



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Chemische samenstelling van vijftig stookoliemonsters 2017-2018

RIVM Briefrapport 2018-0097
M.H. Broekman



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Chemische samenstelling van vijftig stookoliemonsters 2017-2018

RIVM Briefrapport 2018-0097
M.H. Broekman

Colofon

© RIVM 2019

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.

DOI 10.21945/RIVM-2018-0097

M.H. Broekman (auteur), RIVM

Contact:

Marcel Broekman

Centrum Veiligheid

Marcel.broekman@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van Inspectie Leefomgeving en Transport in het kader van Programma Ondersteuning ILT – Milieu & Veiligheid – M/450002

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven

Nederland

www.rivm.nl

Publiekssamenvatting

Chemische samenstelling van vijftig stookoliemonsters 2017-2018

In 2017 en 2018 zijn in opdracht van de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) brandstofmonsters van 50 zeeschepen in de Rotterdamse haven onderzocht. Het ging om schepen die van buiten Europa kwamen. De ILT wil duidelijkheid over de chemische samenstelling van stookolie om te kunnen beoordelen of de uitstoot van zeeschepen een risico vormt voor het milieu.

Nadat laboratoria de chemische samenstelling hebben bepaald, heeft het RIVM deze meetresultaten geanalyseerd en geïnterpreteerd. De chemische samenstelling van de stookolie laat voor een aantal stoffen een normaal beeld zien. Zo voldoet de concentratie zwavel in alle monsters aan de norm. Wel blijkt de stookolie schadelijke stoffen te bevatten en stoffen die als zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) zijn aangemerkt. In Europa is afgesproken om deze stoffen geleidelijk aan niet meer te gebruiken.

De aangetroffen zeer zorgwekkende stoffen zijn onder andere lood(verbindingen), trichlooretheen en cyclododecatrien en mogen niet in stookolie zitten. De schadelijke polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), zoals naftaleen en benzo(a)pyreen, zitten in stookolie omdat ze van nature in ruwe aardolie voorkomen. Deze stoffen zijn echter in zeer hoge gehalten in de stookolie van enkele zeeschepen aangetroffen, waardoor de samenstelling van deze olie anders is dan verwacht.

De samenstelling van stookolie kan doorgaans sterk variëren, wat vooral door het productieproces komt. Ruwe aardolie wordt in een raffinaderij verhit en afgekoeld om verschillende soorten aardolieproducten te maken. Aan de restantolie die na dit proces 'overblijft', worden organische vloeistoffen toegevoegd om deze ook als stookolie te kunnen gebruiken. Hoewel dit bijmengen nodig is, is het vaak niet duidelijk welke stoffen hiervoor worden gebruikt en of ze daarvoor zijn toegestaan. De gemeten afwijkingen in de brandstofmonsters kunnen er op duiden dat de olie met ongewenste vloeistoffen is bijgemengd.

Kernwoorden: stookolie, zeeschepen, chemische analyse, gevaarlijke stoffen, ZZS, bijmenging

Synopsis

Chemical composition of fifty fuel oil samples 2017-2018

On instructions from the Human Environment and Transport Inspectorate (ILT), fuel samples from 50 marine vessels in the port of Rotterdam were examined in 2017 and 2018. These were ships that came from outside Europe. The ILT wants clarity about the chemical composition of fuel oil so that it can assess whether the emissions from ocean-going ships present an environmental risk.

After laboratories had determined the chemical composition, the National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) analysed and interpreted the results. The chemical composition of the fuel oil appeared to be normal for a number of substances. The levels of sulphur in all samples met the norm, for instance. The fuel oil did however transpire to contain harmful substances and substances that are classified as substances of very high concern (SVHC). There is an agreement in Europe that these substances should gradually be phased out.

The substances of very high concern found include lead compounds, trichloroethene and cyclododecatriene, which should not be present in fuel oil. Fuel oil contains harmful polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) such as naphthalene and benzo(a)pyrene because these substances are naturally present in crude oil. These substances were however found at very high levels in the fuel oil of a number of ocean-going vessels, so that the composition of that oil was different than expected.

The composition of fuel oil can often vary widely, largely as a result of the production process. Crude oil is heated in a refinery and then cooled down to make various petroleum products. Organic liquids are then added to the residual oil that remains after this process so that it can also be used as fuel oil. Although this blending is necessary, it is often unclear what substances are used for the purpose and whether they are permitted. The abnormalities determined in the fuel samples could indicate that undesirable liquids have been mixed in with the oil.

Keywords: fuel oil, marine vessels, chemical analysis, hazardous substances, substances of very high concern, SVHC, blending

Inhoudsopgave

Samenvatting — 9

1 Inleiding — 13

1.1 Achtergrond — 13

1.2 Doel — 14

1.3 Leeswijzer — 15

2 Werkwijze — 17

3 Interpretatie meetresultaten stookoliemonsters — 23

3.1 Chemische elementen in stookolie — 23

3.2 Organische stoffen in stookolie — 28

3.3 Gevaarlijke en zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) — 39

3.4 Kwalitatief totaal beeld van de bijzonderheden per stookoliemonster — 41

4 Conclusies — 47

Samenvatting

Het Rijks Instituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) heeft in opdracht van de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) in samenwerking met het Nederlands Forensisch Instituut (NFI) en het laboratorium van SGS onderzoek gedaan naar de chemische samenstelling van stookolie die wordt gebruikt in de zeescheepvaart. De ILT constateert dat er nog veel onduidelijk is over de samenstelling van stookolie en de gevolgen daarvan voor de luchtemissies. Ook de verschillende stappen in de productieketen van stookolie die voorafgaan aan de levering van brandstoffen aan zeeschepen zijn niet transparant. Zo bestaan vermoedens van mogelijke bijmenging van andere stoffen zoals gebruikte smeerolie, oplosmiddelen en zware metalen en hun verbindingen. Dit onderzoek is bedoeld om meer duidelijkheid te krijgen over de chemische samenstelling van de stookolie en de te verwachten effecten voor de luchtemissies.

De (zware) stookolie waarop zeeschepen buiten het *Sulphur Emission Control Area* – SECA - (dit is het Kanaal, de Noordzee en de Baltische zee) varen, mag op grond van internationale scheepvaartregelgeving niet meer zwavel bevatten dan 3,5 massaprocent. Binnen het SECA vaargebied geldt de strengere zwavelnorm van 0,1 massaprocent. Dit betekent in de praktijk dat zeeschepen die op zware stookolie het SECA vaargebied willen binnenvaren twee soorten scheepsbrandstoffen aan boord hebben, waarbij er tijdig moet worden overgeschakeld van een hoogzwavelige (residuale) brandstof naar een laagzwavelige (destillaat) brandstof. Verder mogen scheepsbrandstoffen geen schadelijke stoffen bevatten die een gevaar opleveren voor i) de veiligheid van de werknemers, ii) de werking van de scheepsmotor en iii) de leefomgeving door de (extra) uitstoot van schadelijke stoffen via de rookgassen van zeeschepen.

In 2017 heeft de ILT brandstofmonsters verzameld van vijftig zeeschepen die van buiten het SECA vaargebied de Rotterdamse zeehaven als bestemming hadden. In het onderhavige rapport wordt verslag gedaan van de uitkomsten van een onderzoek naar de chemische samenstelling van deze monsters. De samenstelling is bepaald door het laboratorium van SGS en door het NFI. Het laboratorium van SGS heeft de gehalten van de chemische elementen gemeten. Het NFI heeft de gehalten van target (vooraf geselecteerde) organische stoffen gemeten en de detectie en identificatie van non-target organische stoffen verricht. Aanvullend heeft SGS in alle stookoliemonsters de PCB gehalten bepaald. In de stookoliemonsters van drie zeeschepen met relatief hoge totaal-chloor gehalten heeft SGS tevens de extraheerbaar organisch-halogen verbindingen (EOX) en individuele organohalogenverbindingen chemisch geanalyseerd. Het RIVM heeft de meetwaarden bestudeerd en getoetst aan verschillende kaders voor de brandstofkwaliteit.

De lijst van target stoffen is vooraf door de ILT in overleg met het RIVM en het NFI samengesteld. Bij de selectie is rekening gehouden met

verschillende (wettelijke) toetsingskaders¹. Tevens is in dit onderzoek aandacht besteed aan de zeer zorgwekkende stoffen (ZZS), vanwege de prioriteit in het Nederlandse beleid om deze stoffen zoveel mogelijk uit de leefomgeving te weren.

Aangetroffen brandstofkwaliteit

Uit het onderzoek blijkt dat het zwavelgehalte van de bemonsterde stookolie van elk zeeschip afzonderlijk voldoet aan de wettelijke grenswaarde van 3,5 massaprocent. De samenstelling van de stookolie laat voor wat betreft de chemische elementen grotendeels een normaal beeld zien, waarbij er geen indicaties zijn van mogelijke bijmenging van gebruikte smeerolie en zware metalen en hun verbindingen. Wel zijn verhoogde loodgehalten aangetroffen in de stookoliemonsters van 15 zeeschepen. De brandstofkwaliteit is hierdoor afwijkend van de samenstelling van stookolie die verwacht mag worden volgens wettelijk toegestane productie en leveringsmethode. Lood en loodverbindingen staan op de ZZS lijst van het RIVM.

Het totaal-chloor gehalte gecombineerd met te hoge gehalten van enkele geïdentificeerde organochloorverbindingen geven een aanwijzing dat het stookoliemonster van één zeeschip te hoge gehalten organohalogeenvverbindingen bevat. Één van de aangetroffen organochloorverbindingen is trichlooretheen. Deze stof staat op de ZZS lijst die te vinden is op de RIVM website. Geen van de vijftig stookoliemonsters bevatten PCB, linaan en hexachloorbenzeen (persistent organic pollutants).

Verder is in het stookoliemonster van één zeeschip een te hoog gehalte methylvetzuuresters (FAME) aangetoond wat zeer waarschijnlijk wijst op de bijmenging van teveel biodiesel in de stookolie.

In de monsters van acht zeeschepen zijn hoge gehalten polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) en benzo(a)pyreengehalten gevonden die de stookolie afwijkend maken ten opzichte van de te verwachten samenstelling. De hoge PAK gehalten zijn vooral te verklaren door de relatief hoge naftaleengehalten. Naftaleen is eveneens een ZZS en kan als blend zijn bijgemengd. Dit kunnen petroleumdestillaten en of restantoliën van aardolie en of steenkooldestillaten zijn.

In de stookolie van drie zeeschepen is 1,5,9-cyclododecatrieen (CDT) aangetoond. De stof staat op de ZZS lijst en geeft aanwijzing voor de ongewenste bijmenging van blends uit de CDT productie.

Op basis van de chemische analyse van de target en non-target stoffen zijn in vrijwel alle stookoliemonsters één of meerdere oplosmiddelen (aniline, koolstofdisulfide, ethaandiol, aceton), alcoholen (methanol, ethanol, 2-propanol, 2-butanol), fenylalcoholen (fenylethanol, fenoxylethanol, fenoxipropanol) en of organochloorverbindingen (trichlooretheen, tetrachlooretheen, 1,1,2 trichloorethaan; 1,1,2,2 tetrachloorethaan, 1,2 dichloorethaan, dichlooralkeen) in relatief lage gehalten aangetoond. Deze stoffen komen niet "van nature" in aardolie voor waarmee de stookolie wordt gemaakt. Uitgezonderd trichlooretheen staan de genoemde stoffen niet op de ZZS lijst.

¹ Marpol annex VI (zwavel), Besluit Organisch-Halogeenv gehalte Brandstoffen (bv PCB en EOX), POP verordening (bv. PCB, linaan, hexachloorbenzeen, pentachloorfenol, PAK, benzo(a)pyreen), de zwarte stoffenlijst (bv alkylfenolen, PAK, benzo(a)pyreen, zware metalen) en ISO 8217:2017 (bv fatty acid methyl esters ofwel FAME, calcium-, fosfor- en zinkgehalte als indicator van gebruikte smeerolie)

Gevolgen voor de luchtemissies

De schadelijke stoffen die zijn aangetoond in de stookolie van de zeeschepen zullen grotendeels worden omgezet in verbrandingsproducten die bekend zijn uit de wetenschappelijke literatuur hierover. Zo is er gevaar dat bijgemengde zuurstofhoudende organische stoffen (bv alcoholen, alkylfenolen, ketonen en methylvetzuuresters van biodiesel) in de stookolie na verbranding in de scheepsmotor tot extra uitstoot van onder andere aldehyden, ketonen, organozuren, nitro- en oxy-PAK kan leiden.

Bij één van de monsters is een relatief hoog gehalte aan organochloorverbindingen aangetroffen. De aanwezigheid van deze verbindingen levert het gevaar op van de vorming van zoutzuur en chloorhoudende dioxinen in de rookgassen. Zoutzuur is voor de mens een acuut toxische en corrosieve stof en chloorhoudende dioxinen, die tevens op de ZZS-lijst staan, zijn zeer toxisch voor de mens en het milieu.

In de literatuur is nog niet veel bekend over de schadelijke effecten van de aanwezigheid van bepaalde stoffen in stookolie, zo is eerder in een door het RIVM uitgevoerde literatuurstudie in 2016 naar de luchtemissies van zeeschepen geconstateerd.

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

Vanwege de onbekendheid van de chemische samenstelling van stookolie die wordt gebruikt in de zeescheepvaart en het feit dat stookolie geproduceerd wordt uit residuale olie gemengd met blends van vaak onbekende herkomst en/of samenstelling (mogelijke afvalstoffen), is er de wens de chemische samenstelling van de in de scheepvaart toegepaste stookolie beter te kunnen bepalen.

In 2011 heeft het RIVM in opdracht van de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) een studie verricht naar beschikbare chemische analysetechnieken en analysemethoden om de voor de mens en het milieu gevaarlijke stoffen in stookolie te kunnen meten. In die studie is tevens een lijst met stoffen vastgesteld die in stookolie niet "van nature" thuishoren en/of die boven een bepaald gehalte een stookolie afwijkend maken (ref. 1). Een aantal van deze stoffen is volgens een studie van CE Delft in 2011 te relateren aan rest- of zijstromen uit de (petro)chemische industrie die als ongewenste blends zouden kunnen worden gebruikt bij de productie van stookolie (ref. 5). In de periode 2012 en 2013 heeft de *Technische Commissie bunkerolie* voor beleidsadvisering van het toenmalige ministerie Infrastructuur en Milieu, waarin het RIVM participeerde, een interne notitie opgeleverd met een overzicht van ongewenste blends en hun corresponderende gevaarlijke stoffen en concentratiegrenswaarden. Dit overzicht is de zogenoemde *zwarte stoffen lijst* (ref.15).

Voor de chemische analyse van stookolie noemt het RIVM rapport (ref. 1) de *comprehensive GCxGC-MS* analysetechniek een geschikte techniek waarmee complexe stoffenmengsels zoals stookolie kunnen worden gekarakteriseerd. De ILT heeft in het verleden met ondersteuning van het RIVM samenwerking gezocht met het NFI dat over deze analysetechniek beschikt en mogelijkheden ziet om stookolie hiermee te analyseren.

In 2016 heeft de ILT het NFI voor het eerst opdracht gegeven om circa vijftig stookoliemonsters met behulp van *comprehensive GC*GC-TOFMS* te analyseren. De monsters waren door de ILT verzameld bij een beperkt aantal Nederlandse bunkerleveranciers en vervolgens voor het laboratoriumonderzoek aan het NFI overgedragen. Het NFI heeft als onderdeel van de opdracht een geschikte analysemethode met de toepassing van voornoemde analysetechniek ontwikkeld en beperkt gevalideerd. Over de analysemethode, de analysetechniek, de meetresultaten, de interpretatie daarvan en de conclusies is uitgebreid door het NFI verslag gedaan in een rapport (ref. 2).

Op basis van de onderzoeksresultaten in 2016 en de positieve ervaringen met de gebruikte analysetechniek heeft de ILT besloten om het NFI opnieuw een opdracht te geven vijftig stookoliemonsters met de *comprehensive GC*GC-TOFMS* chemisch te analyseren. Tevens heeft SGS van de ILT opdracht gekregen om de totaalgehalten van chemische elementen zoals zwavel, chloor, fosfor en metalen in de stookoliemonsters te onderzoeken.

De stookoliemonsters zijn monsters van residuale scheepsbrandstoffen die de scheepseigenaren moeten bewaren volgens de bepalingen van de *Regulation 18 IMO (International Maritime Organisation) Marpol Annex VI*. Hierin staat dat scheepseigenaren verplicht zijn de stookoliemonsters te bewaren vanaf de datum van levering van de stookolie tot het moment dat de geleverde stookolie volledig is verbruikt. De bewaarperiode is minimaal 12 maanden vanaf de datum van levering. De *Bunker Delivery Notes – BDN* - waarin informatie over de levering, de specificatie en de kwaliteit zoals het zwavelgehalte van de stookolie vermeld staat, dient men minimaal 3 jaren te bewaren. Tevens zijn in *Regulation 18 IMO Marpol annex VI* bepalingen opgenomen voor de productiemethode van scheepsbrandstoffen om aan de gewenste kwaliteit van scheepsbrandstoffen te kunnen voldoen. Hierin wordt voor de gestelde eis aan het zwavelgehalte verwezen naar *Regulation 14* van IMO Marpol annex VI. In *Regulation 14* is de grenswaarde van het zwavelgehalte per 1 januari 2015 met een factor 10 omlaag gegaan. Deze eis geldt voor de brandstof die wordt gebruikt binnen de aangewezen SECA – *Sulphur Emmission Control Area* -. Dit is het vaargebied van het Kanaal, de Noordzee en aansluitend de Baltische Zee. De scheepsbrandstof mag in dit vaargebied nog maximaal 0,10 massaprocent zwavel bevatten. De brandstof gebruikt buiten de SECA mag wereldwijd maximaal 3,5 massaprocent zwavel bevatten. Dat geldt tot 1 januari 2020. Daarna gaat de grenswaarde omlaag naar maximaal 0,50 massaprocent zwavel. Op dit moment zijn er twee SECA gebieden, namelijk het vaargebied rondom de USA en het hierboven toegelichte SECA vaargebied. Verder mogen scheepsbrandstoffen geen schadelijke stoffen bevatten die een gevaar opleveren voor i) de veiligheid van de werknemers, ii) de werking van de scheepsmotor en iii) de leefomgeving door de (extra) uitstoot van schadelijke stoffen via de rookgassen van zeeschepen.

De ILT heeft het RIVM gevraagd om de analyseresultaten van het NFI en SGS en van andere informatiebronnen zoals de *Bunker Delivery Notes – BDN* - te inventariseren en te interpreteren. De ILT wil weten of aan de wettelijke zwavelnorm wordt voldaan en of er afwijkingen zijn tussen de zwavelgehalten gemeten door SGS en de zwavelgehalten opgegeven volgens de BDN. Daarnaast heeft de ILT aandacht gevraagd voor de aanwezigheid van gevaarlijke stoffen in de brandstof en schadelijke stoffen die op grond van de aangetoonde stoffen in de brandstof na verbranding in de rookgassen zijn te verwachten. De ILT heeft gevraagd ook onderzoek te doen naar de aanwezigheid van stoffen die op grond van de bestaande regelgeving in Europa niet zijn toegestaan en of op de (kandidaat) lijst in bijlage IX van REACH regelgeving staan. Deze *Substances of Very High Concern –SVHC –* ofwel Zeer Zorgwekkende Stoffen - ZZS – staan ook op de website van het RIVM. De ZZS lijst wordt tweemaal per jaar door het RIVM geactualiseerd.

1.2 Doel

De Inspectie Leefomgeving en Transport heeft een taak in het toezicht op de naleving van de regelgeving betreffende het zwavelgehalte in stookolie voor de zeescheepvaart. Tevens heeft de ILT een signaleringsfunctie ten aanzien van mogelijke milieurisico's waarvoor een zo compleet mogelijk beeld van de chemische samenstelling van de

in de zeescheepvaart gebruikte stookolie gewenst is. Deze kennis helpt de ILT om een beter inzicht te krijgen in de te verwachten blootstellingsrisico's van de leefomgeving bij de emissie van schadelijke stoffen in de rookgassen van de zeescheepvaart. Het RIVM heeft daartoe in opdracht van de ILT de meetresultaten bestudeerd van de chemische samenstelling van vijftig stookoliemonsters die door de ILT zijn verzameld op basis van laboratoriumonderzoeken uitgevoerd door het NFI en SGS.

1.3 Leeswijzer

Na de toelichting van het probleem, de onderzoeksvraag en het doel geeft hoofdstuk 2 een uitleg van de toegepaste werkwijze van de inventarisatie, de interpretatie en de beoordeling van de verzamelde meetresultaten van de stookoliemonsters van vijftig zeeschepen. In paragraaf 3.1 van hoofdstuk 3 is de interpretatie van de chemische elementen zoals zwavel, chloor en zware metalen en hun verbindingen gegeven. In paragraaf 3.2 volgt de interpretatie van de meetresultaten over de organische stoffen. In beide paragrafen zijn de gehalten van de screening van vooraf geselecteerde stoffen ofwel de target stoffen getoetst aan hun grenswaarden in het kader van Marpol Annex VI, de zwarte stoffenlijst, de POP verordening, het BOHB en ISO 8217. In paragraaf 3.3 is duiding gegeven van de aangetoonde afwijkende, gevaarlijke en ZZS stoffen en hun mogelijke schadelijke effecten tijdens het gebruik van de brandstof. Een uitleg van de ZZS is in bijlage K gegeven. Tevens is in deze bijlage in tabel 19 de lijst van target en non-target stoffen, die in dit onderzoek zijn betrokken, voorzien van CAS-nummers en een classificatie van de ZZS volgens de geactualiseerde lijst van de RIVM website. In paragraaf 3.4 is per stookoliemonster een totaal beeld gegeven van de geconstateerde bijzonderheden. In hoofdstuk 4 en tevens afsluitende hoofdstuk zijn de conclusies van de RIVM studie gegeven over de chemische samenstelling van de stookoliemonsters van de vijftig zeeschepen.

2 Werkwijze

Verzameling van vijftig stookoliemonsters

De ILT heeft van vijftig zeeschepen, die in 2017 van buiten het SECA vaargebied in de Rotterdamse zeehaven zijn aangekomen, monsters van de stookolie verzameld. Het gaat om het monster van de meest recente stookolie waarop het betrokken schip voorafgaand aan toetreding tot het SECA vaargebied heeft gevaren. Deze monsters zijn aan boord van de schepen aanwezig, omdat er een verplichting bestaat tot monsternamen van de stookolie tijdens de levering (bunkering) aan het ontvangende zeeschip. Deze verplichting is op grond van de bepalingen van *Regulation 18* van Marpol annex VI wereldwijd vastgelegd. De bunkerleverancier is in afstemming met de bunkeraar en de gezaghebber van het ontvangende schip verantwoordelijk voor de kwaliteit van de stookolie, maar ook voor de methoden van bemonstering. Men volgt in de regel de werkwijze van ISO 13739 of hiermee vergelijkbare methoden, waarbij men een representatief monster neemt gedurende de gehele periode van de bunkering. Het monster wordt genomen met een zogeheten *continuous-drip sampler* die in de pijplijn naar het ontvangende schip is geplaatst. Standaard schrijft de ISO norm voor dat er in totaal zes flessen worden gevuld met elk minimaal 750ml. Twee flessen zijn bestemd voor de gezaghebber van het ontvangende schip. Hiervan is één fles het Marpol stookoliemonster. Twee flessen zijn voor de bunkeraar en twee voor de bunkerleverancier. In tabel 1 is een overzicht van de vijftig stookoliemonsters met hun codenamen² gegeven. De tabel bevat tevens informatie over het type stookolie en het zwavelgehalte volgens de meegeleverde BDN's. De monsters zijn in het laboratorium van SGS verwarmd om de viscositeit te verlagen zodat elk monster na homogenisatie door schudden in een A en B monster kon worden gesplitst. De A-monsters zijn naar het NFI overgebracht en de B-monsters naar SGS.

Laboratoriumonderzoek NFI

De A-monsters zijn door de ILT aan het NFI overgedragen voor een chemische analyse van de organische stoffen. Hierbij is het NFI gevraagd om de monsters aan de hand van een door de ILT en het RIVM samengestelde stoffenlijst te screenen op de aanwezigheid en de gehalten van de stoffen van de lijst in tabel 9 van bijlage A. Dit betreft de target stoffen. Tevens is het NFI gevraagd om elk monster te onderzoeken op stoffen die in stookolie niet "van nature" worden verwacht of om een andere reden afwijkend of gevaarlijk zijn. Dit betreft de non-target analyse.

Het onderhavig onderzoek is een vervolg van het NFI analytisch chemisch onderzoek in 2016, waarbij enkele aanpassingen in de analysemethodiek zijn doorgevoerd. De vluchtige organische stoffen zijn op basis van een *headspace* analyse ontsloten, geïdentificeerd en waar mogelijk gekwantificeerd. De standaardstoffenmengels, die met elke nieuwe meetserie zijn geanalyseerd, zijn voor de samenstelling zoveel mogelijk afgestemd op de analyse van de target stoffen. De

² De scheepsinformatie over namen is in dit rapport geanonimiseerd met codenamen.

samenstelling van het standaardstoffenmengsel is toegelicht in hoofdstuk 3 en tabel 2 van het NFI rapport (ref. 11). Op basis van de gehanteerde kalibratiemethode heeft het NFI een rapportagegrens van 10 mg/kg per target stof vastgesteld. Deze grens komt voor de interpretatie van de gemeten gehalten overeen met de bepaalbaarheidsgrens.

Laboratoriumonderzoek SGS

De B-monsters zijn voor de gehaltebepaling van de chemische elementen door de ILT overgedragen aan het SGS laboratorium. De gehaltebepaling van zwavel is onder ISO 17025 accreditatie door SGS uitgevoerd met de XRF-analysetechniek volgens een eigen analysemethode gebaseerd op ASTM D6443/D4927. Deze analysemethode komt niet overeen met de in ISO 8217-2017 voorgeschreven analysemethoden. Echter de precisie (reproduceerbaarheid) van de analysemethode van SGS is vergelijkbaar met NEN-EN-ISO 8754 of ASTM 4294 die in de ISO 8217 staan voorgeschreven. Dit is van belang voor een kwantitatieve toetsing van de individuele stookoliemonsters op conformiteit betreffende de wettelijke zwavelnorm van 3,5 massaprocent (ref. 12, 13, 16).

Op basis van de uitkomsten van de laboratoriumonderzoeken van SGS en het NFI is tijdens dit project door de ILT tussentijds besloten om aanvullend alle B-stookoliemonsters door het laboratorium van SGS op het gehalte PCB te laten analyseren. Tevens is voor drie monsters op grond van het aangetroffen chloorgehalte het EOX gehalte en het gehalte van individuele organochloor verbindingen bepaald. De verschillende analyserapporten van SGS en het NFI met een toelichting van de gebruikte analysemethoden zijn door de ILT aan het RIVM ter beschikking gesteld voor de interpretatie van de resultaten (ref. 11, 18, 20, 21).

Interpretatie meetresultaten door RIVM

Het RIVM heeft een statistische analyse uitgevoerd van de gerapporteerde meetresultaten van het NFI en SGS. Van alle stookoliemonsters zijn per onderzochte stof het gemiddelde, de mediaan, de minimum- en maximum meetwaarden, de standaarddeviatie van de individuele meetwaarden en die van het gemiddelde en de variatiecoëfficiënt berekend. Op basis van de statistische kengrootheden is onderzocht in hoeverre de target stoffen, waarvoor grenswaarden met verschillende doelen zijn vastgesteld, zich tot elkaar verhouden. Het beoordelingskader heeft onder andere betrekking op; de zwarte stoffenlijst, de POP verordening, Marpol annex VI, het Besluit Organisch-Halogeen gehalte Brandstoffen (BOHB) en ISO 8217-2017. De statistische analyse is bedoeld om een beeld te schetsen van de chemische samenstelling van de vijftig onderzochte stookolie monsters waarbij de bijzonderheden in dit rapport zijn vermeld en verklaard.

In deze statistische analyse is de berekende meetonzekerheid van het gehalte van een target stof in de stookoliemonsters het totaal van bijdragen zoals:

- a) de chemische kwaliteit van de uitgangsstoffen zoals residuale olie en de bijgemengde blendmiddelen,
- b) de productiemethode van stookolie,

- c) de representativiteit en validiteit van de bemonsteringsmethode volgens Marpol-richtlijn,
- d) de methode van monsterbehandeling in een traject van diverse handelingen tot de levering van een laboratoriummonster en
- e) de nauwkeurigheid van de analysemethode bij alle handelingen vanaf ontvangst van het laboratoriummonster tot de rapportage van de meetwaarde.

Grenswaarden

De targetlijst in tabel 9 van bijlage A bevat voor een aantal stoffen grenswaarden met een verschillende status en kader. Van enkele stoffen in deze lijst zijn wettelijke grenswaarden vastgesteld, waarvoor de beoordeling op conformiteit alleen op basis van wettelijk voorgeschreven meetmethoden mogelijk is binnen het daartoe beoogd wettelijk kader. Dit zijn zwavel in stookolie (*Marpol Annex VI*), EOX en PCB in brandstoffen (*Besluit Organisch-Halogeene gehalte Brandstoffen – BOHB*), PCB; hexachloorbenzeen; lindaan; benzo(a)pyreen; pentachloorfenol; polychlooraftalenen en kwik (POP - *Persistent Organic Pollutants* - verordening).

De ISO 8217-grenswaarden zijn technische specificaties waaraan een scheepsbrandstof volgens belanghebbende partijen zoals producenten, leveranciers en gebruikers van de stookolie moet voldoen. Alleen voor zwavel geldt een wettelijke grenswaarde. Deze is opgenomen in de Marpol Annex VI. De ISO 8217 verwijst hier voor de grenswaarde van zwavel naar. De overige grenswaarden hebben geen wettelijke status. De stoffen met actiegrenswaarden van de zwarte stoffenlijst in tabel 10 van bijlage A zijn door de *Technische Commissie bunkerolie* voor beleidsadvisering van het toenmalige ministerie I&M in een document in 2013 vastgesteld (ref. 15). De lijst en het document hebben een informatieve functie. Een overschrijding van een of meer van de vermelde grenswaarden helpt bij het bepalen of de brandstof een afwijkende samenstelling heeft en een besluit tot nader onderzoek effectiever maakt. Een afwijkende samenstelling van de brandstof kan zijn veroorzaakt door een productiemethode die afwijkt van de toelichting van *Regulation 18* van Marpol Annex VI.

In tabel 9 van bijlage A staan ook stoffen waarvoor actiegrenswaarden zijn vermeld die niet in de zwarte stoffenlijst van het document van de Technische commissie staan toegelicht. Deze stoffen kunnen niet direct als indicatorstoffen worden aangewezen voor de bijmenging van ongewenste stromen genoemd in tabel 10. Een voorbeeld is lood. Lood komt net als veel andere zware metalen zoals kwik, tin, arseen, chroom, cadmium en zink op sporenniveaus voor in ruwe aardolie. In meer geconcentreerde vorm zijn ze te verwachten in residuale olie. Van deze olie wordt vervolgens na blending met aardoliedestillaten stookolie gemaakt met het effect dat de concentraties zware metalen weer lager zullen zijn. De concentraties in residuale olie zijn meestal lager dan de bepalingsgrens van de analysemethoden om de zware metalen zoals lood nauwkeurig te kunnen bepalen. Op basis van studies van IIS en CE Delft zijn de te verwachten gehalten van lood en andere zware metalen in stookolie niet hoger dan de bepaalbaarheidsgrens van de analysemethoden voor deze stoffen. Van lood is die vastgesteld op 1 mg/kg. De actiegrenswaarde is gedefinieerd als de bepalingsgrens vermenigvuldigd met een factor 3. Dit betekent dat de actiegrenswaarde

van lood, zoals tabel 9 in bijlage A laat zien, uitkomt op 3 mg/kg (ref. 1, 5, 22, 23)

Beoordeling/toetsing meetresultaten aan grenswaarden

Voor de toetsing aan de wettelijke zwavelgrenswaarde van 3,5 massaprocent in stookolie zijn de normvoorschriften NEN-EN-ISO 4295 deel 2 en NEN-EN-ISO 8754 toegepast. Deze normvoorschriften zijn ontwikkeld om de conformiteit van petroleumproducten zoals stookolie per product kwantitatief op specificaties of eigenschappen te beoordelen. Daartoe bevat de norm zowel een toetsingskader voor de leverancier als dat van de ontvanger van een product (ref. 12, 13). De toetsing van de wettelijke PCB grenswaarden in het BOHB is voor de vijftig stookoliemonsters op basis van het aanvullende PCB laboratoriumonderzoek van SGS ook in deze studie meegenomen. In drie monsters is tevens een EOX gehalte bepaald en beoordeeld. Dit is in de toelichting van het laboratoriumonderzoek al gemeld. Grenswaarden van de overige stoffen zijn kwalitatief op overschrijdingen beoordeeld.

Als referentiekader voor de beoordeling van de aanwezigheid van gevaarlijke stoffen in de stookoliemonsters dienen onder andere tabel 3.1 van bijlage VI van de CLP verordening EG/1272/2008, de ECHA website, de RIVM website voor een geactualiseerde lijst met ZZS en de POP verordening.

De verwachte luchtemissie van schadelijke stoffen

Met hulp van de beschikbare kennis is toegelicht in hoeverre aangetoonde (gevaarlijke) stoffen in de stookoliemonsters tot de vorming en emissie van schadelijke stoffen in de rookgassen kunnen leiden.

Tabel 1 Overzicht van vijftig stookoliemonsters met codenamen, het brandstoftype en het zwavelgehalte volgens BDN.

stookoliemonster	brandstof type	BDN s-gehalte % m/m	stookoliemonster	brandstof type	BDN s-gehalte % m/m
Tiffany	HSFO 380	2,420	Harve	IFO 180	2,450
Sharleen	RMG 380	2,840	Augustine	IFO 380	3,390
Nannie	IFO 380 cst	2,780	Luanne	IFO 380	2,120
Geffrey	HSFO 380	2,610	Chad	RMG 380	2,250
Kelsey	IFO 380 cst	2,380	Bradford	HSFO 380	2,180
Sheard	RMG 380	2,610	Mindy	RMK 700	2,100
Branson	RSFO	2,810	Rickey	HFO	3,290
Kristhopher	HFO 700	2,610	Nia	IFO 380	3,478
Bethel	RMG	2,500	Maverick	MFO	2,170
Henderson	HFO	0,569	Louie	MGO	0,080
Basil	380	2,270	Krysten	IFO 380	3,090
Scott	HSFO 380	2,100	Jez	RMG 380 HSFO	2,570
Rolo	RMG 380	3,120	Bethany	FO 380	3,270
Rodge	HS 380	2,930	Terence	IFO 380 HS	2,550
Easter	IFO 380	2,460	Thane	RMG 380	1,960
Marisa	IFO 380	2,484	Kelsie	LSMGO	3,300
Bertha	MF 380	0,720	Emersyn	HSFO 380	2,610
Tristan	IFO 380	3,030	Sonya	IFO 380	2,830
Lincoln	MFO	3,160	Reggie	RMG 380	2,610
Liliana	RMG 380	1,910	Spirit	IFO 380	1,740
Shantae	IFO 380	3,350	Hank	LSGO	0,036
Curt	IFO 380	2,200	Cordell	HFO	2,010
Bessie	RMG 380	1,350	Sal	MFO 380	3,150
Reg	MFO	2,790	Jools	HFO	2,890
Melvyn	RMG 380	2,220	Elaine	IFO 380	3,420

3 Interpretatie meetresultaten stookoliemonsters

3.1 Chemische elementen in stookolie

Algemeen beeld

Het RIVM heeft de door SGS gemeten elementgehalten in de vijftig stookoliemonsters onderworpen aan een statistische analyse. De resultaten van deze statistische analyse zijn opgenomen in tabel 2. De tabel geeft voor de gemeten gehalten de volgende grootheden weer: het gemiddelde, de mediaan, de minimum- en maximum meetwaarde, de standaarddeviatie van de meetwaarden en die van het gemiddelde uitgedrukt in milligram per kilogram. De tabel bevat tevens de kengrootheden van de zwavelgehalten die zijn opgegeven in de BDN's.

Tabel 2 Statistische kengrootheden van de elementgehalten in vijftig stookoliemonsters uitgedrukt in milligram per kilogram.

	gemiddelde	mediaan	minimum	maximum	stdev	stdev gemid.
Element ¹	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Al	6,4	≤ 5,0	≤ 5,0	22	3,3	0,5
Ca	5,6	4,0	≤ 3,0	20	4,1	0,6
Cl	17	12	≤ 5,0	88	16	2,2
Fe	21	20	≤ 3,0	49	11	1,6
Mg	251	250	≤ 250	301	7,2	1,0
Mo	4,5	5,0	≤ 3,0	7,0	1,2	0,2
Na	503	500	≤ 500	630	18	2,6
Ni	41	41	13	100	15	2,1
P	3,6	≤ 3,0	≤ 3,0	18	2,4	0,3
Pb	3,4	≤ 3,0	≤ 3,0	6,0	0,7	0,1
S (% m/m)	2,3	2,3	0,5	3,2	0,6	0,1
Si	18	18	6,0	42	6,6	0,9
V	123	128	11	242	51	7,3
Zn	3,5	≤ 3,0	≤ 3,0	10	1,2	0,2
Zwavelgehalten van ILT dossier van 50 zeeschepen – BDN ²						
<i>S(% m/m)</i>	<i>2,4</i>	<i>2,6</i>	<i>0,036</i>	<i>3,5</i>	<i>0,8</i>	<i>0,1</i>

Opmerkingen:

- Gerapporteerde meetwaarden gelijk of kleiner dan de detectiegrenswaarden zijn gelijkgesteld aan de detectiegrenswaarden en als getalswaarden meegenomen.
 - Alle getallen in de tabel zijn afgerond.
- 1) Elementen die in geen van de vijftig stookoliemonsters boven de detectiegrens zijn aangetoond zijn niet in de tabel opgenomen. De detectiegrenzen van de relevante elementen staan in tabel 11 van bijlage C.
- 2) BDN staat voor *Bunker Delivery Note*.

Op basis van de statistische analyse is het algemene beeld dat de elementgehalten in tabel 2 normaal verdeeld zijn. Dit is te zien aan de grote overeenkomst van het gemiddelde en mediaan per onderzocht

element. Het impliceert dat er per element nauwelijks afwijkende gehalten zijn aangetoond in één of enkele stookoliemonsters in het totaal van de vijftig stookoliemonsters.

Uit de metingen van SGS blijkt dat elementen die men in residuale scheepsbrandstoffen verwacht, zijn aangetroffen in de stookoliemonsters. Zo zijn vanadium (V), natrium (Na), calcium (Ca), nikkel (Ni) en het element zwavel (S) bestanddelen van ruwe aardolie waaruit de stookolie is gemaakt. De elementen natrium, aluminium (Al), silicium (Si), kalium (K) en ijzer (Fe) zijn kenmerkende bestanddelen in stookolie die tijdens het productieproces, de levering en tijdens de vaart worden geïntroduceerd. Voor aluminium en silicium geldt dat ze grotendeels afkomstig zijn van het routinematig gebruik van natuurlijke zeolieten die als katalysatoren dienen in onder andere het kraken van lange koolstofketens tot kleinere fragmenten. Afhankelijk van het type zeoliet, bevat het naast aluminium en silicium tevens natrium, kalium, magnesium (Mg) en of calcium. IJzer kan afkomstig zijn van het contact dat de stookolie maakt met diverse metalen tanks en buisleidingen. Nikkel en molybdeen (Mo) worden onder andere gebruikt in reactoren voorzien van metaalkatalysatoren om chemische processen zoals hydrogenering – en reformatie (dehydrogenering) van petroleumdestillaten en –residuen te realiseren.

In de hiernavolgende tekst wordt een interpretatie gegeven van de resultaten per stof. Dit betreft de targetstoffen die zijn genoemd in de targetstoffenlijst van tabel 9 in bijlage A. Een meer gedetailleerde toelichting van de statistische analyse en toetsing aan de beschikbare grenswaarden van de targetstoffen staat in bijlage B (toetsen) en C (statistische analyse) voor de elementen zwavel, chloor (Cl), aluminium en silicium uitgewerkt.

Zwavel

De gemeten zwavelgehalten zijn beoordeeld op overschrijding van de wettelijke zwavelnorm in stookolie. Daaruit is vastgesteld dat alle stookoliemonsters voldoen aan de zwavelnorm.

In bijlage B is aan de hand van de rekenformules van NEN-EN-ISO 8754 en NEN-EN-ISO 4259 (deel2) de bovengrenswaarde van het zwavelgehalte in stookolie berekend op 3,67 massaprocent. De maximummeetwaarde van het zwavelgehalte van de vijftig geanalyseerde stookoliemonsters is afgerond 3,2 massaprocent. SGS heeft dit gehalte in twee stookoliemonsters vastgesteld, te weten SHANTAE en AUGUSTINE, zodat met 95% betrouwbaarheid alle vijftig stookoliemonsters aan de zwavelnorm voldoen. Éénzelfde conclusie is te trekken op basis van de gerapporteerde zwavelgehalten van de BDN's. De maximummeetwaarde bedraagt 3,5 massaprocent en is gevonden in het stookoliemonster NIA.

Bij een vergelijking van de SGS zwavelgehalten met die van de BDN's komen de gemiddelde meetwaarden goed met elkaar overeen, maar blijken de stookoliemonsters van acht zeeschepen meer dan de meetonzekerheid van 0,8 massaprocent te verschillen. De schepen zijn; BRANSON, SCOTT, RODGE, MINDY, LOUIE, KELSIE, REGGIE en HANK. Mogelijk is een onjuiste BDN meegenomen, maar kunnen er ook andere oorzaken zijn. Een nader inspectieonderzoek zou de verschillen kunnen verklaren.

Het gemiddelde zwavelgehalte van de stookolie van 2,3 massaprocent voldoet op basis van de steekproefomvang van vijftig zeeschepen aan de mondiale zwavelnorm van 3,5 massaprocent volgens Marpol Annex VI.

Aluminium en Silicium

De brandstofkwaliteit van de vijftig stookoliemonsters van het gemiddelde somgehalte van aluminium en silicium voldoet aan de grenswaarde 60 mg/kg in ISO 8217-2017. Als we kijken naar de individuele stookoliemonsters dan blijkt het monster BASIL met een somwaarde van 64 mg/kg een hoger gehalte dan de grenswaarde te bevatten. De overschrijding is statistisch niet met voldoende zekerheid te bepalen (zie bijlage C), maar geeft wel een indicatie van een overschrijding.

Chloor

De chemische analyse van het totaal-chloor gehalte in stookolie is een indicator om te bepalen of de brandstof chloorverbindingen bevat. Dit kunnen anorganische chloorverbindingen zijn zoals zeezout, maar ook organochloorverbindingen. In het *Besluit Organisch Halogeen gehalte Brandstoffen* (BOHB) zijn wettelijke grenswaarden vastgesteld voor organohalogeen verbindingen (EOX) en polychloorbifenylen (PCB). Voor EOX uitgedrukt in chloor is de grenswaarde 50 mg/kg en voor PCB is de grenswaarde 0,5 mg/kg per PCB-congeneer (zie tabel 9).

Het gemiddelde chloorgehalte is op basis van de metingen berekend op 17 mg/kg. Aangenomen dat het chloor volledig is toe te schrijven aan extraheerbare organochloorverbindingen overschrijdt het gemiddelde chloorgehalte de grenswaarde van 50 mg/kg niet. Voorbeelden van individuele meetwaarden met de hoogste chloorgehalten zijn stookoliemonsters LINCOLN met een chloorgehalte van 88 mg/kg en ELAINE met een chloorgehalte 60 mg/kg. Het stookoliemonster LINCOLN overschrijdt de grenswaarde van 50 mg/kg EOX. Het monster ELAINE overschrijdt niet met voldoende zekerheid deze grenswaarde.

De genoemde stookoliemonsters zijn aanvullend in opdracht van de ILT door het laboratorium van SGS onderzocht op het EOX gehalte volgens de microcoulometrische analysemethode NEN-EN-14077-2004. Hieruit blijkt dat het stookoliemonster LINCOLN een EOX gehalte van 44 mg/kg en die van ELAINE geen EOX bevatten boven de bepaalbaarheidsgrens van 2 mg/kg. In het aanvullende SGS onderzoek zijn tevens de vijftig stookoliemonsters op het gehalte van de 7 indicator PCB's geanalyseerd. Daarbij zijn geen PCB gehalten boven de bepaalbaarheidsgrens van de analysemethode aangetoond. De bepaalbaarheidsgrens ligt nog ruim onder de wettelijke grenswaarde van 0,5 mg/kg per PCB congeneer, zodat er geen overschrijdingen zijn geconstateerd.

Dit betekent dat het gemeten chloor deels is te verklaren is door de aanwezigheid van niet extraheerbare anorganische chloorverbindingen. Dit kan natriumchloride zijn dat in zeewater voorkomt en mogelijk andere zouten met chloor. We zien bevestigd dat het stookoliemonster van LINCOLN extraheerbaar organochloorverbindingen bevat en dat het EOX gehalte zonder rekening te houden met de meetonzekerheid net onder de grenswaarde van 50 mg/kg ligt.

In paragraaf 3.2 gaat het rapport ook in op de organohalogeen verbindingen zoals PCB, enkele POP verbindingen en afzonderlijke organochloorverbindingen.

Calcium, fosfor en zink

De aanwezigheid van combinaties van elementen zoals calcium, fosfor (P) en zink (Zn) in te hoge gehalten in stookolie kunnen een indicatie zijn dat gebruikte smeeroilie in de brandstoffen is bijgemengd. De ISO 8217 geeft hiervoor grenswaarden, te weten 30 mg/kg calcium, 15 mg/kg fosfor en 15 mg/kg zink (zie ook bijlage A). De gemiddelde gehalten liggen onder de grenswaarden. Ze voldoen daarmee aan de ISO 8217 specificatie.

In de kolom maximum meetwaarden van tabel 2 is voor een monster met een fosfor gehalte van 18 mg/kg een hoger gehalte dan de grenswaarde gemeten. Het calcium (< 3 mg/kg) en zinkgehalte (3 mg/kg) van dit monster liggen echter rond de corresponderende detectiegrenswaarde van de elementen, zodat er geen aanwijzing is voor de bijmenging van gebruikte smeeroilie. De overige stookoliemonsters bevatten op grond van de gemeten elementen eveneens geen aanwijzing voor deze bijmenging.

Vanadium

Het gemiddelde vanadiumgehalte is volgens tabel 2 berekend op 123 mg/kg met een standaardafwijking van het gemiddelde van 7,3 mg/kg. De grenswaarde van vanadium is volgens ISO 8217-2017 voor verschillende soorten residuale brandstoffen zoals RMG 180; RMG 380; RMG 500 en RMG 700 vastgesteld op 350 mg/kg. In RMK 380, RMK 500 en RMK 700 ligt de grenswaarde op 450 mg/kg. In RME 180 is de grenswaarde 150 mg/kg. De gemiddelde meetwaarde van vanadium ligt onder de meest kritische grenswaarde van 150 mg/kg, zodat geen van de hierboven genoemde vanadium grenswaarden worden overschreden. Van de individuele stookoliemonsters bevat het monster HARVE een gehalte van 172 mg/kg vanadium. Dit monster betreft een *Intermediar Fuel Oil* IFO 180. Vanwege de standaarddeviatie van afgerond 51 mg/kg voor individuele meetwaarden kan niet met voldoende zekerheid worden vastgesteld dat hier sprake is van een overschrijding van de grenswaarde van het vanadiumgehalte van 150 mg/kg in RMK 180.

Arseen, chroom, tin, lood, cadmium, nikkel, kwik en seleen

In geen van de vijftig stookoliemonsters zijn de elementen arseen (As), chroom (Cr), tin (Sn), cadmium (Cd), kwik (Hg) en seleen (Se) boven hun detectiegrenzen aangetoond. De detectiegrenzen van de XRF analyse van SGS zijn in tabel 11 van bijlage C gegeven. De actiegrenswaarden van arseen (15 mg/kg), chroom (3 mg/kg), tin (3 mg/kg) en cadmium (7,5 mg/kg) in bijlage A kunnen niet met de analysemethode van SGS voldoende nauwkeurig worden beoordeeld op overschrijding. Het gemiddelde nikkelgehalte in tabel 2 bedraagt 41 mg/kg. Nikkel behoort tot de zware metalen en komt 'van nature' in ruwe aardolie voor. Het gemiddelde loodgehalte in tabel 2 is 3,4 mg/kg en onderscheidt zich met voldoende zekerheid van de detectiegrens van 3,0 mg/kg en daarmee tevens van de actiegrenswaarde van 3,0 mg/kg. In monster RICKEY is het maximum loodgehalte van 6,0 mg/kg bepaald. Dit monster en nog 14 stookoliemonsters overschrijden de actiegrenswaarde van lood.

Natrium en magnesium

Het monster NIA van het brandstoftype IFO 380 bevat 630 mg/kg natrium en 301 mg/kg magnesium. Het natriumgehalte is hoger dan de grenswaarde 100 mg/kg in ISO 8217.

In alle overige 49 brandstofmonsters zijn geen natrium en magnesium aangetoond boven de detectiegrens. De XRF metingen van beide elementen met relatief hoge detectiegrenzen zijn onder meer van invloed op dit beeld. Natrium en magnesium zijn de lichtste elementen die nog met een XRF kunnen worden gemeten.

Conclusie

De studie van de meetresultaten van de chemische analyse van elementen in de stookoliemonsters van vijftig zeeschepen laat zien dat alle stookoliemonsters voldoen aan de internationale zwavelnorm van maximaal 3,5 massaprocent voor het gebruik in vaargebieden buiten de SECA.

Bij een vergelijking van de SGS zwavelgehalten met die van de *bunker delivery notes* blijken de stookoliemonsters van BRANSON, SCOTT, RODGE, MINDY, LOUIE, KELSIE, REGGIE en HANK dermate te verschillen dat ze niet uitsluitend op grond van de meetonzekerheid zijn te verklaren. Het is mogelijk dat de verkeerde BDN's zijn meegeleverd of dat er een andere oorzaak is. Een nader inspectieonderzoek kan opheldering hierover geven.

De gehalten van de chemische elementen komen grotendeels overeen met de chemische samenstelling van stookolie die kan worden verwacht op grond van een volgens de internationale regelgeving voorgeschreven methode van productie en levering. Er zijn op grond hiervan geen aanwijzingen voor de bijmenging van onder andere gebruikte smeerolie en zware metalen en hun verbindingen.

Een uitzondering vormen de loodgehalten in 15 stookoliemonsters, met een maximum van 6 mg/kg. Ze zijn verhoogd vergeleken met de detectiegrens van de loodmetingen, waardoor de chemische samenstelling van deze stookoliemonsters afwijkend zijn. Lood en zijn verbindingen staan op de ZZS-lijst.

In het stookoliemonster van LINCOLN is een totaal-chloor gehalte van 88 mg/kg aangetoond. Aanvullend analytisch-chemisch onderzoek wijst uit dat 44 mg/kg hiervan uit extraheerbare organochloorverbindingen bestaat. Hiermee wordt de wettelijke grenswaarde van EOX net niet overschreden indien er geen rekening wordt gehouden met de meetonzekerheid. Het restant van 44 mg/kg chloor is waarschijnlijk te verklaren door de aanwezigheid van anorganische chloorverbindingen zoals natriumchloride ofwel zeezout. Het stookoliemonster van ELAINE met een totaalgehalte chloor van 60 mg/kg bevat geen EOX boven de bepaalbaarheidsgrens van 2 mg/kg, zodat het totaal chloorgehalte waarschijnlijk is te verklaren door de aanwezigheid van anorganische chloorverbindingen.

In het aanvullende onderzoek blijken de PCB gehalten van dit monster en de overige 49 stookoliemonsters de wettelijke grenswaarde van een 0,5 mg/kg per PCB congener niet te overschrijden. Daarmee voldoen de stookoliemonsters aan het *Besluit Organisch Halogeen gehalte Brandstoffen*.

3.2 Organische stoffen in stookolie

Per stofgroep van organische stoffen worden in deze paragraaf de meetresultaten van het NFI geanalyseerd en geïnterpreteerd. Gemeten is in hoeverre er targetstoffen in de stookoliemonsters zijn aangetroffen en met welk gehalte ze voorkomen. Aan de hand van de beschikbare grenswaarden in de tabellen 9 en 10 in bijlage A heeft het RIVM getoetst of de grenswaarden voor de targetstoffen worden overschreden. Hiervoor zijn net als de meetresultaten van de chemische elementen statistische analyses uitgevoerd. Verder gaat deze paragraaf in op de uitkomsten van de chemische detectie en identificatie van non-targetstoffen, waarbij de nadruk ligt op een kwalitatieve analyse van de in de monsters voorkomende afwijkende en of gevaarlijke stoffen.

Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen

In tabel 13 van bijlage E is een overzicht gegeven van de PAK gehalten van de individuele componenten en de somwaarden van de 16 EPA PAK en de 10 VROM PAK. PAK zijn stoffen die men in stookolie mag verwachten. De actiegrenswaarde van het somgehalte van de 10 VROM PAK is 10.000 milligram per kilogram. Voor benzo(a)pyreen spreken we van een afwijkend gehalte bij een actiegrenswaarde vanaf 110 milligram per kilogram (zie bijlage A).

Het gemiddelde somgehalte van de 10 VROM PAK bedraagt 3224 mg/kg. Dit onderschrijft het maximum somgehalte van 10.000 mg/kg en betekent dat de verwachtingswaarde van het PAK-gehalte van de stookoliemonsters van zeeschepen die de Rotterdamse zeehaven aandoen voldoet aan een normaal beeld van de PAK gehalten. Als we kijken naar de individuele meetwaarden dan bevatten drie stookoliemonsters een somgehalte van de 10 VROM PAK hoger dan de actiegrenswaarde. Ze staan in tabel 3 weergegeven. Tevens zijn de gehalten van naftaleen en benzo(a)pyreen gegeven. Uit de statistische analyse blijkt dat het stookoliemonster CHAD de grenswaarde van 10.000 mg/kg voor de 10 VROM PAK met statistische zekerheid overschrijft.

Tabel 3 Afwijkende PAK gehalten in 3 stookoliemonsters in milligram per kilogram.

stookoliemonster	10 VROM PAK	naftaleen	Benzo(a)pyreen
LUANNA	10220	8000	70
SCOTT	11204	9000	120
CHAD	15580	14000	60
grenswaarde	10000	n.v.t.	110
stdev meetwaarde	3223	n.v.t.	48

De hoge somgehalten van de drie monsters zijn vooral het gevolg van zeer hoge naftaleengehalten. Het gemiddelde naftaleengehalte is berekend op 2048 mg/kg. De mediaan ligt met 900 mg/kg ruim een factor 2 lager dan het gemiddelde naftaleengehalte en indiceert dat er extreme meetwaarden in de verdeling van de 50 PAK gehalten voorkomen.

Het is bekend dat naftaleen geproduceerd wordt als (zij)stroom in de petrochemische industrie waarin processen als kraken, hydrogeneren, reformeren, alkyleren, destilleren en kristalliseren worden toegepast. Het NFI licht in hun rapport over het onderzoek van 2016 toe dat

stookoliemonsters met relatief hoge gehalten naftaleen en gealkyleerde derivaten hiervan te verklaren zijn door bijmenging van *light* en *heavy cycle oils* (LCO HCO) aan residuale olie. Deze blends zijn afkomstig van het katalytisch kraken van aardoliedestillaten en bevatten grotendeels aromatische koolwaterstoffen en PAK met naftalenen en zijn gealkyleerde derivaten als hoofdbestanddelen (ref. 2).

Naftaleen kan ook worden teruggewonnen uit restantoliën van de pyrolyse van koolwaterstoffracties tot olefinen door destillatie en kristallisatie (ref. 4). Dit proces is vergelijkbaar met de productie van naftaleen uit koolteer. Het naftaleengehalte in restantoliën ligt in een bandbreedte van 10 tot 16 massaprocent.

Het gemiddelde gehalte van benzo(a)pyreen bedraagt 54 mg/kg. Analoog aan de som van 10 VROM PAK geldt voor benzo(a)pyreen dat de verwachtingswaarde niet afwijkt van een normale chemische samenstelling. Kijken we naar de individuele meetwaarden dan constateren we dat zes van de vijftig stookoliemonsters een gehalte benzo(a)pyreen gelijk aan of hoger dan de actiegrenswaarde van 110 mg/kg bevatten. In tabel 4 zijn de 6 stookoliemonsters en hun benzo(a)pyreen gehalten weergegeven.

Tabel 4 Afwijkende gehalten van benzo(a)pyreen in mg/kg.

stookoliemonster	Gehalte mg/kg
BESSIE	200
HENDERSON	110
MARISA	110
BASIL	180
SCOTT	120
BRADFORD	140
grenswaarde	110
Stdev meetwaarde	45

De standaarddeviatie van individuele meetwaarden van het gehalte benzo(a)pyreen bedraagt 45 mg/kg. Op basis van de statistische analyse concluderen we, dat het stookoliemonster BESSIE een te hoog benzo(a)pyreen gehalte heeft die de stookolie afwijkend maakt. Voor de overige vijf monsters geldt dat een overschrijding van de actiegrenswaarde aannemelijk is.

Methylvetzuuresters / FAME

In tabel 14 van bijlage F is een overzicht gegeven van de statistische kengrootheden van de chemische analyse van methylvetzuuresters ofwel *Fatty Acid Methyl Esters – FAME* -. In 18 van de 50 stookoliemonsters heeft het NFI één of meerdere methylvetzuuresters aangetoond boven een bepaalbaarheidsgrens van 10 mg/kg. Het monster LILIANA valt op door aanzienlijk hogere gehalten dan die van de overige 49 monsters. Dit monster bevat 7,6 g/kg van de som van de 7 afzonderlijk gemeten methylvetzuuresters. De methylvetzuuresters zijn zuurstofhoudende organische stoffen en bevatten 14 tot 20 koolstofatomen in hun moleculen. Methyloleaat, methylinoleaat en methylinoleenat zijn onverzadigde vetzuuresters. De overige stoffen zijn verzadigde verbindingen. De stoffen zijn kenmerkend voor de chemische samenstelling van biodiesel. In annex A van ISO 8217-2017 staat

vermeld dat een geaccepteerd maximumniveau van *FAME* - 0,5 massaprocenten bedraagt. Dit komt overeen met 5 g/kg. Het gehalte in bovengenoemd stookoliemonster overschrijdt daarmee met voldoende zekerheid de grenswaarde. Biodiesel (*FAME*) in te hoge gehalten in scheepsbrandstoffen kunnen complicaties geven tijdens (langdurige) opslag in metalen tanks. Enerzijds kan er sneller bacteriegroei ontstaan door de eigenschap van biodiesel om vocht aan zich te binden. Een hoger watergehalte verhoogt het risico op bacteriegroei. Hierdoor kunnen tijdens de vaart de filters sneller verstopt raken met het risico dat de scheepsmotor kan uitvallen. Een andere eigenschap van biodiesel is dat de zuurgraad in de stookolie hoger zal zijn, zodat de brandstof een hogere corrosiviteit heeft in het contact met metalen tanks en leidingen. Tijdens de verbranding in de scheepsmotor is het risico groot op de vorming van extra aldehyden, ketonen, orgaanzenuren en oxy- en nitro-PAK's in de rookgassen van de zeeschepen (ref. 6). De belangrijkste oorzaak voor de vorming van deze stoffen is aanwezigheid van hogere gehalten aan zuurstofhoudende organische verbindingen in biodiesel.

Alkylfenolen (petroleumfenolen)

De gemeten gehalten van alkylfenolen zijn in tabel 15 van bijlage G weergegeven. Het gemiddelde gehalte van de som van alkylfenolen is 99 mg/kg. Afgezet tegen de grenswaarde van petroleumfenolen van 5 massaprocent (50.000 mg/kg) is het gemiddelde gehalte aanzienlijk lager. Stookoliemonsters die significant hogere somgehalten hebben dan het gemiddelde zijn; REGGIE met een gehalte van 990 mg/kg, MAVERICK met een gehalte van 560 mg/kg en CURT met een gehalte van 320 mg/kg. De statistische analyse is toegelicht in bijlage G. Fenol en cresolen worden niet in hoge gehalten in aardolie verwacht, maar kunnen als gevolg van de olieraffinage en de kraakprocessen ontstaan uit de aanwezigheid van hogere alkylfenolen. Hogere alkylfenolen komen "van nature" vooral voor in aardolie die gewonnen wordt uit bodems met minder poreuze lagen en gesteenten zoals leisteenbodems. De aardolie in dergelijke bodemsoorten wordt ook leisteenolie genoemd. Alkylfenolen komen ook voor in steenkoolteer en steenkooldestillaten (bv creosootolie). Dit zijn ongewenste blendmiddelen voor de productie van stookolie. De gehalten van hogere alkylfenolen in deze voorbeelden kunnen tot 10 massaprocenten (100.000 mg/kg) bedragen. Afgezet tegen deze gehalten is het gemiddelde somgehalte van alkylfenolen van 99 mg/kg (0,01 massaprocent) aanmerkelijk lager.

Fenylalcoholen

In tabel 16 van bijlage H is het overzicht van het gehalte van vier fenylalcoholen weergegeven. Van de vijftig stookoliemonsters bevatten 40 monsters geen aantoonbare gehalten van één van de vier geanalyseerde fenylalcoholen. Dit betekent dat er 10 monsters wel aantoonbaar één of meerdere van deze stoffen bevatten. De gemiddelde meetwaarden liggen met hun gehalten daarom rond de bepaalbaarheidsgrens van 10 mg/kg van het NFI. In drie monsters vinden we verhoogde gehalten van 1-fenylethanol en 2-fenylethanol, te weten MAVERICK met respectievelijk 50 en 40 mg/kg, LILIANA met 30 en 200 mg/kg en CURT met 70 en 40 mg/kg. In monster BASIL is 20

mg/kg 2-fenoxyethanol en in monster LILIANA is 19 mg/kg fenoxipropanolen aangetoond.

De stoffen komen niet "van nature" voor in ruwe aardolie en worden tijdens de productie, levering en gebruik niet in stookolie verwacht. Het aantonen van de stoffen in bovengenoemde monsters geeft aan dat er blends zijn gebruikt die deze stoffen bevatten, waardoor de kwaliteit van de scheepsbrandstof afwijkt van de brandstofkwaliteit volgens de bepalingen van Marpol Annex VI.

Polychloorbifenylen (PCB) en chloorhoudende koolwaterstoffen

De stookoliemonsters bevatten op basis van het NFI laboratoriumonderzoek geen aantoonbare hoeveelheden van PCB, gamma-lindaan en hexachloorbenzeen. Wel zijn er aantoonbare gehalten tot 10 mg/kg per stof van trichlooretheen (4) en tetrachlooretheen (17) vastgesteld met tussen haakjes het aantal stookoliemonsters. Opvallend hierbij is dat twee monsters, te weten BASIL en LINCOLN, beide stoffen bevatten. Organochloorverbindingen, waar bovengenoemde stoffen onder vallen, worden niet in stookolie verwacht, omdat ze niet "van nature" in ruwe aardolie voorkomen. Het NFI hanteert een bepaalbaarheidsgrens van 10 mg/kg voor alle hierboven genoemde stoffen. Voor de gehaltebepaling van de PCB is een analysemethode met een 50 maal lagere bepaalbaarheidsgrens nodig om de wettelijke grenswaarde van 0,5 mg/kg per PCB congener voldoende nauwkeurig te kunnen toetsen.

In paragraaf 3.1 is toegelicht dat er in een groot aantal monsters chloor is aangetroffen en dat de ILT aanleiding zag om een aanvullend laboratoriumonderzoek door SGS te laten verrichten van de gehaltebepaling van PCB volgens CMA/3/A. Het analysevoorschrift is vergelijkbaar met de NEN-EN-12766 voor de toetsing aan wettelijke grenswaarden van 0,5 mg/kg per PCB congener. De meetresultaten van het aanvullende onderzoek laten zien, dat geen van de monsters de grenswaarde van 0,5 mg/kg per PCB congener overschrijdt (20). Deze uitkomsten zijn consistent met die van het NFI onderzoek. Het PCB onderzoek is ook in paragraaf 3.1 bij de toelichting van het element chloor behandeld.

In stookoliemonsters van drie zeeschepen, te weten ELAINE, HANK en LINCOLN is op grond van de totaal-chloor gehalten tevens een aanvullend laboratoriumonderzoek door SGS verricht van de EOX (microcoulometrisch) en de individuele organohalogenenverbindingen (*headspace-GCMS*). Dit is in paragraaf 3.1 ook toegelicht. In het monster van LINCOLN zijn uitsluitend 1,1,2 trichloorethaan (21 mg/kg), 1,2 dichloorethaan (22 mg/kg) en tetrachlooretheen (0,53 mg/kg) boven de bepaalbaarheidsgrens van 0,1 mg/kg aangetoond. Dit wordt bevestigd met het hoogst gemeten EOX gehalte van 44 mg/kg. In het monster van HANK en ELAINE bedraagt het EOX gehalte respectievelijk 4 mg/kg en <2 mg/kg. Uitgezonderd tetrachlooretheen in het monster van HANK zijn in deze monsters geen individuele organochloorverbindingen aangetroffen boven de bepaalbaarheidsgrens. De drie stookoliemonsters tonen consistentie in het EOX gehalte en de

gehalten van organochloorverbindingen. Trichlooretheen³ heeft SGS niet kunnen aantonen in het monster van LINCOLN, terwijl het NFI bij een heranalyse deze stof opnieuw heeft aangetoond, zodat de aanwezigheid van deze stof niet kan worden uitgesloten.

Monomeren

In tabel 17 van bijlage I is een overzicht gegeven van het gehalte van veertien monomeren afzonderlijk en als som. In vrijwel alle monsters zijn één of meerdere van de geanalyseerde monomeren in aanzienlijk hogere gehalten dan de bepalingsgrenzen aangetoond. Het monster TERENCE bevat het hoogst gemeten styreengehalte van 1100 mg/kg en onderschrijdt de actiegrenswaarde van styreen van 10.000 mg/kg (1,0 % m/m). Voor dicyclopentadien is dat het monster MELVYN waarbij de maximum meetwaarde eveneens 1100 mg/kg bedraagt. In de tabel is te zien dat de gemiddelde meetwaarden echter aanzienlijk lager zijn, namelijk voor styreen 48 mg/kg en voor dicyclopentadien 88 mg/kg. In circa tien monsters zien we ook aanzienlijke gehalten van methyl – en dimethylstyrenen. De monsters met deze gehalten bevatten niet hoge styreengehalten, zodat er niet een heel duidelijk verband is in de aanwezigheid van styreen en zijn gealkyleerde derivaten. Indeen komt in relatief hoge gehalten in vrijwel alle stookoliemonsters voor. De maximummeetwaarde is gevonden in het monster MELVYN met een gehalte van 2000 mg/kg. In vier monsters ligt het indeengehalte tussen 1000 en 2000 mg/kg. Het gemiddelde bedraagt volgens de tabel 284 mg/kg. Alle hier genoemde monomeren kan men “van nature” in aardolie en de (petrochemische) raffinage daarvan verwachten. Enkele van deze monomeren zoals styreen en dicyclopentadien kunnen als blends afkomstig zijn van de petrochemie. Het gaat bijvoorbeeld om (zij)stromen van ethyleenkrakers (ref. 5). Als we het somgehalte beschouwen zien we dat het gemiddelde uitkomt op 686 mg/kg. De maximummeetwaarde is berekend op 4690 mg/kg. Dit komt overeen met afgerond 0,5 massaprocent. De gemiddelde gehalten van styreen, beta-methylstyreen, 2-/3-/4-methylstyreen, indeen en dicyclopentadien zijn opmerkelijk hoger dan de corresponderende mediaan gehalten. Dit wijst op één of meerdere stookoliemonsters met een aanzienlijk hoger gehalte van de genoemde monomeren dan de overige stookoliemonsters. In tabel 5 zijn de statistische kenmerken van deze monomeren overzichtelijk weergegeven. Voor de vier genoemde monomeren is het nuttig om maximum actiegrenswaarden af te leiden. Het RIVM heeft dit onder ander gedaan voor de PAK en benzo(a)pyreen in de studie naar de chemische analyse van ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen (ref. 1). Bij overschrijding van de grenswaarden kan men dan concluderen dat de brandstof een afwijkende samenstelling heeft die veroorzaakt is door de mogelijkheid van een ongewenste bijmenging van stromen uit de petrochemische industrie of blends waarvan de monomeergehalten te hoog zijn. Daarbij merken we op, dat indeen volgens de toelichting in paragraaf 3.3 van dit rapport tevens op de ZZS-lijst staat van de RIVM website (ref. 9).

³ Trichlooretheen dat door het NFI is aangetoond blijkt op basis van de analyse van SGS niet te zijn aangetoond boven de bepaalbaarheids grens van 0,1 mg/kg. Beide laboratoria hebben een vergelijkbare analysemethode toegepast, te weten headspace gaschromatografie voorzien van massaspectrometrische detectie (HS-GC-MS). Op verzoek van de ILT heeft het NFI een heranalyse uitgevoerd en de stof opnieuw aangetoond.

Tabel 5 Monomeren met gemiddeld gehalte > 3*mediaangehalte uitgedrukt in mg/kg in vijftig stookoliemonsters.

Component	Gemid.	Mediaan	min	max	Stdev.	Stdev. gem.
Styreen	48	10	10	1100	155	22
beta-Methylstyreen	50	11	10	300	74	10
2-/3-/4-Methylstyreen ¹	98	13	10	700	175	25
Indeen	284	75	10	2000	448	63
Dicyclopentadiëen	88	10	10	1100	211	30

1) Somgehalte van 2-methylstyreen, 3-methylstyreen en 4-methylstyreen

1,5,9-cyclododecatrien (E,E,Z)

In drie stookoliemonsters is 1,5,9-cyclododecatrien (E,E,Z), afgekort CDT, geïdentificeerd boven de bepalingsgrensgrens van 10 mg/kg. Dit betreft de schepen MARISA, EMERSYN en REGGIE. Volgens het NFI is de stof ook in het chemisch samenstellingsonderzoek van enkele stookoliemonsters in 2016 aangetoond. De aanwezigheid is te verklaren door het bijmengen van blends van stromen van de CDT-productie. De stof wordt niet in deze gehalten in aardolie verwacht, maar het is niet uitgesloten dat bepaalde aardoliedestillaten die als blends zijn toegepast voor de productie van stookolie CDT bevatten. CDT wordt in de petrochemie geproduceerd door cyclo-trimerisatie van butadiëen in aanwezigheid van titanium-, chroom- en nikkelkatalysatoren. De chemische omzetting resulteert in een opbrengst van meer dan 80% CDT en bijproducten door dimerisatie zoals butadiëen oligomeren. Deze stofgroep is ook in het NFI rapport genoemd (ref. 2).

Oplosmiddelen

In tabel 18 van bijlage J zijn de meetwaarden van 11 oplosmiddelen samengevat. Van de geanalyseerde stoffen zijn er 3 oplosmiddelen afzonderlijk of gecombineerd vanaf 10 mg/kg in vrijwel alle stookoliemonsters aangetoond. Het betreft 1- butanol, alfa-pineen en d-limoneen. De hoogste meetwaarde is gevonden voor d-limoneen met een gehalte van 40 mg/kg in monster CURT. Alfa-pineen en d-limoneen komen "van nature" voor in respectievelijk terpetijnolie en citrusolie en worden daaruit gewonnen voor onder ander toepassing als oplosmiddel (ref. 4). Beide stoffen zijn onverzadigd en hebben dezelfde molecuulformule, te weten C₁₀H₁₀. Met de beschikbare kennis verwachten we niet dat deze stoffen inclusief 1-butanol bij een geaccepteerde productiemethode van stookolie in meetbare gehalten aan te tonen zijn. Nu deze stoffen zijn aangetoond wijst dit op de bijmenging van oplosmiddelen. Diethyleenglycol- en dipropyleenglycol zijn niet boven de bepalingsgrens gekwantificeerd. Tetrachlooretheen en trichlooretheen zijn in 19 stookoliemonsters tot 10 mg/kg afzonderlijk aangetoond.

Non-target stoffen

De chemische analyse van de non-target stoffen uitgevoerd door het NFI is per stookoliemonster in het totaaloverzicht uitgewerkt (ref. 14). In bijlage 6 van het NFI rapport is het overzicht van deze stoffen ook terug te vinden (ref. 11). De tabellen 6a en 6c geven per stof van in totaal 28 non-target stoffen het aantal monsters aan waarin de stof is geïdentificeerd. In de tabellen is onderscheid gemaakt in 16 stoffen die

zuurstofhoudend zijn en 12 die dat niet zijn. De tabellen 6b en 6d geven een selectie van de stookoliemonsters die het meest opvallen bij de analyse van de aard van geïdentificeerde non-targets met zuurstof en zonder zuurstof.

Zuurstofhoudende non-targets

De geïdentificeerde zuurstofhoudende stoffen in onderstaande tabellen worden grotendeels niet in stookolie verwacht. Dit geldt vooral voor stoffen met ten hoogste 3 tot 4 koolstofatomen in hun molecuulstructuur. Het is opvallend dat methanol, ethanol en aceton in vrijwel alle stookoliemonsters zijn aangetoond. De overige geïdentificeerde alcoholen zijn in aanzienlijk minder groot aantal stookoliemonsters aangetroffen, te weten 2-propanol (7) en 2-butanol (14) en 1,2 ethaandiol (1) met tussen haakjes het aantal stookoliemonsters. De genoemde stoffen vinden vooral toepassing als oplosmiddel, waarbij het onduidelijk is, waarom ze in de stookolie zijn aangetroffen. De stof 1,2 ethaandiol (glycol) aangetoond in stookoliemonster HANK staat ook bekend als werkzame stof in antivries vloeistofproducten, maar wordt niet van "nature" in stookolie verwacht.

Tabel 6a Samenvattend overzicht van geïdentificeerde zuurstofhoudende non-target stoffen

non-targets met zuurstof	aantal monsters met geïdentificeerde stoffen
Methanol	49
Ethanol	47
Aceton	48
2-propanol	7
2-methoxy-2-methylpropan (MTBE)	42
2-butanon	44
2-butanol	14
3-methyl-1-butanol	3
ETBE	4
1,2-ethaandiol	1
Resorcinolen	3
Acetofenon	8
2-ethylhexanol	1
2,3-dimethyl-2-cyclopentenon	4
2-alkanonen en 2-alkenonen	3
1,1-diisobutoxy-isobutaan	1

Tabel 6b Selectie van opvallende stookoliemonsters met één of een combinatie van geïdentificeerde zuurstofhoudende non-target stoffen

monsters	Zuurstofhoudende non-target stoffen
SPIRIT	2-propanol
RODGE	2-propanol
TRISTAN	2-propanol
JOOLS	2-propanol
REG	acetofenon
KRISTHOPHER	acetofenon
EMERSYN	ETBE; acetofenon
KELSIE	ETBE
BRADFORD	2,3-dimethyl 2-cyclopentenon
REGGIE	resorcinolen; acetofenon; 2-alkanonen en 2-alkenonen
EASTER	2- propanol; 2-ethylhexanol; ETBE; 1,1-diisobutoxy-isobutaan
HANK	2-propanol; acetofenon; 1,2 ethaandiol
MAVERICK	3-methyl-1-butanol; resorcinolen; acetofenon; 2-alkanonen en 2-alkenonen; 2,3-dimethyl 2-cyclopentenon
CURT	3-methyl-1-butanol; resorcinolen; acetofenon; 2-alkanonen en 2-alkenonen; 2,3-dimethyl 2-cyclopentenon
GEFFREY	acetofenon
KELSEY	2,3-dimethyl 2-cyclopentenon
SHEARD	ETBE

- Van 2,3-dimethyl-2-cyclopentenon is niet helemaal zeker of het deze component is.
- Van 1,1-diisobutoxy-isobutaan is niet zeker of het deze variant is of een isomeer (met n-butoxy groepen).

Van de zuurstofhoudende non-targets die vijf of meer koolstofatomen in hun molecuulstructuren bevatten, is het minder duidelijk of ze wel of niet in de stookolie kunnen worden verwacht. De belangrijkste zuurstofhoudende stoffen die men in stookolie "van nature" kan verwachten zijn alkylfenolen. Afhankelijk van de herkomst en het chemische proces van aardoliedestillaten, die als blends worden ingezet bij de productie van stookolie, kunnen alkylfenolen in andere zuurstofhoudende stoffen worden omgezet. We onderscheiden chemische processen zoals katalytisch kraken, chemisch kraken (waterstofadditie), thermisch kraken, reformatie (onttrekken van waterstof) en vacuümdestillatie. Een voorbeeld van een chemisch

mechanisme is de zogenaamde enol-keto omlegging, waarbij fenolen tot ketonen worden omgezet zonder dat de molecuulformule verandert. Een aantal van de in tabel 6 b genoemde stoffen kunnen op grond van bovengenoemde chemisch processen worden verklaard, maar er is geen zekerheid hierover.

Een andere stofgroep van zuurstofhoudende non-targets die in stookolie "van nature" kan worden verwacht zijn de resorcinolen (dihydroxybenzenen). Ze lijken in de molecuulstructuur veel op alkylfenolen, maar beschikken over een tweede hydroxylgroep (OH-). Ze komen eveneens in olie van leesteenbodems voor. Dit zou kunnen wijzen op de aanwezigheid van dergelijke aardolie in drie stookoliemonsters, te weten; REGGIE, MAVERICK en CURT (zie tabel 6b).

Niet zuurstofhoudende non-targets

De niet zuurstofhoudende non-targets zoals methylbutaan en n-pentaaan zijn in stookolie als (vertakte)alkanen te verwachten. Dit wordt bevestigd doordat ze in vrijwel alle stookoliemonsters zijn geïdentificeerd. Ook dicyclopentadien (DCPD) en hiermee verwante stoffen (2H-DCPD; 4H-DCPD) worden in stookolie verwacht getuige het proces waarin stookolie geproduceerd wordt gecombineerd met het groot aantal stookoliemonsters waarin ze in het onderhavige onderzoek zijn geïdentificeerd. DCPD's kunnen ruimtelijk gezien in twee verschillende molecuulstructuren voorkomen terwijl ze dezelfde molecuulformule hebben. Dit verschijnsel heet stereoisomerie. Voor DCPD's onderscheiden we twee stereoisomeren, te weten de endo-vorm en de exo-vorm van DCPD. De endo-vorm komt het meest voor. In monster KRYSTEN is echter ook de exo-vorm van 2H-DCPD geïdentificeerd. Dit kan als een afwijking beoordeeld worden waarvoor we geen verklaring kunnen geven. Bifenyl dat in het stookoliemonster LUANNA is geïdentificeerd komt "van nature" voor in aardolie en kan in stookolie worden verwacht (ref. 4).

Tabel 6c Samenvattend overzicht van niet zuurstofhoudende non target stoffen

Non-targets zonder zuurstof	Aantal monsters met geïdentificeerde stof
2-Methylbutaan	49
n-Pentaaan	46
Koolstofdisulfide	2
Bifenyl	1
aniline	5
DCPD	38
2H-DCPD	27
4H-DCPD	8
2H-DCPD exo-isomeer	1
1,1,2-trichloorethaan	1
1,1,2,2-tetrachloorethaan	1
een dichlooralkeen	1

Het NFI heeft in vrijwel alle monsters zeer kleine hoeveelheden van bifenyl gedetecteerd. Echter in het stookoliemonster LUANNA is een opvallend hoger gehalte aangetoond, waarmee dit monster afwijkt van de overige 49 stookoliemonsters. De non-targets die we niet in stookolie verwachten zijn; 1,1,2-trichloorethaan, 1,1,2,2, tetrachloorethaan,

aniline en een dichlooralkeen. Deze stoffen hebben verschillende toepassingen zoals het gebruik als oplosmiddel (ref. 4).

In tabel 6d zien we een selectie van de meest opvallende stookoliemonsters waarin één of meerdere van de niet zuurstofhoudende non-target stoffen zijn geïdentificeerd in slechts enkele monsters. Vanwege het groot aantal monsters, waarin dicyclopentadienen zoals DCPD; 2H-DCPD en 4H-DCPD zijn geïdentificeerd (zie tabel 6b), zijn ze niet afzonderlijk in de tabel opgenomen, maar zijn ze terug te vinden in het totaaloverzicht (ref. 14) of bijlage 6 van het NFI rapport (ref. 11).

Tabel 6d Selectie van opvallende stookoliemonsters met geïdentificeerde niet zuurstofhoudende non-target stoffen.

monsters	non-target stoffen zonder zuurstof
ROLO	Koolstofdissulfide; DCPD
LOUIE	Koolstofdissulfide
LUANNA	Bifenyl; DCPD; 2H-DCPD; 4H DCPD
EMERSYN	Aniline; DCPD; 2H-DCPD; 4H DCPD
BERTHA	Aniline; DCPD
JEZ	Aniline; DCPD; 2H-DCPD
CURT	Aniline; DCPD; 2H-DCPD
GEFFREY	Aniline; 2H-DCPD
KRYSTEN	2H-DCPD exo-isomeer
LINCOLN	1,1,2-trichloorethaan; 1,1,2,2-tetrachloorethaan; dichlooralkeen,

- bifenyl is vermeld omdat deze stof in hoge concentratie t.o.v. de andere monsters aanwezig is
- de dichlooralkeen is vermoedelijk 3-chloor-2-(chloromethyl)propeen

In de monsters ROLO en LOUIE is koolstofdissulfide aangetoond. Deze stof staat bekend als oplosmiddel. Ook zijn in vijf monsters aniline geïdentificeerd waarbij tevens één of meerdere isomeren van dicyclopentadien zijn aangetroffen. Het is niet zeker of aniline "van nature" een bestanddeel is van aardolie, waaruit stookolie wordt gemaakt. Aniline kent tal van toepassingen als basis chemicaliën en als oplosmiddel. Te noemen zijn de productie van diverse verven en harsen en de parfumerie en bij de synthese van onder andere rubber toeslagstoffen, isocyanaten voor polyurethaanschuim, geneesmiddelen, explosieven, als toepassing in de olieraffinage en bij de productie van herbiciden en fungiciden (ref. 4).

Er zijn drie organochloorverbindingen geïdentificeerd in één monster met code LINCOLN, te weten 1,1,2 trichloorethaan; 1,1,2,2 tetrachloorethaan en een dichlooralkeen. Deze bevinding komt overeen

met de toelichting in paragraaf 3.1 waarbij het monster het hoogst gemeten chloorgehalte bevat van 88 mg/kg. Bovendien zijn trichlooretheen en tetrachlooretheen in gehalten tot 10 mg/kg aangetoond. Verder is in de tekst bij de toelichting over de PCB en organohalogenen verbindingen op basis van het aanvullende laboratoriumonderzoek bevestigd dat het monster van LINCOLN organochloorverbindingen bevat. Voor een deel zijn dezelfde maar ook andere verbindingen aangetoond. De combinatie van de gerapporteerde analyseresultaten maken de uitkomsten consistent.

Conclusie

De studie van de meetresultaten van de chemische analyse van organische stoffen in vijftig stookoliemonsters laat zien, dat de stookoliemonsters gemiddeld een normaal PAK gehalte bevatten van afgerond 3200 mg/kg voor de som van 10 VROM PAK. In de monsters van acht zeeschepen zijn hoge PAK - en benzo(a)pyreengehalten gevonden die de stookolie afwijkend maken ten opzichte van de te verwachten samenstelling. De hoge PAK gehalten zijn vooral te verklaren door de relatief hoge naftaleen gehalten. Naftaleen kan als blend zijn bijgemengd. Dit kunnen petroleumdestillaten zoals LCO en HCO en of restantoliën van aardolie en of steenkooldestillaten zijn. Naftaleen is een zeer zorgwekkende stof en staat op de ZZS lijst van de RIVM website.

Het stookoliemonster LILIANA heeft een te hoog gehalte methylvetzuuresters ofwel *Fatty Acid Methyl Esters – FAME* - van ruim 0,7 massaprocent. Hiermee is de grenswaarde van 0,5 massaprocent voor residuale scheepsbrandstoffen in ISO 8217-2017 overschreden. De stookolie van het zeeschip lijkt zeer waarschijnlijk biodiesel te bevatten die in een te grote hoeveelheid is bijgemengd of door een niet (goed) schoongemaakte leiding als een verontreiniging is geïntroduceerd. Tijdens de verbranding in de scheepsmotor is er het risico op extra uitstoot van schadelijke stoffen zoals aldehyden, ketonen, oxy- en nitro-PAKs in de rookgassen van de zeeschepen. Andere gevaren zijn er voor het brandstofsysteem en de scheepsmotor door de hogere corrosiviteit bij (langdurig) contact met metalen delen en het hogere risico op filterverstoppingen als gevolg van bacteriegroei.

In de stookoliemonsters van MARISA, EMERSYN en REGGIE is 1,5,9-cyclododecatrieen (CDT) aangetoond. De stof staat op de ZZS lijst en geeft aanwijzing voor de ongewenste bijmenging van blends uit de CDT productie.

Enkele stookoliemonsters bevatten met gehalten tussen 1000 en 2000 mg/kg aanzienlijk hogere gehalten van monomeren zoals styreen, indeen en dicyclopentadien dan hun gemiddelde gehalten in de vijftig stookoliemonsters. Ofschoon deze stoffen "van nature" in aardolie voorkomen en in stookolie worden verwacht, lijken ze op grond van de gemeten gehalten te zijn toegevoegd. Styreen en dicyclopentadien kunnen als blends afkomstig zijn van de petrochemie zoals (zij)stromen van ethyleenkrakers. Binnen deze stofgroep is indeen een zeer zorgwekkende stof die op de ZZS-lijst van de RIVM website staat.

In geen van de stookoliemonsters zijn op basis van het NFI laboratoriumonderzoek PCB, linaan en hexachloorbenzeen (*persistent organic pollutants*) boven hun bepaalbaarheids grens aangetoond. De PCB gehalten voldoen op basis van het SGS laboratoriumonderzoek ook

aan de wettelijke grenswaarde van het *Besluit Organisch-Halogeen gehalte Brandstoffen* van maximaal 0,5 mg/kg per PCB congeneer. Van drie stookoliemonsters waarin door SGS aanvullend het gehalte extraheerbaar organohalogeenvverbindingen (EOX) en de afzonderlijke organochloorverbindingen zijn bepaald is consistentie aangetoond. Het stookoliemonster LINCOLN bevat 44 mg/kg EOX en afzonderlijke organochloorverbindingen zoals 1,1,2 trichloorethaan, 1,2 dichloorethaan en tetrachlooretheen. De monsters van HANK en ELAINE liggen net boven en onder de bepaalbaarheidsgrens van de EOX analyse van 2 mg/kg. In deze monsters zijn door SGS geen afzonderlijke organochloorverbindingen aangetoond. De chemische analyse van de target en non-target stoffen laten zien dat in vrijwel alle stookoliemonsters één of meerdere afwijkende en of gevaarlijke stoffen zijn aangetoond zoals organochloorverbindingen (1,1,2 trichloorethaan; 1,1,2,2 tetrachloorethaan, 1,2 dichloorethaan, trichlooretheen en tetrachlooretheen en een dichlooralkeen), oplosmiddelen (aniline, koolstofdissulfide, ethaandiol, aceton), alcoholen (methanol, ethanol, 2-propanol, 2-butanol) en fenylalcoholen (fenylethanol, fenoxylethanol, fenoxypopropanol). Deze stoffen komen niet "van nature" in aardolie en daaruit geproduceerde stookolie voor. Uitgezonderd trichlooretheen staan de genoemde stoffen niet op de ZZS lijst.

3.3 Gevaarlijke en zeer zorgwekkende stoffen (ZZS)

Regelgeving gevaarlijke stoffen in producten

De REACH Verordening (EG) 1907/2006 regelt in Europa de verplichtingen voor bedrijven die stoffen produceren, gebruiken, verwerken en verhandelen. De verordening geldt ook voor producten, mengsels en voorwerpen waarin de stoffen voorkomen. Om te voldoen aan het doel de mens en het milieu te beschermen, moeten producenten en importeurs van chemische stoffen de risico's beheersen door middel van het registreren van de chemische stoffen en het opstellen van veiligheidsinformatiebladen in *safety data sheets* – SDS -. Op deze wijze wordt in de keten van de productie, levering en het gebruik informatie vastgelegd en gecommuniceerd over onder andere de gevaren en risico's van deze stoffen en de risico beperkende maatregelen en condities voor gebruik van de stoffen. Indien stoffen als gevaarlijk worden beschouwd conform artikel 57 van REACH, kunnen beperkingen worden opgelegd via het proces van autorisatie of restrictie. Voor sommige persistente organische stoffen zijn ook verboden of beperkingen vastgelegd in de POP verordening (EG) 850/2004. De zeer zorgwekkende stoffen ofwel *substances of very high concern* – SVHC - worden op de kandidaatlijst van REACH geplaatst. Na prioritering verschijnen de SVHC stoffen met hun autorisatieplicht in bijlage XIV van de REACH verordening. Stoffen waarvoor restricties gelden zijn opgenomen in bijlage XVII van de REACH Verordening. Op de website van het RIVM worden de verschillende ZZS lijsten gebundeld en tweemaal in het jaar geactualiseerd.

ZZS in stookolie

Stookolie ofwel residuale scheepsbrandstoffen zijn gevaