afweging tussen die beide wordt in hoofdstuk 4 gemaakt. Hier wordt een eerste schifting gemaakt.

Zouten en zuren (bijv. zoutzuur) kunnen leiden tot (ecologische) effecten in de bodem en kunnen daarom worden beschouwd als bodemverontreinigende stoffen. Voor chloride is onlangs een risicogrens afgeleid, maar deze geldt alleen voor niet saline beïnvloede wateren (en bodems). In dit zoutwater gebied gaat dat dus niet op. Voor de opgenomen, van nature veel voorkomende, zouten zijn geen toetsingsnormen. Zij worden ondanks dat ze een effect op het milieu kunnen hebben, niet behandeld als bodemverontreinigende stoffen (bijvoorbeeld kaliumcarbonaat, ijzerchloride, kaliumchloride). Bovendien heeft Vlieland een zout milieu waar de opgebrachte zouten waarschijnlijk geen/weinig effect zullen hebben. Figuur 1 geeft een overzicht van het gebied



Figuur 1 Overzicht van situatie op Vlieland met sectoren en doelengebieden

Voor zuur is geen toetsnorm, maar de verwachting is dat de beïnvloeding in dit gebied niet bodemrelevant is. Waterstoffluoride en rode fosfor hebben uitsluitend een pH effect op de bodem en het grondwater en worden, gezien de saline beïnvloeding (hoge pH), niet meegenomen als potentieel bodemverontreinigende stoffen. Fluoride wordt wel beschouwd.

Aluminium- en siliciumoxiden worden niet tot bodemverontreinigende stoffen gerekend. Van nature komen aluminium- en siliciumoxiden voor en er bestaan dan ook geen toetsingsnormen voor opgebracht aluminium- en siliciumoxide. De andere oxiden (bv. zinkoxide) zijn wel milieuvriende stoffen en kunnen worden getoetst aan de normen van het metaal (bv. zink).

Ijzer wordt niet tot bodemverontreinigende stoffen gerekend. Van nature komt ijzer voor en er bestaat dan ook geen toetsingsnorm voor opgebracht ijzer.

Voor aluminium, mangaan, magnesium, strontium, wolfram en bismut bestaan geen toetsingsnormen. Daarom kan niet worden uitgesloten dat zij effecten hebben op de bodem- en grondwaterkwaliteit. Het natuurlijke voorkomen voor deze stoffen wordt ook meegewogen (zie 3.4).

Magnesiumcarbide reageert in het milieu tot magnesiumhydroxide en acetyleen. Acetyleen is gasvormig en zal niet leiden tot bodemverontreiniging. Daarom zal alleen naar magnesium worden gekeken.

Beton is inert en wordt daarom niet beschouwd als bodemverontreinigende stof. De stoffen plastic, polyurethaan, Hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) en polybutadiene worden ook niet beschouwd als bodemverontreinigende stoffen omdat zij voorkomen als polymeren.

Rode fosfor wordt omgezet tot fosfaat (via fosforzuur). Dit wordt, gezien de saline beïnvloeding (hoge pH), daardoor niet als bodemverontreinigend gezien.

VOC en koolstof moeten nader onderzocht worden (bijvoorbeeld analyses op PAK en aromaten) om te bepalen of het wel of niet om een bodemverontreinigende stof gaat. In het geval dat VOC bestaat uit bijvoorbeeld aromaten zijn hiervoor streef- en interventiewaarden afgeleid. De koolstof zou bijvoorbeeld deels of helemaal kunnen bestaan uit PAK, dat is vrijgekomen bij de verbranding. Ook voor PAK bestaan streef- en interventiewaarden.

Tabel 1: Overzicht van emissies al gevolg van gebruik munitie en beoordeling van potentiële bedreiging van de bodem (kolom 1 en 2 informatie van VROM-RB).

| Stof | Massa (kg) | Eigenschap | Potentieel bodemverontreinigende stof | Relevant element | Tabelnr. in TNO (2007) |
|---|------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------|------------------------|
| Anorganische stoffen | | | | | |
| Aluminium | 1949 | Element, metaal | + | Al | 3 |
| Antimoon | 21 | Element, metaal | + | Sb | 3 |
| Chroom | 329 | Element, metaal | + | Cr | 3 |
| Kobalt | 118 | Element, metaal | + | Co | 3 |
| Koper | 1793 | Element, metaal | + | Cu | 3 |
| Lood | 217 | Element, metaal | + | Pb | 3 |
| Mangaan | 1645 | Element, metaal | + | Mn | 3 |
| Molybdeen | 71 | Element, metaal | + | Mo | 3 |
| Wolfram | 1526 | Element, metaal | + | W | 3 |
| Zink | 612 | Element, metaal | + | Zn | 3 |
| Zinkoxide | 79,1 | Oxide | + | Zn | 5 |
| Bismut | 0,1 | Element | + | Bi | 5 |
| Booroxide | 0,64 | Oxide | + | B | 5 |
| Borontrifluoride [#] → boorzuur en fluorboorzuur | 1,2 | Zuur | + | B en F | 5 |
| Waterstoffluoride | 0,04 | Zuur | +/- | alleen F | 5 |
| Kaliumboraat | 3,08 | Zout | + | B | 5 |
| Magnesium | 1,74 | Element, metaal | + | Mg | 5 |
| Magnesiumchloride | 455 | element, zout | + | Mg | 5 |
| Magnesiumfluoride | 1596,1 | element, zout | + | Mg en F | 5 |
| Magnesiumoxide | 2838,3 | element, oxide | + | Mg | 5 |
| Magnesiumcarbide → Magnesiumhydroxide + acetyleen) | 0,2 | Hydroxide+ gasvormig | + / - | Mg- carbide | 5 |
| Strontium | 0,3 | Element | + | Sr | 5 |
| Strontiumdichloride | 4,7 | Zout | + | Sr | 5 |
| Strontiumoxide | 2 | Oxide | + | Sr | 5 |
| Organische stoffen | | | | | |
| 2,2-Methylenebis(4- methyl-6-t-butylphenol) | 0,37 | | + | | 4, bindermat. |
| Dicyclohexyl methane 4,4'-diisocyaan | 0,37 | | + | | 4, bindermat. |
| Diocetyl adipaat | 0,28 | | + | | 4, bindermat. |
| Difenylamine | 0,04 | | + | | 4, bindermat. |
| Di-n-propylamine | 0,056 | | + | | 4, bindermat. |
| Ethyleenglycoldinitraat | 31,6 | | + | | 4, bindermat. |
| HMX Octahydro- 1,3,5,7-tetranitro- 1,3,5,7-tetrazocine | 64,55 | | + | | 4, energetisch. |

| Stof | Massa (kg) | Eigenschap | Potentieel bodemverontreinigende stof | Relevant element | Tabelnr. in TNO (2007) |
|---|------------|----------------------|---------------------------------------|------------------|------------------------|
| TNT | 1,98 | | + | | 4, energetisch |
| Ammoniumperchloraat | 571 | | + | | 4, energetisch |
| Dibutylfalaat | 3,8 | | + | | 4, energetisch? |
| Dinitrotolueen | 11,7 | | + | | 4, energetisch |
| Nitroglycerine | 18,97 | | + | | 4, energetisch |
| Nitrocellulose | 182,17 | | + | | 4, energetisch |
| RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine | 1,9 | | + | | 4, energetisch |
| Koolstof --> naftaleen | 2412,1 | Nader te onderzoeken | ? | PAK? | 5 |
| Niet bodemverontreinigende stoffen | | | | | |
| Aluminiumoxide | 38,412 | Oxide | - | | 5 |
| Calciumoxide | 75,6 | | - | | 5 |
| IJzer | 230588 | Element, metaal | - | Fe | 3 |
| IJzer(II)chloride | 2,6 | Zout | - | | 5 |
| IJzer(II)oxide | 0,093 | element | - | | 4, bindermat. |
| Kaliumsulfaat | 3 | zout | - | | 4, bindermat. |
| Kaliumcarbonaat | 77,6 | Zout | - | | 5 |
| Kaliumchloride | 2,61 | Zout | - | | 5 |
| Siliciumoxide | 388,8 | element, oxide | - | | 5 |
| Rode fosfor | 250 | (*791 kg fosforzuur) | - (omzetting tot PO4) | pH-effect | 4, energetisch |
| Beton | 40050 | | - | | 4, vulmiddel |
| Plastic (PVC) | 280 | polymeer | - | | 4, vulmiddel |
| Polyurethaan | 1,9 | polymeer | - | | 4, vulmiddel |
| Hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) | 0,35 | polymeer | - | | 4, bindermat. |
| Polybutadiene | 0,37 | polymeer | - | | 4, bindermat. |
| Ammoniak | 117 | Gasvormig | - | | |
| Koolmonoxide | 3039,9 | Gasvormig | - | | |
| Koolstofdioxide | 4065,5 | Gasvormig | - | | |
| Methaan | 145,48 | Gasvormig | - | | |
| NOx | 24,2 | Gasvormig | - | | |
| Stikstof | 3391,1 | Gasvormig | - | | |
| VOC | 40,899 | Nader te onderzoeken | | Bv aromaten | |
| Water | 3543,5 | - | - | | |
| Waterstof | 78,867 | Gasvormig | - | | |
| Zoutzuur | 20,58 | Zuur | - | | |
| Zuurstof | 0,5 | Gasvormig | - | | |

* Magnesiumcarbide vormt magnesiumhydroxide en acetyleen

Borontrifluoride is een gas dat met water reageert tot boorzuur en fluorboorzuur

3.2 Stoffen waarvoor streefwaarden en/of risicogrenzen bodem en grondwater bestaan

Voor de stoffen antimoon, dibutylftalaat, chroom, kobalt, koper, lood, molybdeen en zink bestaan streef- en interventiewaarden. De streef- en interventiewaarden van deze stoffen zijn opgenomen in bijlage 1.

Voor boor (EU draft final Competent Authority report i.h.k.v. de Europese Biocidenrichtlijn 98/8/EC), TNT, ammoniumperchloraat, nitroglycerine, nitrocellulose, RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine en dinitrotolueen bestaan wel ad hoc waarden (zie ook bijlage 1). Voor al deze stoffen, behalve dibutylftalaat moest indien nodig nog wel een ad hoc interventiewaarde worden afgeleid. Voor de andere niet genoemde stoffen zijn geen waarden of risicogrenzen direct beschikbaar. Voor deze stoffen zijn in paragraaf 3.3 risicogrenzen afgeleid.

3.3 Afleiding ad hoc MTR eco en ad hoc IW

Voor het afleiden van ad hoc MTR waarden is de procedure gevolgd die beschreven is door Hansler en anderen (2006). De afleiding van interventiewaarde is beschreven door Van Vlaardingen en Verbruggen (2007).

Voor anorganische stoffen geldt dat het MTR de som is van het MTT (Maximaal Toelaatbare Toevoeging) en het natuurlijke achtergrondgehalte (Cb). Voor organische stoffen is het achtergrondgehalte niet relevant. Het streefwaarde niveau kan, indien gewenst worden afgeleid als $SW = Cb + MTT/100$ (metalen) of $SW = MTR/100$ (organische stoffen)

In Tabel 2 staan alle stoffen waarvoor getracht is een ad hoc MTR af te leiden. Voor de stoffen mangaan, magnesium, strontium en aluminium was het niet mogelijk een ad hoc MTR voor bodem af te leiden. Voor (grond)water was het niet mogelijk voor mangaan een ad hoc MTR af te leiden en is de ad hoc MTR voor aluminium zeer onzeker (zie bijlage 1 voor uitgebreide toelichting). De ad hoc MTR (grond)water voor magnesium is niet zinvol, vanwege de hoge concentraties van magnesium in zowel het zeewater als in de bodem.

Een aantal stoffen overschrijdt het ad hoc MTR, voor die stoffen is tevens een ad hoc interventiewaarde afgeleid.

In bijlage 2 is beschreven hoe de ad hoc MTR's ad hoc IW's berekend zijn en op welke gegevens deze waarden gebaseerd zijn.

Tabel 2. De stoffen waarvoor getracht is een ad hoc MTR en /of IW af te leiden.

| Stof | Ad hoc MTR bodem mg/kg dwt | Ad hoc IW bodem mg/kg dwt | Ad hoc MTR (grond)water µg/L | Ad hoc IW (grond)water µg/L |
|--|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Anorganisch | | | | |
| Aluminium | niet mogelijk, niet zinvol** | | 0,05 / 12** | |
| Mangaan | niet mogelijk | | 2,77 | 1050 |
| Wolfram | 0,396 | 508 | 29,8 | 19610 |
| Bismut | 0,0499**** | | 0,0025 | |
| Boor | 0,2 | | 640 | |
| Magnesium | niet mogelijk, niet zinvol *** | | 115***, niet zinvol | |
| Strontium | niet mogelijk | | 18,7 | |
| Organisch | | | | |
| 2,2-Methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol) | 0,000062 | 0,491 | 0,00002 | 0,1587 |
| Dicyclohexyl methane 4,4'-diisocynaat | 0,00091 | 0,973 | 0,068 | 72.5 |
| Di-fenyl-amine | 0,04588 | | 0,31 | |
| Diocetyl adipaat | 0,114 | | 0,024 | |
| Di-n-propylamine | 0,0099 | | 2 | |
| Ethyleenglycoldinitraat | 0,0529 | 8,67 | 17,9 | 2930 |
| HMX Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine | 0,017 | 1,704 | 15 | 1500 |
| TNT | 0,196 | | 0,62 | |
| Ammoniumperchloraat | 0,00451 | 45,5 | 0,751 | 7500 |
| Dinitrotolueen* | | | | |
| 2,3 dinitrotolueen | 0,003 | | 0,3 | |
| 2,6 dinitrotolueen | 0,002 | | 0,6 | |
| 3,5 dinitrotolueen | 0,026 | 13,86 | 6 | 2920 |
| 2,5 dinitrotolueen | 0,000436 | | 0,4 | |
| 2,4 dinitrotolueen | 0,0003 | 0,283 | 0,1 | 85 |
| Nitroglycerine | 0,00389 | 3,89 | 0,4 | 400 |
| Nitrocellulose | 0,00000591 | 56,7 | 0,00613 | 57900 |
| RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine | 0,00844 | 1,87 | 1,67 | 370 |

*Ad hoc MTR- waarden voor de diverse isomeren.

** De afleiding van een norm voor water voor aluminium is zeer onzeker (zie Bijlage 2 voor uitgebreide toelichting). Voor bodem is het niet mogelijk om via evenwichtspartitie een norm af te leiden en naar verwachting staat de norm in geen verhouding tot het aanwezige achtergrondgehalte (zie Bijlage 2 voor uitgebreide toelichting).

*** Magnesium komt in hoge concentraties in het zeewater voor: 1200 mg/L. Een ad hoc MTR zou uitkomen op 0,115 mg/L. De verwachte belasting is 3,8 mg/L. Voor de bodem geldt hetzelfde 1000/2000mg/kg.

**** Bij het afleiden via evenwichtspartitie is gekozen voor een Kd van lood om dat deze stof enigszins vergelijkbaar is met bismut. Dit is een arbitraire keuze en maakt de waarde hoogst onzeker.

3.4 Achtergrondconcentraties anorganische stoffen

3.4.1 Achtergrondconcentraties van stoffen zonder S/I-waarden

Van de anorganische stoffen waarvoor geen streef- en interventiewaarden bestaan zijn de achtergrondconcentraties in grond en grondwater opgezocht in de literatuur. In Tabel 3 zijn de achtergrondconcentraties opgenomen. Getracht is data te vinden die zoveel mogelijk betrekking hebben op dit specifieke gebied. Voor het toetsen van gemeten concentraties is het gewenst rekening te houden met de lokale achtergrondgehalten (van de niet beïnvloede gebieden).

Aangezien geen achtergrondconcentraties bekend zijn van duinzanden zijn de achtergrondconcentraties opgenomen van zand en mariene klei van Nederlandse bodems (van der Veer, 2006) Indien de waarden niet bekend zijn van Nederlandse bodems zijn meer algemene waarden gebruikt in zandgronden (Salminen et al., 2005; Kabata-Pendias en Pendias, 1992). Voor grondwaterconcentraties is gebruik gemaakt van de grondwaterconcentraties die bekend zijn in het grondwater van Texel uit het achtergrondbestand (Verweij et al., 2008). Voor fluoride is een landelijke waarde berekend. De gepresenteerde waarden zijn vooral van belang om na te gaan of natuurlijke gehalten van anorganische stoffen getalsmatig groot zijn ten opzicht van het toegevoegd risico.

Tabel 3 Achtergrondconcentraties in grond en grondwater voor anorganische stoffen waarvoor geen streefwaarden bestaan

| Stof | Zand (mg/kg) | Mariene klei (mg/kg) | Grondwater (µg/l) | Ref. bodem | Ref. grond water |
|-----------|----------------|----------------------|-------------------|------------|------------------|
| Aluminium | 13200 +/- 5100 | 46600 +/- 13600 | 1295 +/- 2246 | 1 | 4 |
| Mangaan | 120 +/- 110 | 510 +/- 280 | 80 +/- 40 | 1 | 4 |
| Wolfraam | <5 | | | 2 | |
| Magnesium | 420 +/- 300 | 6700 +/- 2800 | 22000 +/- 11000 | 1 | 4 |
| Bismut | 0,084 +/- 0,04 | 0,229 +/- 0,084 | | 1 | |
| Boor | 15 | | 134 | 3 | 4 |
| Strontium | 34,8 +/- 11,2 | 121 +/- 40,2 | 358 +/- 182 | 1 | 4 |
| Fluoride | 100 | | 60 +/- 160 | 3 | 4 |

1 Van der Veer, G. 2006, *Geochemical soil survey of the Netherlands. Atlas of major and trace elements in topsoil and parent material; assessment of natural and anthropogenic enrichment factors.*, Netherlands Geographical Studies edn, Koninklijk Nederlands Aardrijkskundig Genootschap.

2 Salminen, R., Batista, M., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., de Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, V., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutera, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P., Olsson, S., Ottensen, R., Petersell, V., Plant, J., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandstrom, H., Siewers, U., Steenfelt, A., & Tarvainen, T. 2005, *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps* Otamedia Oy, Espoo.

3 Kabata-Pendias, A., Pendias H. 1992 Trace elements in soil and plants.

4 Verweij, W., Reijnders, H.F.R., Prins, H.F., Boumans, L.J.M., Janssen, M.P.M., Moermond, C.T.A., de Nijs, A.C.M. Pieters, B.J., Verbruggen, E.M.J., Zijp, M.C. 2008, Advies voor drempelwaarden, RIVM rapport 607300005.

3.4.2 Gebiedsspecifieke concentraties

In 2003 is in het onderzoeksgebied een nulsituatie onderzoek uitgevoerd (Tauw, 2003, R001-4280526JJS-D01-D). In de bovengrond (0-0,5 m –mv) zijn in een enkel monster verhoogde gehalten aan nikkel en chroom aangetroffen. In het grondwater worden de streefwaarden van arseen en chroom

in meerdere monsters overschreden. Voor antimoon wordt ook de toetsingswaarde in een aantal grondwatermonsters overschreden. Met uitzondering van chroom, nikkel, arseen en antimoon zijn de concentraties van de anorganische stoffen in bodem en grondwater in het onderzoeksgebied dus niet verhoogd. Van de genoemde stoffen met een verhoogde concentratie zijn voor dit onderzoek alleen chroom (bodem en grondwater) en antimoon (grondwater) relevant. Arseen en nikkel behoren namelijk niet tot de bodemverontreinigende stoffen als gevolg van gebruik van munitie (Tabel 1).

4 Verspreidingsrisico's

4.1 Aanpak

De bodembelasting met stoffen kan ook leiden tot belasting van het grondwater. Daarvoor is het van belang om inzicht te hebben in de mobiliteit van stoffen. Naast de stof afhankelijkheid hiervan is de mobiliteit ook afhankelijk van het bodemtype. Aangezien het gaat om een zandige bodem is uitgegaan van een organisch stofgehalte van 1 % voor het bodem profiel. Op de locatie is in twee bodemmonsters het organisch stofgehalte gemeten. Het organisch stofgehalte in deze twee monsters is 0,6 %. Het organisch stofgehalte is uitsluitend gebruikt bij de berekening van de mobiliteit van de organische stoffen. Voor metalen is het lage organisch stofgehalte impliciet meegenomen in de gemaakte keuzes.

Mobiliteit is een relatief begrip. De mobiliteit wordt in deze studie uitgedrukt als het percentage van de stof dat in het poriewater aanwezig is, op basis van een evenwichtspartitie berekening. In het kader van het afleiden van Maximale Waarden voor het bodembeleid zijn stoffen als mobiel bestempeld als de fractie in het poriewater (Pw %) >1% van het totaal. Ook de waarde van 0,1% kan gehanteerd worden wanneer men ook beperkt mobiele stoffen wil meenemen. Met deze uitgangspunten zijn de stoffen geclassificeerd. Beide fracties kunnen in potentie het grondwater belasten.

Om deze analyse uit te voeren zijn voor de metalen en metalloïden ranges van de verdelingscoëfficiënt bodem/water (zgn. Kd-waarden) uit de literatuur verzameld (zie bijlage 3). Voor organische stoffen zijn de beschikbare waarden voor de organisch koolstof –water verdelingscoëfficiënt (Koc) gebruikt. Wanneer verhoogde gehalten van de bodemverontreinigende stoffen worden aangetroffen kan sprake zijn van verspreidingsrisico's. Voor de als mobiel aangemerkte stoffen kan het wenselijk zijn via monitoring na te gaan of deze verspreiding daadwerkelijk optreedt.

4.2 Anorganische stoffen

4.2.1 Resultaten

Tabel 4 geeft de berekende percentages van de bodemrelevante stoffen in het poriewater voor anorganische stoffen.

Tabel 4 Mobiliteit van anorganische stoffen

| Mobiel | Beperkt mobiel | Immobil |
|--|---|---|
| Zink; 1,6 % Boorzuur; 31 % Wolfraam; - Mangaan (wisselende reductiepotentialen); - Fluorboorzuur; - Antimoon; 1,7 % | Kobalt; 0,6 % Koper; 0,6 % Strontium; - Fluoride; 0,2 % Molybdeen (mariene omstandigheden); 0,1 % | Lood; 0,04 % Bismut; - Chroom; 0,01 % |

-: geen Kd-waarde bekend, de mobiliteit is bepaald op basis van kwalitatieve gegevens

Het bepalen van de mobiliteit van anorganische stoffen is meer complex dan voor organische stoffen. Anorganische stoffen kunnen in verschillende vormen voorkomen in de bodem en het grondwater afhankelijk van de fysisch-chemische condities van de bodem. Een aantal parameters (bijvoorbeeld pH en reductiepotentiaal) moeten in het veld worden bepaald om vast te stellen wat de locatiespecifieke omstandigheden zijn. Omdat deze parameters nu niet bekend zijn, zijn voor het te onderzoeken gebied de Vliehors de volgende aannamen gedaan:

- Zandige bodem met een organisch stofgehalte van ca 1%, bulkdichtheid van de bodem is 1,7 kg/dm³, het gemiddelde vochtgehalte is 30 %.
- Er wordt verondersteld dat de zuurgraad van het gebied marien beïnvloed is en daarom relatief hoog is (neutraal tot alkalien, pH7-8).
- De reductiepotentiaal is variabel rond het freatisch vlak. Aangezien de zandplaat regelmatig overstroomt onder invloed van de getijden wordt aangenomen dat de reductiepotentiaal variabel is, de bovenste laag zal oxidisch zijn.
- Voor de metalen aluminium, antimoon, chroom, kobalt, koper, lood, mangaan, molybdeen, wolfram en zink wordt uitgegaan dat per jaar 1 % van het opgebrachte metaal materiaal oplost en beschikbaar is in bodem en grondwater (zie aanname TNO (2007)). Een deel van het materiaal wordt periodiek verwijderd.

Van een aantal stoffen is een range van Kd-waarden bekend in de literatuur (Verschoor e.a., 2006). Voor de berekening van de concentratie in het poriewater zijn van deze ranges de lage Kd-waarden gekozen omdat een zandige bodem relatief weinig bindingscapaciteit heeft en de concentraties in het poriewater daarom relatief hoog zullen zijn.

Van een aantal stoffen is het voor dit project niet haalbaar een range van Kd-waarden op te zoeken in de literatuur (wolfram, bismut, strontium, mangaan en magnesium). Voor deze stoffen is een kwalitatieve beschrijving gegeven van de mobiliteit op basis van de stoffeigenschappen en de omstandigheden van het te onderzoeken gebied. Ook wordt de mobiliteit van de stoffen met hoge achtergrondconcentraties (aluminium en magnesium) apart toegelicht.

4.2.2 Mobiliteit van stoffen waarvoor geen Kd-waarde bekend is

Wolfram

Wolfram komt in de bodem voor als oxyanion (WO_4^{2-}). Wolfram kan binden aan mangaanoxiden en kleimineralen. Wolframiet ($\text{Fe,Mn}\text{WO}_4$) en scheeliet CaWO_4 zijn de meest voorkomende primaire mineralen die wolfram bevatten. Deze mineralen zijn oplosbaar onder alkalische omstandigheden (Salminen et al., 2005). Als wolfram op de bodem terecht komt in een alkalische omgeving (mariene invloed) is wolfram mobiel.

Bismut

Bismut komt in de bodem voor als driewaardig geladen Bi^{3+} en gedraagt zich vergelijkbaar met lood (Pb^{2+}). Mineralen waarin bismut voorkomt zijn zeldzaam. Bismut bindt in de bodem aan ijzer- en mangaanoxiden en organisch stof. Bij vrijwel alle omstandigheden is bismut immobiel (Salminen et al., 2005).

Strontium

Strontium komt voor in de bodem als Sr^{2+} en het gedrag is vergelijkbaar met Ca^{2+} . Strontium wordt makkelijk ingebouwd in kleimineralen als vervanging van calcium. Ook kan strontium sterk gebonden worden aan organisch stof. Vergelijkbaar met calcium is strontium mobiel in het bijzonder onder zure omstandigheden. In mariene milieus is strontium vaak aangerijkt als gevolg van atmosferische inbreng van zeezout (Salminen et al., 2005).

Mangaan

Mangaan kan in de bodem voorkomen in hoge concentraties in de geoxideerde vorm (Mn^{3+} en Mn^{4+}) en de gereduceerde vorm (Mn^{2+}). De chemie van mangaan is vergelijkbaar met die van ijzer omdat het voorkomen van beide metalen sterk wordt beïnvloed door de reductiepotentiaal. Onder geoxideerde omstandigheden vormt mangaan slecht oplosbare mangaanoxiden. Onder gereduceerde omstandigheden wordt mangaan makkelijk gemobiliseerd tot Mn^{2+} . In milieus met wisselende reductiepotentialen is mangaan mobiel. Als mangaan vrijkomt uit de munitie in gebieden die beïnvloed zijn door getijden werking (wisselende reductiepotentialen) is mangaan mobiel.

Uit Tabel 4 blijkt dat de stoffen zink, boorzuur, wolfram, antimoon en mangaan mobiel zijn, de stoffen kobalt, koper, fluoride, strontium en molybdeen beperkt mobiel en de stoffen lood, bismut en chroom immobiel. Voor fluorboorzuur zijn geen gegevens gevonden en kan dus geen uitspraak worden gedaan over de mobiliteit. Wel kan worden aangenomen dat fluorboorzuur zich vergelijkbaar gedraagt als boorzuur en dus mobiel is.

Voor de immobiele stoffen lood, bismut en chroom bestaat weinig risico voor verspreiding naar het grond- en/of oppervlaktewater. Vanwege de getijdeninvloed bestaat echter wel het risico voor verspreiding van het sediment met de daaraan gebonden immobiele stoffen. Hierdoor kan het oppervlaktewater verontreinigd raken. Dit geldt ook voor de organische stoffen die immobiel zijn (dicyclohexyl methane 4,4'-diisocynaat, dioctyl adipaat en 2,2-Methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol)).

4.2.3 **Stoffen met een hoge achtergrondconcentratie:**

Aluminium

Voor de stof aluminium (Al) wordt geen uitspraak gedaan over de mobiliteit. Al komt in dusdanig hoge natuurlijke concentraties voor in het sediment dat de toevoeging van deze stof door verbranding van munitie niet significant is. Om een orde grootte aan te geven: de achtergrondconcentratie is ca. 13.200 mg/kg is. Het meeste Al zit opgesloten in de inerte bodemmatrix; het deel in hydroxiden komt sneller beschikbaar. In een worst case scenario (alle stof die vrijkomt wordt vastgelegd in de bodem) wordt de toevoeging door verbranding van munitie geschat op 1,1 mg/kg. Dit is weinig ten opzichte van het totaal, maar zal wel veel mobieler/reactiever zijn.

Magnesium

Ook magnesium is een stof die met hoge concentraties voorkomt in het milieu. Over het algemeen is magnesium een goed oplosbare stof; daarom gedraagt ze zich mobiel. In een worst case scenario komt alle opgebrachte magnesium in het grondwater terecht. De berekende grondwaterconcentratie is dan 4 mg/l. Aangezien dit een orde grootte lager is dan de achtergrondconcentratie van magnesium (22 mg/l) zal dit niet tot risico's leiden voor het grondwater.

4.3 Organische stoffen

Tabel 5 geeft de berekende percentages van de bodemrelevante stoffen in het poriewater voor organische stoffen.

Tabel 5 Mobiliteit van organische stoffen

| zeer mobiel | mobiel | beperkt mobiel | immobiel |
|--|---|-------------------------------|---|
| Di-n-propylamine; 17 % Ethyleenglycoldinitraat; 41 % Ammoniumperchloraat; 24 % Dinitrotolueen; 8 % Nitroglycerine; 19 % Nitrocellulose; 76 % RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine; 14 % | HMX Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine; 1,6 % TNT; 1,7 % Dibutylftalaat; 2,1 % Difenylamine; 1,6 % | Koolstof/PAK/Fenatreen; 0,5 % | Dicyclohexyl methane 4,4'-diisocynaat; 0,01 % Diocetyl adipaat; 0,06 % 2,2-Methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol); 0,00 % |

Uit Tabel 5 blijkt dat voor de stoffen di-n-propylamine, ethyleenglycoldinitraat, ammoniumperchloraat, dinitrotolueen, nitroglycerine, nitrocellulose en RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine het risico is voor verspreiding naar het grondwater groot is ($P_w > 10\%$).

De stoffen HMX Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, TNT, difenylamine en dibutylftalaat zijn ook mobiel onder deze omstandigheden van een zeer laag organisch stofgehalte ($P_w > 1\%$). Dit neemt niet weg dat een groot deel van deze stoffen wel aan de bodemdeeltjes gesorbeerd zal zijn (98%).

Voor de hoeveelheid koolstof die vrijkomt bij de verbranding van de munitie is er vanuit gegaan dat de koolstof bestaat uit PAK (polycyclische aromatische koolwaterstoffen). Aangezien PAK uit een groot aantal componenten met verschillende Koc waarden bestaat is ervoor gekozen de mobiliteit te bepalen op basis van fenantreen. Fenantreen één van de meer mobiele PAKs die bij verbranding kan worden gevormd; deze berekening geeft dus een worst-case scenario. PAKs als groep is dus beperkt mobiel tot immobiel.

De stoffen dicyclohexyl methane 4,4'-diisocynaat, dioctyl adipaat en 2,2-Methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol) zijn immobiel en vormen dus vrijwel geen risico's voor verspreiding naar het grond- en/of oppervlaktewater.

5 Vergelijk bodembelasting met MTR en streefwaarden

5.1 Aanpak

Om de vraag te kunnen beantwoorden welke van de vrijkomende stoffen potentieel een probleem in de toekomst kunnen zijn voor de bodem- en grondwaterkwaliteit is het gewenst een schatting te maken van de concentraties in de bodem/sediment. Door TNO is ten behoeve van de Wvo-vergunning al voor een deel van de stoffen een berekening met Simplebox gedaan (TNO, 2007). Gezien het indicatieve karakter van deze studie, is besloten alleen een worst case ordegrootte berekening te doen van de concentraties die in de bodem en grondwater na en belasting van 20 jaar zouden kunnen ontstaan.

5.1.1 Bodem/sediment

Om tot een bodembelasting en een indicatieve bodemconcentratie te komen moeten een aantal aannamen worden gedaan. Dit is alleen van belang om een orde grootte berekening te kunnen doen en potentiële gehalten nu indicatief te kunnen toetsen met de risicogrenzen die voor de stoffen beschikbaar zijn af zijn afgeleid in dit rapport. Voor deze indicatieve berekeningen zijn de volgende aannamen gedaan:

- Metalen van de munitie lossen maar gedeeltelijk op; mede als gevolg van periodiek opruimen van resten en de worst case aanname van oplossen in 100 jaar, 1% van totale belasting als emissie aangenomen
- Bodemoppervlak waarop vooral wordt geschoten omvat 6 cirkels van 150m diameter;
- De bodembelasting wordt berekend over een periode van 20 jaar;
- Alle contaminanten komen in de bodem terecht, geen afvoer via zeewater of grondwater (dit is een worst case aanname) en een verdeling over bodem en grondwater op basis van de partiticoëfficiënt K_p ;
- Voor de diepte van de beïnvloedde bodem is indicatief 2m genomen. Dit is een aanname die gebaseerd is op de dynamiek van het systeem met een dagelijks wisselende grondwaterstand als gevolg van het getij (met een niveau verschil van ca 2 m). Door de periodiciteit zal de netto waterverplaatsing in de verzadigde zone richting de zijanten van de plaat waarschijnlijk beperkt zijn (het neerslagoverschot leidt wel tot netto aanvullingen).
- Afvoer naar het zeewater treedt alleen op door ondiepe afstroming van het grondwater en niet door overspoeling van het bodemoppervlak (dit is worst case, want mobiele/oplosbare stoffen zullen ook via het bodem/sediment oppervlak naar de zee verspreiden).
- Het bodemmateriaal blijft op de locatie (in dit dynamisch systeem zal ook zandmateriaal verspreiden; hierdoor verdwijnt de stof niet maar treedt een verspreiding naar een groter gebied op (lagere concentraties).

5.1.2 Grondwaterbelasting

De zeer mobiele en mobiele stoffen kunnen zich makkelijk verspreiden. De orde grootte grondwaterbelasting van de (zeer) mobiele stoffen is geschat met de volgende aannames:

- Er wordt van uitgegaan dat door de getijde-Invloed (ca 2 m getijde verschil) het grondwater op en neer beweegt en voor een verspreiding van de stoffen zorgt. De verontreinigingen bevinden zich daardoor in de bodem en het grondwater tot een diepte van 2 meter.

- Het grondwater wordt 1 keer per jaar volledig verversd. Dit is gebaseerd op de onder 5.1.1 beschreven aannamen over de langzame zijdelingse afstroming naar de randen van de plaat door o.m. het neerslagoverschot en de getijdebeweging.
- De grondwaterconcentraties worden bepaald door de evenwichtsconcentraties die volgen uit de partitieberekeningen en wordt geen rekening gehouden met transport.
- Stoffen waarvoor geen Kd-waarde bekend is wordt worst-case aangenomen dat 10% van de stof zich in de waterfase bevindt.

5.2 Resultaten

5.2.1 Grondwater

Vergelijking van de indicatieve grondwaterconcentraties als gevolg van grondwaterbelasting met de MTR waarden voor grondwater geeft een indicatie of het risico op verspreiding mogelijk tot overschrijding van risicogrenzen zal leiden in de toekomst (zie Tabel 9). Hierbij zijn ter illustratie ook voor een aantal anorganische stoffen de gemeten gehalten (minimum en maximum waarde van alle gemeten waarden) gerapporteerd uit een eerder onderzoek van Tauw (Tauw, 2003, R001-4291892DTL-D01-D). De stoffen die de (ad hoc) MTR en (ad hoc) IW overschrijden zijn vet en onderstreept. De stoffen die de (ad hoc) MTR overschrijden maar lager zijn dan (ad hoc) IW zijn onderstreept. De anorganische stoffen leveren geen overschrijdingen op, met uitzondering van aluminium. De risicogrenzen daarvan hebben echter een grote onzekerheid en de achtergrondgehalten zijn dermate hoog dat de belasting geen substantiële bijdrage kan leveren. Voor antimoon overschrijden de gemeten gehalten de MTR. In een vervolgonderzoek ingesteld naar de achtergrondwaarden van zware metalen op de Vliehors zijn ook onverdachte gebieden onderzocht. Ook daar zijn verhoogde gehalten antimoon aangetroffen (Tauw, 2003, R001-4280526JJS-D01-D). Ook voor chroom worden in dit achtergrondwaardenonderzoek verhoogde concentraties aangetroffen in het grondwater. Chroom overschrijdt echter in het onderzoeksgebied niet de MTR-waarde. Vier organische stoffen tonen een overschrijding. Een belangrijke kanttekening is dat afbraak niet is meegenomen en tot een verlaging van de overschrijding zal leiden.

Tabel 6 Grondwaterconcentraties als gevolg van grondwaterbelasting en risicogrenzen van de zeer tot beperkt mobiele stoffen. Overschrijdingen ad hoc MTR zijn onderstreept, overschrijdingen ad hoc IW zijn vet én onderstreept.

| Stof | Geschatte grondwaterconcentratie (µg/l) | Gemeten grondwaterconcentratie (min.-max. in µg/l) | (Ad hoc) MTR grondwater (PNEC) (µg/l) | (Ad hoc) IW (µg/l) |
|-----------------|---|--|---------------------------------------|--------------------|
| Aluminium | 30 | | 0.05/12* (ad hoc) | |
| <u>Antimoon</u> | 0,06 | 2,0 - 22 | 6,3 | |
| Chroom | Immobil | <2,0 - 3 | 11 | |
| Kobalt | 0,1 | | 3,2 | |
| Koper | 1,6 | < 2,0 - 4 | 2,4 (Streefwaarde = 15 µg/l) | |
| Lood | Immobil | < 5,0 - 7 | 11 | |
| <u>Mangaan</u> | <u>30</u> | | 2,77 (ad hoc) | 1050 (ad hoc) |
| Molybdeen | 0,01 | | 290 | |
| Wolfram | 20 | | 29,8 (ad hoc) | 19610 (ad hoc) |

| Stof | Geschatte grondwater-concentratie (µg/l) | Gemeten grondwater-concentratie (min.-max. in µg/l) | (Ad hoc) MTR grondwater (PNEC) (µg/l) | (Ad hoc) IW (µg/l) |
|--|--|---|--|--------------------|
| Zink | 20 | < 2,0 - 23 | 31 | |
| Bismut | Immobil | | Niet beschikbaar, opp.water: 2500 (ad hoc) | |
| Boor | 1 | | 640 (ad hoc) | |
| Magnesium | 3800 | | Niet zinvol** | |
| Fluoride | 60 | | 1500 | |
| Strontium | 7 | | 18,7 | |
| 2,2 methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol) | Immobil | | 0,00002 (ad hoc) | 0,1587 (ad hoc) |
| Dicyclohexyl methane 4,4'-diisocyaanaat | Immobil | | 0,068 (ad hoc) | 72,5 (ad hoc) |
| Diocetyl adipaat | Immobil | | 0,24 (ad hoc) | |
| di-n-propylamine | 0,05 | | 2 (ad hoc) | |
| Ethyleenglycoldinitraat | 80 | | 17,9 (ad hoc) | 2930 (ad hoc) |
| HMX Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine | 5 | | 15 (ad hoc) | 1500 (ad hoc) |
| TNT | 0,1 | | 0,62 (ad hoc) | |
| Ammoniumperchloraat | 750 | | 0,751 (ad hoc) | 7500 (ad hoc) |
| Dibutylfalaat | 0,4 | | 10 | 430 |
| Difenylamine | 0,003 | | 0,31 (ad hoc) | |
| Dinitrotolueen | 4 | | 0,1 – 6 *** | 85 – 2920 (ad hoc) |
| Nitroglycerine | 18 | | 0,4 (ad hoc) | 515 (ad hoc) |
| Nitrocellulose | 1300 | | 0,00613 (ad hoc) | 57900 (ad hoc) |
| RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine | 1,00 | | 1,67 (ad hoc) | 370 (ad hoc) |

* De ad hoc waarde voor aluminium is zeer onzeker, zie Bijlage 2 voor uitgebreide toelichting.

** Magnesium komt in hoge concentraties in het zeewater voor: 1200 mg/L. Een ad hoc MTR zou uitkomen op 0,115 mg/L. De verwachte belasting is 3,8 mg/L. Deze waarde toepassen is dit geval niet zinvol. Ook omdat de bodem zelf ook hoge concentraties magnesium bevat (1000/2000 mg/kg).

*** Voor elke isomeer is een waarde afgeleid. De waarden variëren tussen ad hoc MTR 0,1 en 6 µg/l; ad hoc IW 85 – 2.92E+03. N.B. de waarde hier gerapporteerd is de eco-waarde en niet de critical MPC (waarbij de humane beoordeling ook meegenomen wordt).

In het geval dat wordt gekozen voor een organisch stofgehalte van 0,6 % dan wordt de grondwaterbelasting ongeveer 3 keer hoger. Dit heeft tot gevolg dat voor de stoffen RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine en HMX Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine de MTR waarde net wordt overschreden.

5.2.2 Bodem/sediment

Vergelijk van de indicatieve berekeningen van de bodemconcentraties als gevolg van bodem belasting met achtergrondgehalten, MTR-waarden, IW-waarden en streefwaarden levert het beeld dat te zien is in Tabel 7. Hierbij zijn ter illustratie ook voor een aantal anorganische stoffen de gemeten gehalten (minimum en maximum waarde van alle gemeten waarden) gerapporteerd uit een eerder onderzoek van TAUW (TAUW, 2003, R001-4291892DTL-D01-D).

De anorganische stoffen leveren geen overschrijdingen op, met uitzondering van wolfram (gelijk aan MTR-niveau). De achtergrondgehalten van deze stof zijn niet goed bekend (<5 mg/kg). In het achtergrondwaardenonderzoek worden voor chroom verhoogde concentraties (110 mg/kg) aangetroffen (Tauw, 2003, R001-4280526JJS-D01-D). De gemeten concentraties chroom in het onderzoeksgebied overschrijden echter in de bodem niet de MTR-waarde. Negen organische stoffen tonen een overschrijding. Ook hierbij is een belangrijke kanttekening dat afbraak niet is meegenomen en tot een verlaging van de overschrijding zal leiden. De mate daarvan zou nader bekeken moeten worden.

Tabel 7 Bodemconcentraties als gevolg van bodembelasting en risicogrenzen per stof. Overschrijdingen (ad hoc) MTR zijn onderstreept weergegeven, overschrijdingen (ad hoc) IW vet +onderstreept. Voor stoffen waar geen streefwaarden beschikbaar zijn, zijn de achtergrondconcentraties uit de literatuur voor die stoffen gegeven.

| Stof | Geschatte bodemconcentratie (mg/kg) | Gemeten bodemconcentratie (min.-max. in mg/kg) | (Ad hoc) MTR Bodem (mg/kg) | Streefwaarden (mg/kg) | Achtergrondconcentraties (mg/kg) | (Ad hoc) IW (mg/kg) |
|--|-------------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Aluminium | 1,1 | | niet mogelijk, niet zinvol* | - | 13200 +/- 5100 | |
| Antimoon | 0,01 | <1,0 | 4,53 | 4 | | |
| Chroom | 0,2 | 2,5 – 19 | 55** | 100 | | |
| Cobalt | 0,07 | | 17,4** | 9 | | |
| Koper | 1 | < 0,2 – 9 | 43,3** | 36 | | |
| Lood | 0,1 | <1,0 - 12 | 105** | 85 | | |
| Mangaan | 0,9 | | Niet mogelijk | - | 120 +/- 110 | |
| Molybdeen | 0,04 | | 40,5** | 3 | | |
| Wolfram | 0,8 | | 0,396 (ad hoc) | - | <5 | 508 (ad hoc) |
| Zink | 3,9 | 3,0 - 16 | 156** | 140 | | |
| Bismut | 6x10 ⁻⁵ | | 0,00499 (ad hoc)***** | - | 0,084 +/- 0,04 | |
| Boor | 0,04 | | 0,4 (ad hoc) | - | 15 | |
| Magnesium **** | 135 | | Niet mogelijk, niet zinvol | - | 420 +/- 300 | - |
| Fluoride | 89 | | - | 500 | 100 | |
| Strontium | 0,3 | | - | - | | - |
| <u>2,2 methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol)</u> | <u>0,02</u> | | 0,000062 (ad hoc) | - | | 0,491 (ad hoc) |
| <u>Dicyclohexyl methane 4,4'-diisocyaan</u> | <u>0,02</u> | | 0,00091 (ad hoc) | - | | 0,973 (ad hoc) |
| Diocetyl adipaat | 0,02 | | 0,114 (ad hoc) | - | | |
| di-n-propylamine | 3000 | | 0,0099 (ad hoc) | - | | |
| <u>Ethyleenglycoldinitraat</u> | <u>1,8</u> | | 0,0529 (ad hoc) | - | | 8,67 (ad hoc) |
| <u>HMX Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine</u> | <u>3,6</u> | | 0,017 (ad hoc) | - | | 1,7 (ad hoc) |
| <u>TNT</u> | <u>0,1</u> | | 0,196 (ad hoc) | - | | |
| <u>Ammoniumperchloraat</u> | <u>31</u> | | 0,00451(ad hoc) | - | | 45,5 (ad hoc) |
| <u>Dibutylfalaat</u> | <u>0,2</u> | | 0,13 | - | | 160 (ad hoc) |
| Di-fenyl-amine | 0,002 | | 0,0459 (ad hoc) | - | | |
| <u>Dinitrotolueen</u> | <u>0,6</u> | | 0,0003 - 0,026*** (ad hoc) | - | | 0,286 – 13,9 (ad hoc) |

| Stof | Geschatte bodemconcentratie (mg/kg) | Gemeten bodemconcentratie (min.-max. in mg/kg) | (Ad hoc) MTR Bodem (mg/kg) | Streefwaarden (mg/kg) | Achtergrondconcentraties (mg/kg) | (Ad hoc) IW (mg/kg) |
|--|-------------------------------------|--|----------------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------|
| <u>Nitroglycerine</u> | <u>1,1</u> | | 0,00389 (ad hoc) | - | | 5,00 (ad hoc) |
| <u>Nitrocellulose</u> | <u>10</u> | | 0,00000591 (ad hoc) | - | | 56,7 (ad hoc) |
| <u>RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine</u> | <u>0,1</u> | | 0,00844 (ad hoc) | - | | 1,87 (ad hoc) |

De streefwaarden zijn weergegeven als: Cb + MTT/100. Waarbij Cb staat voor de achtergrondconcentratie van een stof en MTT voor Maximaal Toelaatbare Toevoeging van een stof.

* Het is niet mogelijk om via evenwichtspartitie een norm voor bodem af te leiden. Daarnaast komt aluminium in hoge concentraties voor in de bodem, de bodembelasting van aluminium ligt vele orde groottes lager dan het achtergrondgehalte.

** Gebaseerd op MTT + AW2000 waarde (Dirven et al. 711701053).

*** Voor elke isomeer is een waarde afgeleid. De waarden variëren tussen ad hoc MTR 0,0003 - 0,026 N.B. de waarde hier gerapporteerd is de eco-waarde en niet de critical MPC (waarbij de humane beoordeling ook meegenomen wordt); ad hoc IW 0,286 – 13,9. Voor zowel de ad hoc MTR als IW geldt dat gebruik gemaakt is van een conservatieve Koc waarde bij het afleiden via evenwichtspartitie. Voor meer toelichting zie bijlage 2.

**** Magnesium komt in hoge concentraties voor in de bodem 1000/2000 mg/kg. De bodembelasting blijft daar ver onder.

***** Bij het afleiden via evenwichtspartitie is gekozen voor een Kd van lood om dat deze stof enigszins vergelijkbaar is met bismut. Dit is een arbitraire keuze en maakt de waarde hoogst onzeker.

5.2.3 Vergelijk met meest kritische stoffen volgens TNO-rapport

Voor een deel van de stoffen waarvoor in deze notitie is bepaald of risicogrenzen worden overschreden is ook in de studie van TNO beoordeeld of overschrijding van de risicogrenzen plaatsvindt. In de studie van TNO worden zowel in bodem als in grondwater de risicogrenzen van de onderzochte stoffen niet overschreden. Wel bereiken de sedimentconcentraties 10% van de risicogrenzen voor de stoffen chroom, koper en zink. In het grondwater bereiken de concentraties 10% van de risicogrenzen voor de stoffen koper en mangaan. De belasting van bodem en grondwater met organische stoffen zijn tenminste een orde grootte 2 lager dan de risicogrenzen.

De door TNO gerapporteerde risicogrenzen komen voor een deel van de stoffen overeen met de door het RIVM afgeleide of voorgestelde risicogrenzen. Voor een aantal stoffen is dit niet het geval. Voor mangaan, wolfram, strontium, dioctyl adipaat en HMX geldt dat het verschil 1 orde grootte of minder is. Voor de metalen is uit het TNO-rapport niet te achterhalen op welke toxiciteitsgegevens deze waarden gebaseerd zijn en met welke methode ze zijn bepaald. Voor de organische stoffen geldt dat deze waarden vaak gebaseerd zijn op een zeer beperkte dataset. Hierdoor kan het wel of niet gebruiken van één toxiciteitsgegeven al leiden tot grote verschillen in de uitkomst.

Bij 2,4 dinitrotolueen wordt door TNO de critical MPC (Maximum Permissible Concentration) geciteerd, deze is gebaseerd op zowel een ecotoxicologische als een humane afweging. In dit RIVM briefrapport zijn humane risico's buiten beschouwing gelaten. Normaliter wordt bij de vaststelling van het critical MPC gekozen voor de laagste waarde (voor deze stof zou dat de MPC eco zijn).

Voor ammoniumperchloraat is het verschil erg groot, vier orde groottes (0,751 µg/L RIZA – 320 µg/L TNO). Het RIZA heeft de ad hoc MTR grondwater afgeleid van 1 toxiciteitsgegeven. TNO heeft gebruik gemaakt van data die niet publiekelijk beschikbaar zijn. Door de beperkte dataset heeft RIZA assessment factoren toegepast. TNO heeft gekozen voor de Lower Limit van de HC5, dit is een waarde die afgeleid kan worden uit een soortsgoelighedsverdeling. Echter voordat een soortsgoelighedsverdeling (Species Sensitivity Distribution) toegepast mag worden, dient aan diverse voorwaarden voldaan te worden. Zoals beschikken over voldoende toxiciteitsgegevens van de juiste taxonomische groepen (zie European Commission, 2003). De data zoals gerapporteerd in het rapport van TNO voldoen niet aan deze eisen.

Dezelfde argumentatielijijn geldt voor de door TNO afgeleide waarden van nitroglycerine en RDX. De verschillen tussen de door TNO en de in dit rapport gerapporteerde waarden zijn overigens minder groot zijn (anderhalf tot twee orde groottes).

6 Discussie en Conclusies

Voor de meeste stoffen waren risicogrenzen beschikbaar of is het mogelijk gebleken om risicogrenzen voor bodem en water af te leiden. Afhankelijk van de hoeveelheid gegevens zijn deze grenzen beter of slechter onderbouwd. Gezien de methodiek zijn de risicogrenzen bij weinig gegevens relatief lager dan bij meer gegevens. Dit wordt veroorzaakt door de compensatie (het toepassen van Assessment Factoren) die plaats vindt bij een beperkte dataset. Om de risico's als gevolg van bodembelasting te bepalen wordt primair aan deze risicogrenzen getoetst.

Alleen voor de stoffen mangaan, magnesium, strontium en aluminium was het niet mogelijk een ad hoc MTR voor bodem af te leiden. Voor (grond)water is de MTR voor aluminium zeer onzeker. De ad hoc MTR (grond)water voor magnesium is niet zinvol, vanwege de hoge concentraties van magnesium in zowel het zeewater als in de bodem.

Voor de meeste *anorganische stoffen* zijn of streefwaarden beschikbaar of gegevens beschikbaar over de (ranges van) achtergrondgehalten in bodem en grondwater in Nederland. Wanneer deze achtergrondgehalten zeer hoog zijn in vergelijking met de afgeleide risicogrens is dit in de beoordeling betrokken. Dit geldt niet voor de organische stoffen omdat die niet van nature voorkomen. Dit is van belang voor aluminium dat van nature in de bodemmatrix voorkomt. Voor wolfrام kan dit onvoldoende worden beoordeeld en verdient het achtergrondgehalte mogelijk aandacht.

Voor een aantal *organische stoffen* is het mogelijk dat concentraties in het grondwater ecologische risicogrenzen gaan overschrijden. Het gaat om 5 stoffen in het (grond)water, die het (ad hoc) MTR overschrijden. Voor deels dezelfde organische stoffen worden ook overschrijdingen van risicogrenzen in de vaste fase verwacht. Dit zijn 11 stoffen, daarvan overschrijden twee stoffen (dinitrotolueen, HMX) ook de ad hoc IW. Dinitrotolueen komt voor in diverse isomeren, waarbij de ad hoc MTR's en IW's grote verschillen laten zien. Gezien het indicatieve karakter van de berekeningen wordt aanbevolen een nadere analyse te doen of via monitoring na te gaan of deze stoffen daadwerkelijk worden aangetroffen. Met name afbraak zou ertoe kunnen leiden dat de ordegrötte die is berekend in de praktijk lager ligt. Via metingen zou nagegaan kunnen worden of deze concentraties verhoogd worden aangetroffen. Daarnaast is bij de afleiding van deze normen voor de isomeren voor bodem gerekend met een conservatieve waarde voor de Koc. Dit zorgt ervoor dat de waarden voor bodem lager uitvallen. Voor HMX geldt dat de waarde afgeleid is van een zeer beperkte dataset voor aquatische organismen. Dit betekent dat bij de afleiding van de ad hoc MTR assessment factoren zijn toegepast om rekening te houden met deze onzekerheid. Indien uit monitoring blijkt dat de concentraties de nu voorgestelde ad hoc MTR's en ad hoc IW's overschrijden, dan kan het zinvol zijn om deze MTR's en IW's opnieuw af te leiden (alleen dan niet op ad hoc basis, maar volgens de standaard procedure).

Dat vergeleken met de TNO studie wel overschrijdingen van het MTR niveau worden ingeschat kan meerdere redenen hebben. Belangrijkste is dat in het oppervlaktewater een veel grotere verdunning zal optreden van in poriewater-grondwater. Verder is in de TNO studie mogelijk afbraak meegenomen.

Aanbevolen wordt na te gaan wat de lokale achtergrondgehalten zijn van de anorganische componenten die van nature in de bodem voorkomen. Dit kan door bij de monitoring en toetsing een referentie gebied op te nemen. Dit gebied zal vergelijkbare condities (abiotisch, getijdewerking, etc.) moeten hebben, maar vrijwel geen belasting van het schietterrein kennen. Dit zouden de randen van het terrein kunnen zijn. Bij de beoordeling van de anorganische van nature voorkomende stoffen moet dan de lokale aanreiking beoordeeld worden met in deze rapportage opgenomen risicogrenzen.

Verder wordt aanbevolen om bij monitoring rekening te houden met de verwachte ruimtelijke verschillen. Verwacht mag worden dat er (sterke) lokale verschillen zijn in aangetroffen concentraties. Er zal gekeken moeten worden naar hoogte van de concentraties per deelgebied, maar ook naar het oppervlak of volume bodem en/of grondwater waar bepaalde concentraties optreden. De vraag die vooraf beantwoord moet worden is welk oppervlak of volume met overschrijding van het MTR acceptabel worden gevonden. Voor de interventiewaarde geldt, dat als deze overschreden zou worden, de omvang groter moet zijn dan 25 m³ verontreinigde grond en 50 m³ verontreinigd grondwater voordat gesproken wordt van een geval van bodemverontreiniging.

Tot slot zal van te voren beleidsmatig duidelijk dienen te zijn wat de consequenties van een eventuele overschrijding betekent. Op deze wijze wordt voorkomen dat na afloop van de metingen een discussie zal ontstaan over de te nemen vervolgacties. Deze acties kunnen zich zowel richten op het beter in beeld krijgen van de mogelijke effecten als op maatregelen om de belasting van bodem en grondwater met deze stoffen te voorkomen.

7 Referenties

- Beek, M., Ten Hulscher, D. Fleuren, R. 2006. Afleiding van 25 ad hoc MTR's 2006: Ammoniumperchloraat, RDX, nitro-cellulose, TNT, nitroglycerine, epichloorhydrinedimethylaminecopolymeer, 2,2,5,5-tetramethyl-tetrahydrofuran, carbohydrazide en 17 bestrijdingsmiddelen. RWS RIZA rapport 2006.036, ISBN 9789036913751. Rijkswaterstaat.
- Crane, M., Atkinson, C., Comber, S., Sorokin, N. 2007. Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: aluminium (inorganic monomeric) Science Report: SC040038/SR1, SNIFFER Report: WFD52(i). ISBN: 978-1-84432-651-8, Environment Agency, Bristol.
- Dirven-van Breemen, E.M., Lijzen, J.P.A., Otte, P.F., Vlaardingen, P. van, Spijker, J., Verbruggen, E.M.J., Swartjes, F.A., Groenenberg, J.E., Rutgers, M. 2007. Landelijke referentiewaarden ter onderbouwing van maximale waarden in het bodembeleid. RIVM rapport 711701053, RIVM, Bilthoven.
- European Commission (Joint Research Centre). 2003. Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances and Directive 98/9/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Part II. Ispra, Italy: European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection. Report no. EUR 20418 EN/2.
- EU. 2008. Draft Final Competent Authority Report Boric Acid. Version July 2008. Rapporteur Member State: the Netherlands.
- Inouye, L.S., Jones, R.P., Bednar, A.J. 2006. Tungsten effects on survival, growth and reproduction in the earthworm, *Eisenia fetida*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 25 No. 3, 763-768.
- Hansler, R.J., Traas, T.P., Mennes, W.C. 2006. Handreiking voor de afleiding van indicatieve milieukwaliteitsnormen. RIVM rapport 601503024, RIVM, Bilthoven.
- Hansler, R.J., Herwijnen, R. van, Posthumus, R. 2008. Indicatieve milieukwaliteitsnormen voor prioritair stoffen 2004. RIVM Rapport 601782012, RIVM, Bilthoven.
- Kabata-Pendias, A., Pendias H. 1992 Trace elements in soil and plants.
- RIVM. juni 2008. Advies 'bodemonreiniging als gevolg van verbrandingsproducten van munitie, 27 juni 2008. RIVM, Bilthoven.
- Salminen, R., Batista, M., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., de Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, V., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutera, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P., Olsson, S., Ottensen, R., Petersell, V., Plant, J., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandstrom, H., Siewers, U., Steenfelt, A., & Tarvainen, T. 2005, *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps* Otamedia Oy, Espoo.
- Smit, C.E., Fleuren, R. H.L.J. 2003a. Mangaan. Afleiding MTT-bodem. SEC-adviesrapport 09164a02. RIVM, Bilthoven.
- Smit, C.E., Fleuren, R.H.L.J. 2003b. Mangaan. Gegevens over achtergrondgehalten in Nederlandse bodems en adsorptie. SEC-adviesrapport 09164a03. RIVM, Bilthoven.
- Strigul, N., Koutsopyros, A., Arienti, P., Christodoulatos, Dermatas, D., Braidia, W. 2005. Effects of tungsten in environmental systems. *Chemosphere* 61, 248-258.
- Tauw, 2003. Verkennend bodemonderzoek huidige en voormalige schietdoelen De Vliehors te Vlieland. D.J.T. Langenkamp. Rapport nr. R001-4291892DTL-D01-D. Tauw bv, Deventer.
- Tauw, 2003. Achtergrondwaarden zware metalen Schietrange de Vliehors op Vlieland. D.J.T. Langenkamp. Rapport nr. R001-4280526JJS-D01-D. Tauw bv, Deventer

- TNO, 2007. Ecologische risico's van emissies ten gevolgen van schietactiviteiten op de Vliehors. R. Jongbloed, B. Meuken, P. de Vries, J. van der Wal. (rapport nt TNO-DV 2007 A196r) Rijswijk, mei 2007.
- Van de Plassche, E.J. 2003. Voorstel voor een ad hoc Maximale Toelaatbaar Risiconiveau voor aluminium in oppervlaktewater. L1574.A0/R0002/EVDP/TL, RWS-RIZA.
- Van der Veer, G. 2006, *Geochemical soil survey of the Netherlands. Atlas of major and trace elements in topsoil and parent material; assessment of natural and anthropogenic enrichment factors.*, Netherlands Geographical Studies edn, Koninklijk Nederlands Aardrijkskundig Genootschap.
- Van Vlaardingen, P.L.A., Verbruggen, E.M.J. 2007. Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of 'International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands' (INS). Revision 2007. RIVM rapport 601782001, RIVM, Bilthoven.
- Verschoor, A.J., Lijzen, J.P.A., van den Broek, H.H., Cleven, R.F.M.J., Comans, R.N.J., Dijkstra, J.J., Vermij, P.H.M. 2006. Kritische emissiewaarden voor bouwstoffen: Milieuhygiënische onderbouwing en consequenties voor bouwmaterialen. RIVM rapport 711701043/2006, RIVM, Bilthoven.
- Verweij, W., Reijnders, H.F.R., Prins, H.F., Boumans, L.J.M., Janssen, M.P.M., Moermond, C.T.A., de Nijs, A.C.M. Pieters, B.J., Verbruggen, E.M.J., Zijp, M.C. 2008. Advies voor drempelwaarden. RIVM rapport 607300005, RIVM, Bilthoven.

Geraadpleegde bronnen op internet in de periode 01-09-2008 tot 05-12-2008:

<http://www.e-toxBase.eu>

<http://rivm.nl/rvs>

<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>

<http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/21ecosar.htm>

<http://ecb.jrc.it/>

<http://www.freshney.org>

http://circa.europa.eu/Public/irc/env/bio_reports/library?l=/review_programme/ca_reports/wood_preservatives/published_18102006&vm=detailed&sb=Title

Bijlage 1 Normen en ad hoc normen

Overzicht van alle stoffen met bijbehorende normen en ad hoc normen. In de eerste twee tabellen staan de metalen, de organische stoffen volgen in de laatste twee tabellen.

Tabel 1-1 Normen Anorganisch

| Stof | SW grond | IW grond | SW grond-water ondiep | IW grond-water | Achtergrond waarde | Maximale waarden, wonen | Maximale waarden, industrie | MTR bodem | MTR grondwater | MTR opp.water totaal |
|-------------|----------|----------|-----------------------|----------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------|----------------|----------------------|
| Anorganisch | mg/kg | mg/kg | µg/l | µg/l | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | µg/l | µg/l |
| Aluminium | | | | | | | | | | |
| Antimoon | 3 | 15 | 0,15 | 20 | 4,00 | 15 | 22 | 4,53 | 6,3 | 7,2 |
| Chroom | 100 | 180 | 1 | 30 | 55 (AW2000) | 62 | 180 | 0,38 (MTT); 55,38* | 11 | 84 |
| Kobalt | 9 | 240 | 20 | 100 | 15 | 35 | 190 | 2,4 (MTT); 17,4* | 3,2 | 2,8 |
| Lood | 85 | 530 | 15 | 75 | 50 (AW2000) | 210 | 530 | 55 (MTT); 105* | 12,6 | 220 |
| Mangaan | | | | | | | | | | |
| Molybdeen | 3 | 190 | 5 | 300 | 1,5 | | | 39 (MTT); 40,5* | 290 | 290 |
| Wolfraam | | | | | | | | | | |
| Zink | 140 | 720 | 65 | 800 | 140 | 200 | 720 | 16 (MTT); 156* | 31 | 40 |
| Bismut | | | | | | | | | | |
| Boor | | | | | | | | | 650/180 | |
| Magnesium | | | | | | | | | | |
| Strontium | | | | | | | | | | |
| Koper | 36 | 190 | 15 | 75 | 40 (AW2000) | 54 | 190 | 3,4 (MTT); 43,3* | 2,4 | 3,8 |
| Fluoride | 500 | | 500 | | | | | | | 1500 |

* AW2000 als Cb

SW = Streefwaarde; IW = Interventiewaarde; MTR = Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau; AW2000 = Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau; AW2000 = Achtergrondwaarde 2000; Cb = Concentration background; MTT = Maximaal Toelaatbare Toevoeging.

Tabel 1-2 Ad hoc afgeleide waarde Anorganisch

| Stof | ad hoc MTR bodem mg/kg dwt | ad hoc IW bodem mg/kg dwt | ad hoc MTR (grond)water µg/L | ad hoc IW (grond)water µg/L | Opmerking |
|--------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------|
| Anorganisch | | | | | |
| Aluminium | niet mogelijk | niet mogelijk | 0,05 / 12 | | |
| Antimoon | | | | | |
| Chroom | | | | | |
| Kobalt | | | | | |
| Lood | | | | | |
| Mangaan | niet mogelijk | | 2,77 | 1050 | |
| Molybdeen | | | | | |
| Wolfraam | 0,396 | 508 | 29,8 | 19610 | |
| Zink | | | | | |
| Bismut | 0,00499 | | 0,0025 | | |
| Boor | 0,2 | | 640 | | |
| Magnesium | niet mogelijk, niet zinvol | niet mogelijk, niet zinvol | 115, niet zinvol | niet zinvol | |
| Strontium | niet mogelijk | niet mogelijk | 18,7 | | |
| Koper | | | | | |
| Fluoride | | | | | |

Tabel 1-3 Normen Organisch

| Stof | SW grond | IW grond | SW grond-water ondiep | IW grond-water | Achtergrond waarde | Maximale waarden, wonen | Maximale waarden, industrie | MTR bodem | MTR grondwater | MTR opp. water totaal |
|--|----------|----------|-----------------------|----------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------|----------------|-----------------------|
| Organisch | | | | | | | | | | |
| 2,2-Methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol) | | | | | | | | | | |
| Dicyclohexyl methane 4,4'-diisocyaanaat | | | | | | | | | | |
| Diocetyl adipaat | | | | | | | | | | |
| Di-n-propylamine | | | | | | | | | | |
| Ethyleenglycoldinitraat | | | | | | | | | | |
| HMX Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine | | | | | | | | | | |
| TNT | | | | | | | | | | 0,62 |
| Ammoniumperchloraat | | | | | | | | | | 7,5 |
| Dibutylfalaat | 0,13 | 160 | 10 | 430 | 0,07 | | 5 | 36 | | 10 |
| Dinitrotolueen | | | | | | | | | | |
| 2,3 dinitrotolueen | | | | | | | | | | |
| 2,6 dinitrotolueen | | | | | | | | | | |
| 3,5 dinitrotolueen | | | | | | | | | | |
| 2,5 dinitrotolueen | | | | | | | | | | |
| 2,4 dinitrotolueen | | | | | | | | | | |
| Nitroglycerine | | | | | | | | | | 0,4 |
| Nitrocellulose | | | | | | | | | | 0,74 |
| RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine | | | | | | | | | | 1,67 |
| Difenylamine | | | | | | | | | | |

Tabel 1-4 Ad hoc afgeleide waarde Organisch

| Stof | ad hoc MTR bodem mg/kg dwt | ad hoc IW bodem mg/kg dwt | ad hoc MTR (grond)water µg/L | ad hoc IW (grond)water µg/L | Opmerking |
|--|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|
| Organisch | | | | | |
| 2,2-Methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol) | 0,000062 | 0,491 | 0,00002 | 0,1587 | |
| Dicyclohexyl methane 4,4'-diisocyaanaat | 0,00091 | 0,973 | 0,068 | 72,5 | |
| Diocetyl adipaat | 0,114 | | 0,024 | | |
| Di-n-propylamine | 0,0099 | | 2 | | |
| Ethyleenglycoldinitraat | 0,0529 | 8,67 | 17,9 | 2930 | |
| HMX Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine | 0,017 | 1,704 | 15 | 1500 | |
| TNT | 0,196 | | 0,62 | | |
| Ammoniumperchloraat | 0,00451 | 45,5 | 0,751 | 7500 | |
| Dibutylfalaat | | | | | |
| Dinitrotolueen | | | | | |
| 2,3 dinitrotolueen | 0,003 | | 0,3 | | MPC eco |
| 2,6 dinitrotolueen | 0,002 | | 0,6 | | MPC eco |
| 3,5 dinitrotolueen | 0,026 | 13,86 | 6 | 2920 | MPC eco |
| 2,5 dinitrotolueen | 0,000436 | | 0,4 | | MPC eco |
| 2,4 dinitrotolueen | 0,0003 | 0,283 | 0,1 | 85 | MPC eco |
| Nitroglycerine | 0,00389 | 3,89 | 0,4 | 400 | |
| Nitrocellulose | 0,00000591 | 56,7 | 0,00613 | 57900 | |
| RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine | 0,00844 | 1,87 | 1,67 | 370 | |
| Difenylamine | 0,04588 | | 0,31 | | |

SW = Streefwaarde; IW = Interventiewaarde; MTR = Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau;

Bijlage 2 Beschikbare gegevens risicogrenzen

Metalen

Boor

In de onderstaande tabel staan de risicogrenzen voor boor die afgeleid zijn in verschillende kaders. De EU is bezig met het opstellen van een Competent Authority Report (CAR) voor de biocide boorzuur. Het openbare (maar nog niet definitieve rapport), dateert van 2006. Hierin zijn voor water en bodem PNEC-waarden afgeleid. In het rapport van Verweij et al. (2008) zijn de PNEC-waarden voor water gebruikt om drempelwaarden voor grondwater af te leiden. Verweij et al. (2008) heeft zich kunnen baseren op een meer recentere versie van de EU CAR voor boorzuur. Hieruit blijkt dat er verschillen zijn in de afgeleide PNEC-waarden. In het rapport van Verweij et al. (2008) worden alleen voor grondwater waarden gerapporteerd. Hoe de waarden in het definitieve rapport voor bodem zullen uitpakken is nog niet helder. De verwachting is dat dit geen grote verschillen zijn (meer dan 5 ordegrottes). Uit deze waarden kan een Verwaarloosbare Toevoeging (VT) worden afgeleid via PNEC/100. In de toekomst zullen de gegevens uit het EU-rapport gebruikt worden om de huidige Nederlandse risicogrenzen (Van de Plassche et al., 1999) te herzien. Voor boor is geen achtergrondwaarde bekend voor bodem.

Voorgesteld wordt om te werken met de waarden uit het EU-document uit 2006. Pas wanneer het EU-document definitief wordt zal het mogelijk zijn om de waarden over te nemen die ook gerapporteerd worden in Verweij et al. (2008).

| bodem (op basis drooggewicht) | grondwater | water |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0,2 mg/kg MTT^a | 640 µg/l MTT^a | 640 µg/l MTT^a |
| 0,002 mg/kg VT^a | 6,4 µg/l VT^a | 6,4 µg/l VT^a |
| | 180 µg/l MTT ^c | |
| | 1,8 µg/l MTT ^c | |
| 0,1 mg/kg MTT ^b | 650 µg/l MTT ^b | 650 µg/l MTT ^b |
| 0,001 mg/kg VT ^b | 6,5 µg/l VT ^b | 6,5 µg/l VT ^b |

^a EU (2006). Draft Competent Authority Report and Proposed Decision of The Netherlands in the context of the Possible inclusion of boric acid in Annex I of Council Directive 98/8/EC. Doc.IIA – Effects and Exposure Assessment – Active Substance May 2006.

^b Plassche E van de ; Hoop M van de ; Posthumus R ; Crommentuijn T. 1999. Risk limits for boron, silver, titanium, tellurium, uranium and organosilicon compounds in the framework of EU Directive 76/464/EEC. RIVM Rapport 601501005, RIVM, Bilthoven.

^c Verweij W ; Reijnders HFR ; Prins HF ; Boumans LJM ; Janssen MPM ; Moermond CTA ; Nijls ACM de ; Pieters BJ ; Verbruggen EMJ ; Zijp MC. 2008. Advies voor drempelwaarden. RIVM rapport 607300005, RIVM, Bilthoven.

Aluminium

Alleen aquatische toxiciteitsgegevens zijn beschikbaar. Het afleiden van een waarde voor bodem en sediment via evenwichtspartitie is niet mogelijk (Environment Agency, 2007).

Het RIZA (Van de Plassche, 2003) concludeert in een eerder onderzoek dat het niet zinvol is om een waarde voor sediment af te leiden omdat:

- de bijdrage van de antropogene toevoeging aan de van nature voorkomende gehalten zeer gering is en waarschijnlijk niet valt te bepalen;
- de beschikbaarheid van aluminium voor sediment organismen erg laag is in de meeste sedimenten;
- toxiciteitsdata uitgedrukt in mg/kg sediment niet beschikbaar zijn.

Voor water wordt onderscheid gemaakt tussen totaal aluminium en anorganisch monomeer aluminium. De laatste is de vorm waarin aluminium het meest toxisch is. Wanneer met deze vorm van aluminium wordt gerekend hoeft er geen achtergrondconcentratie bij opgeteld te worden (Environment Agency, 2007).

Het RIZA (Van de Plassche, 2003) hanteert een andere berekeningsmethode. Het achtergrondgehalte is vastgesteld op 300 µg/l (opgelost) en het bijbehorende achtergrondgehalte (totaal) is uitgaande van een gehalte van 30 mg/L gesuspendeerd materiaal is 1180 µg/L.

| |
|--------------------------------------|
| water |
| 0.05 µg/l MTT ^d |
| 0.0005 µg/l VT ^d |
| 12 µg/l MTT ^e (opgelost) |
| 312 µg/l MTR ^e (opgelost) |
| 300 µg/l VR ^e (opgelost) |
| 47 µg/l MTT ^e (totaal) |
| 1230 µg/l MTR ^e (totaal) |
| 1180 µg/l VR ^e (totaal) |

^d Crane M, Atkinson C, Comber S and Sorokin N. 2007. Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: aluminium (inorganic monomeric) Science Report: SC040038/SR1, SNIFFER Report: WFD52(i). ISBN: 978-1-84432-651-8, Environment Agency, Bristol.

^e Van de Plassche, E.J. 2003. Voorstel voor een ad hoc Maximale Toelaatbaar Risiconiveau voor aluminium in oppervlaktewater. L1574.A0/R0002/EVDP/TL, RWS-RIZA.

Zoals al aangegeven door de Crane et al. (2007) wordt het niet betrouwbaar geacht om een waarde voor sediment af te leiden via evenwichtspartitie.

Achtergrondgehalte aluminium:

Zand: 13200 +/- 5100 → minimum: **8100 mg/kg**

Mariene klei: 46600 +/- 13600 → minimum: 33000 mg/kg

Conclusie:

- Voor bodem wordt geen ad hoc MTR afgeleid, omdat dit niet mogelijk is via evenwichtspartitie en de waarde niet in verhouding staat tot het achtergrondgehalte.
- Voor water wordt wel een ad hoc MTR gerapporteerd, maar er wordt aangegeven dat deze waarde zeer onzeker is.

Mangaan

Door Smit en Fleuren is getracht om een MTT voor mangaan af te leiden (Smit en Fleuren, 2003a), met als resultaat een MTT van 0,4 mg/kg. Echter door beperkte beschikbaarheid van terrestrische

toxiciteitsgegevens, het feit dat het om een essentieel element gaat en het ontbreken van een achtergrondgehalte is dit geen betrouwbare en bruikbare waarde.

Achtergrondgehalten van 33 – 803 mg/kg in Nederland (Smit en Fleuren, 2003b).

Voor water is er wel een ad hoc MTR en ad hoc IW afgeleid. Deze zijn respectievelijk **2,77 µg/L** en **1050 µg/L**, zie voor verder details het einde van deze bijlage.

Smit, C.E., Fleuren, R. H.L.J. 2003a. Mangaan. Afleiding MTT-bodem. SEC-adviesrapport 09164a02. RIVM, Bilthoven.

Smit, C.E., Fleuren, R.H.L.J. 2003b. Mangaan. Gegevens over achtergrondgehalten in Nederlandse bodems en adsorptie. SEC-adviesrapport 09164a03. RIVM, Bilthoven.

Wolfraam

Voor wolfraam zijn enkele studies gevonden met terrestrische toxiciteitsgegevens.

Eisenia fetida, 80 dagen overleving

10, 100, 10000 mg/kg, 100% sterfte bij 10000, maar waarschijnlijk door pH-effect.

Strigul, N., Koutsopyros, A., Arienti, P., Christodoulatos, Dermatas, D., Braida, W. 2005. Effects of tungsten in environmental systems. Chemosphere 61, 248-258.

Eisenia fetida, overleving

LC50 14 d. (OECD grond)= **3960 mg/kg tungsten**

LC50 14 d. (Veldgrond) = 6250 mg/kg tungsten

Eisenia fetida, Reproductie 28 d.

(Veldgrond) ≥ 704 mg/kg (eerste concentratie in de range, waarbij de reproductie al 0 is).

| | | | | |
|------------|-------|----------|------------------|---------|
| OECD | 4% OM | 27% Klei | 3% Silt 70% Zand | pH 7,40 |
| Field soil | 1% OM | 26% Klei | 72% Silt 3% Zand | pH 6,72 |

Inouye, L.S., Jones, R.P., Bednar, A.J. 2006. Tungsten effects on survival, growth and reproduction in the earthworm, *Eisenia fetida*. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 25 No. 3, 763-768.

Er is maar 1 taxonomische groep beschikbaar, waarvan de laagste L(E)C50 waarde wordt gebruikt bij de afleiding van het ad hoc MTR: 3960 mg/kg. Dit leidt tot de toepassing van een assessment factor van 10000. Ad hoc MTR bodem wordt: $3960/10000 = \mathbf{0,3960 \text{ mg/kg}}$.

Het is niet mogelijk om via evenwichtspartitie een waarde af te leiden, de K_p varieert tussen 10 en 50000. (In de procedure is het gebruikelijk om een vergelijking te maken tussen de waarde afgeleid via evenwichtspartitie en via experimentele data.)

Ad hoc MTR water: **29,8 µg/L**; ad hoc IW water: **19610 µg/L**; ad hoc IW bodem: **508 mg/kg**; voor details zie document Wolfraam achteraan deze bijlage.

Bismut

Er zijn geen terrestrische toxicologische data beschikbaar voor bismut. Bismut lijkt in gedrag erg op lood en daarom is besloten om de K_d -waarde voor lood toe te passen voor Bismut. Dit is een arbitraire keuze en dit

maakt de waarde hoogst onzeker. Via evenwichtspartitie is uit aquatische toxicologische data een ad hoc MTR voor bodem afgeleid. Met dezelfde data is ook een ad hoc MTR water afgeleid. Details staan achteraan deze bijlage.

Ad hoc MTR water: **2500 µg/L**; ad hoc MTR bodem: **0,00499 mg/kg**.

Magnesium

Er zijn geen terrestrische toxicologische data beschikbaar voor magnesium. En voor magnesium is geen Kd-waarde beschikbaar hierdoor is het niet mogelijk om via evenwichtspartitie een norm voor bodem af te leiden.

De aquatische toxicologische data zijn gebruikt om een ad hoc MTR voor water af te leiden.

De waarde is 115 µg/L. Voor zowel bodem als water geldt dat er hoge concentraties in de bodem en in het zeewater aanwezig zijn. Voor bodem 1000-2000 mg/kg en voor zeewater 1200 mg/L. De afgeleide ad hoc MTR voor (grond)water staat dus in geen verhouding tot de achtergrondgehalten en zal dus ook niet gebruikt worden. Details staan achteraan deze bijlage.

Strontium

Er zijn geen terrestrische toxicologische data beschikbaar voor strontium en er is ook geen Kd-waarde beschikbaar. Hierdoor is het niet mogelijk om via evenwichtspartitie een norm voor bodem af te leiden. De aquatische toxicologische data zijn gebruikt om een ad hoc MTR voor water af te leiden. De waarde is **18,7 µg/L**. Details staan achteraan deze bijlage.

Organische stoffen

TNT, Ammoniumperchloraat, Nitroglycerine, Nitrocellulose en RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine

Voor bovenstaande staande stoffen zijn in 2006 door het RIZA en RIVM ad hoc MTR's afgeleid (Beek et al. 2006). Deze waarde zijn overgenomen in deze rapportage.

Beek, Margriet, Ten Hulscher, Dorien, Fleuren, Roel. 2006. Afleiding van 25 ad hoc MTR's 2006. Ammoniumperchloraat, RDX, nitro-cellulose, TNT, nitroglycerine, epichloorhydrinedimethylaminecopolymeer, 2,2,5,5-tetramethyl-tetrahydrofuran, carbohydrazide en 17 bestrijdingsmiddelen. RWS RIZA rapport 2006.036, ISBN 9789036913751.

Voor ammoniumperchloraat, Nitroglycerine, Nitrocellulose en RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine moet ook een ad hoc interventiewaarde (IW) afgeleid worden. Dit is uitgevoerd met de gegevens uit het bovenstaande rapport.

Ammoniumperchloraat → Het ad hoc MTR voor water is gebaseerd op een L(E)C50 voor *Daphnia pulex*. De aanname hierbij is dat er maar één toxiciteitsgegeven is. Daar wordt een AF van 10000 op toegepast. $7,5 \mu\text{g/L} * 10000 = 75000 \mu\text{g/L}$ (originele toxiciteitsgegeven voor *Daphnia pulex*). Voor (grond)water wordt de ad hoc IW: $L(E)C50/10 = 75000/10 = 7500 \mu\text{g/L}$.

Voor bodem geldt:

ad hoc IW eco bodem = ad hoc IW eco water x $K_{\text{bodem/water}} \times 1000/1700$ (RHO bodem) = $7500 \mu\text{g/L} \times 3,1/1,7 = 13676 \mu\text{g/kg wwt}$.

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:

$$13676 \times 3,33 = 4,55 \times 10^4 \mu\text{g/kg dwt.}$$

Nitrocellulose → Het ad hoc MTR voor water is gebaseerd op een L(E)C50 voor *Selenastrum capricornutum*. De aanname hierbij is dat er maar één toxiciteitsgegeven is. Daar wordt een AF van 10000 op toegepast. $57,9 \mu\text{g/L} \times 10000 = 579000 \mu\text{g/L}$ (originele toxiciteitsgegeven voor *Selenastrum capricornutum*).

Voor (grond)water wordt de ad hoc IW: $L(E)C50/10 = 579000/10 = 57900 \mu\text{g/L}$.

Voor bodem geldt:

$$\text{ad hoc IW eco bodem} = \text{ad hoc IW eco water} \times K_{\text{bodem/water}} \times 1000/1700 \text{ (RHObodem)} = 57900 \mu\text{g/L} \times 0,5/1,7 = 17029 \mu\text{g/kg wwt.}$$

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:

$$17029 \times 3,33 = 5,67 \times 10^4 \mu\text{g/kg dwt.}$$

Nitroglycerine → Het ad hoc MTR voor water is gebaseerd de basisset met daarin acute data. Het geometrisch gemiddelde van al de L(E)C50/10 wordt gebruikt voor het afleiden van de IW.

| Species | Duur (uur) | parameter | Waarde (mg/l) |
|----------------------------------|------------|-----------|---------------|
| Vissen | | | |
| <i>Lepomis macrochirus</i> | 96 uur | LC50 | 1,38 |
| <i>Ictalurus punctatus</i> | 96 uur | LC50 | 3,2 |
| <i>Oncorhynchus mykiss</i> | 96 uur | LC50 | 2,8 |
| <i>Pimephales promelas</i> | 96 uur | LC50 | 3,6 |
| Cladocera | | | |
| <i>Daphnia magna</i> | 48 uur | LC50 | 32 |
| <i>Asellus militaris</i> | 48 uur | EC50 | 50 |
| <i>Gammarus fasciatus</i> | 48 uur | EC50 | 50 |
| Algen | | | |
| <i>Navicula pelliculosa</i> | 96 uur | EC50 | 1,8 |
| <i>Selenastrum capricornutum</i> | 96 uur | EC50 | 0,4 |

Het geometrisch gemiddelde is: $5.15 \text{ mg/L}/10 = 0.515 \text{ mg/l} = 515 \mu\text{g/L} = \text{ad hoc IW voor water.}$

Voor bodem geldt:

$$\text{ad hoc IWeco bodem} = \text{ad hoc IWeco water} \times K_{\text{bodem/water}} \times 1000/1700 \text{ (RHObodem)} = 515 \mu\text{g/L} \times 4,96/1,7 = 1502 \mu\text{g/kg wwt.}$$

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:

$$1502 \times 3,33 = 5003 \mu\text{g/kg dwt} = 5,0 \text{ mg/kg dwt.}$$

RDX → Het ad hoc MTR voor water is gebaseerd op 2 NOEC's voor 2 basisgroepen. De laagste daarvan is gerapporteerd (500 $\mu\text{g/L}$). Ook is er nog een L(E)C50 voor vis *Lepomis macrochirus* (3700). Voor de IW afleiding wordt een vergelijk gemaakt tussen L(E)C50/10 en de NOEC. In dit geval is de L(E)C50 waarde lager. Dit leidt tot de volgende IW: $L(E)C50/10 = 3700/10 = 370 \mu\text{g/L}$.

Voor bodem geldt:

ad hoc IWeco bodem = ad hocIWeco water x Kbodem/water x 1000/1700 (RHObodem) = 370 µg/L x 2,58/1,7 = 561 µg/kg wwt.

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:
 $561 \times 3,33 = 1,87 \times 10^3 \mu\text{g/kg dwt}$.

Dinitrotolueen

In Hansler et al. (in druk). Wordt een overzicht gegeven van indicatieve milieukwaliteitsnormen voor prioritaire stoffen. Dinitrotolueen is een stof waarvoor diverse isomeren bestaan. De onderstaande tabel geeft per isomeer de ad hoc eco MTR waarde voor oppervlaktewater en bodem. N.B. hier zijn dus niet de critical MPC's gerapporteerd, maar alleen de **eco** waarden, omdat voor deze locatie alleen ecologie van belang is.

| MTR | Bodem mg/kg | Oppervlaktewater µg/l |
|--------------------|-------------|-----------------------|
| 2,3 dinitrotolueen | 0.003 | 0,3 |
| 2,6 dinitrotolueen | 0.002 | 0,6 |
| 3,5 dinitrotolueen | 0.026 | 6 |
| 2,5 dinitrotolueen | 0.000436 | 0,4 |
| 2,4 dinitrotolueen | 0.0003 | 0,1 |

Hansler, R.J., Van Herwijnen, R. Posthumus, R. (2008) Indicatieve milieukwaliteitsnormen voor prioritaire stoffen 2004. RIVM Rapport 601782012/2008, RIVM, Bilthoven.

2,4 dinitrotolueen → Het ad hoc MTR voor water is gebaseerd op: LC50 aanwezig voor 3 groepen + NOEC's voor 2 groepen. NOECmin voor kreeft en LC50 min voor alg → LC50 min < NOECmin → ad hoc MTRwater = LC50min/100 = 0.011/100 = 0.0001 mg/l.

Ecotoxiciteit (Hansler et al. 2008)

| Species | duur (uur) | parameter | waarde (mg/l) |
|--|------------|-----------|---------------|
| Vissen | | | |
| <i>Pimephales promelas</i> | 96 | LC50 | 31 |
| <i>Danio rerio</i> | 96 | LC50 | 10 |
| <i>Gasterosteus aculeatus</i> | 96 | LC50 | 1,3 |
| <i>Gasterosteus aculeatus</i> | 35 d | NOEC | 0,77 |
| Invertebraten | | | |
| <i>Daphnia magna</i> | 48 | EC50 | 22,5 |
| <i>Daphnia magna</i> | 21 d | NOEC | 0,02 |
| <i>Daphnia magna</i> | 21 d | NOEC | 0,04 |
| Algen | | | |
| <i>Anacystis aeruginosa</i> | 96 | EC50 | 0,07 |
| <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> | 96 | EC50 | 0.011 |
| <i>Chlorella pyrenoidosa</i> | 96 | EC50 | 3,5 |
| <i>Oscillatoria agardhii</i> | 96 | EC50 | 0,36 |

Voor de IW afleiding wordt het geometrisch gemiddelde van de NOEC's vergeleken met het geometrisch gemiddelde van de L(E)C50's/10.

Geomean NOEC's = 85 µg/L < Geomean L(E)C50's/10 = 131 µg/L → De IW voor water wordt het geometrisch gemiddelde van de NOEC's = **85 µg/L**.

Voor bodem geldt:

ad hoc IWeco bodem = ad hocIWeco water x Kbodem/water x 1000/1700 (RHObodem) = 85 µg/L x 1,72/1,7 = 86 µg/kg wwt.

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:
86 x 3,33 = **286 µg/kg dwt.**

3,5 dinitrotolueen → De ad hoc MTR voor water is gebaseerd op LC50's voor 2 groepen (19 mg/L vis; 45 mg/L Daphnia) → AF = 3000 → ad hoc MTRwater = 19/3000 = 0.006 mg/l.
Voor de IW afleiding wordt het geometrisch gemiddelde van de LC50's bepaald en gedeeld door 10, dit is **2924 µg/L.**

Voor bodem geldt:
ad hoc IWeco bodem = ad hocIWeco water x Kbodem/water x 1000/1700 (RHObodem) = 2924 µg/L x 2,42/1,7 = 4162 µg/kg wwt.

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:
4162 x 3,33 = **13861 µg/kg dwt.**

De Kbodem-water waarden zijn gebaseerd op een Koc QSAR voor 'Predominantly hydrophobics' (Van Vlaardingen en Verbruggen, 2007). Voor deze stoffen is het wellicht beter om de Koc QSAR voor Nitrobenzenen te kiezen. Dit leidt tot een minder conservatieve norm. Echter om consistent te blijven met de ad hoc MTR, is besloten toch de in Hansler et al. (2008) gerapporteerde Koc toe te passen bij de afleiding van de ad hoc IW.

Difenylamine

Voor Difenylamine zijn ad hoc MTR's afgeleid voor bodem en water, voor de details zie het document difenylamine verder in deze bijlage. Ad hoc MTR water: **0,31 µg/L**; ad hoc MTR bodem: **0,04588 mg/kg**.

Ethyleenglycoldinitraat

Er zijn voor deze stof geen normen beschikbaar en alleen maar QSAR gegevens. De kwaliteit van de QSAR gegevens is onzeker, omdat de stof ingedeeld wordt bij 'neutral organics', terwijl de stof toxischer zou kunnen zijn.

Basisset + 2 NOEC's → NOECmin < LC50 min → NOECmin/100.
17,9/100 = 0,179 mg/L = 179 µg/L. AF van 10 vanwege het feit dat het QSAR data zijn. 179 µg/L/10 = **17,9 µg/L.**

ad hoc MTReco bodem = ad hocMTReco water x Kbodem/water x 1000/1700 (RHObodem) = 17,9 µg/L x 1.51 / 1,7 = 15,9 µg/kg wwt.

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:
15,9 x 3,33 = **52,95 µg/kg dwt = 0,053 mg/kg dwt.**

2,2'-Oxybisethanol, Dinitrate lijkt een vergelijkbare stof qua gedrag vergeleken met ethyleenglycoldinitraat. Er wordt een vergelijking gemaakt tussen de waarde afgeleid voor deze stof (op basis van toxiciteitsgegevens) en voor ethyleenglycoldinitraat (op basis van onzekere QSAR's), een zogeheten read across.

L(E)C50 data voor de basisset → L(E)C50min met AF van 1000. $39.1 \text{ mg/L}/1000 = 0.0391 \text{ mg/L} = 39.1 \text{ µg/L}$. ad hoc MTReco water van **39.1 µg/L**.

Voor bodem geldt:

ad hoc MTReco bodem = ad hoc MTReco water x $K_{\text{bodem/water}} \times 1000/1700$ (RHObodem) = $39,1 \text{ µg/L} \times 0,65/1,7 = 14,95 \text{ µg/kg wwt}$.

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:

$14,95 \times 3,33 = \mathbf{49,78 \text{ µg/kg dwt}}$.

Conclusie:

De laagste waarde wordt verkregen door de afleiding via QSAR (water). Voor ethyleenglycoldinitraat worden de volgende ad hoc MTR's voorgesteld:

Water: **17,9 µg/L**

Bodem: **52,95 µg/kg dwt = 5,295 x10⁻² mg/kg dwt**

Voor de IW afleiding worden de QSAR-gegevens van ethyleenglycoldinitraat gebruikt.

Er zijn L(E)C50's voor de basisset en 2 NOEC's voor 2 groepen. Er wordt een vergelijking gemaakt tussen het geometrisch gemiddelde van de L(E)C50's/10 en het geometrisch gemiddelde van de NOEC's.

Geomean L(E)C50's/10 = 29,3 mg/L → correctie voor QSAR AF 10 → 2,93 mg/L = 2930 µg/L.

Geomean NOEC's = 31,1 mg/L → correctie voor QSAR AF 10 → 3,11 mg/L = 3110 µg/L.

Het geomean van de L(E)C50's is lager dan dat van de NOEC's → geomean L(E)C50's met AF van 10.

29,3 mg/L → correctie voor QSAR AF 10 → 2,93 mg/L = **2930 µg/L**.

Voor bodem geldt:

ad hoc IWeco bodem = ad hoc IWeco water x $K_{\text{bodem/water}} \times 1000/1700$ (RHObodem) = $2930 \text{ µg/L} \times 1,51/1,7 = 2602,5 \text{ µg/kg wwt}$.

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:

$260,25 \times 3,33 = \mathbf{8666 \text{ µg/kg dwt} = 8,67 \text{ mg/kg dwt}}$.

Dicyclohexyl methane 4,4'-diisocynaat → Het ad hoc MTR voor water is gebaseerd op 2 QSAR LC50's voor 2 basisgroepen. 25,8 mg/L voor vis en 2,04 mg/L voor *Daphnia*. Voor de IW afleiding wordt het geometrisch gemiddelde van de 2 L(E)C50's bepaald, dit is 7,25 mg/L. Deze waarde wordt gedeeld door 10 vanwege het feit dat het QSAR's zijn en vervolgens gedeeld door 10 vanwege het feit dat het acute data zijn. De ad hoc IW voor water wordt dan: $7,25/10/10 = 0,725 \text{ mg/l} = \mathbf{72,5 \text{ µg/L}}$.

Voor bodem geldt:

ad hoc IWeco bodem = ad hoc IWeco water x $K_{\text{bodem/water}} \times 1000/1700$ (RHObodem) = $72,5 \text{ µg/L} \times 6,85/1,7 = 292 \text{ µg/kg wwt}$.

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht: $292 \times 3,33 = \mathbf{973 \text{ µg/kg dwt}}$.

Verdere details over de afleiding de MTR's en IW's van deze stoffen staan achteraan deze bijlage.

HMX Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine

Het ad hoc MTR voor water is gebaseerd op LC50's voor 3 basisgroepen. Echter er is maar één L(E)C50 (15 mg/L) met een reëel getal, de andere waarden van '> waarden'. Voor de IW afleiding wordt het geometrisch gemiddelde van de L(E)C50's bepaald. Omdat het niet mogelijk is om de '> waarden' mee te nemen in het geometrisch gemiddelde, wordt alleen gebruik gemaakt van de waarde van 15mg/L. Deze waarde wordt gedeeld door 10 vanwege het feit dat het een LC50 is. De ad hoc IW voor water wordt dan: $15/10 = 1,5 \text{ mg/l} = 1500 \text{ } \mu\text{g/L}$.

Voor bodem geldt:

ad hoc IWeco bodem = ad hocIWeco water x Kbodem/water x 1000/1700 (RHObodem) = $1500 \text{ } \mu\text{g/L} \times 0,58/1,7 = 512 \text{ } \mu\text{g/kg wwt}$.

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:

$512 \times 3,33 = 1704 \text{ } \mu\text{g/kg dwt}$.

2,2 methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol) → Het ad hoc MTR voor water is gebaseerd op 2 QSAR LC50's voor 2 basisgroepen. 0,042 mg/L voor vis en 0,006 mg/L voor alg. Voor de IW afleiding wordt het geometrisch gemiddelde van de 2 L(E)C50's bepaald, dit is 0,01587 mg/L. Deze waarde wordt gedeeld door 10 vanwege het feit dat het QSAR's zijn en vervolgens gedeeld door 10 vanwege het feit dat het acute data zijn. De ad hoc IW voor water wordt dan: $0,01587 / 10/10 = 0,0001587 \text{ mg/l} = 0,1587 \text{ } \mu\text{g/L}$.

Voor bodem geldt:

ad hoc IWeco bodem = ad hocIWeco water x Kbodem/water x 1000/1700 (RHObodem) = $0,1587 \text{ } \mu\text{g/L} \times 1,58 \times 10^3 / 1,7 = 147 \text{ } \mu\text{g/kg wwt}$.

Omrekening naar NL-bodem en op basis van drooggewicht:

$147 \times 3,33 = 491 \text{ } \mu\text{g/kg dwt}$.



RIVM

Rijksinstituut
voor Volksgezondheid
en Milieu

Postbus 1
3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl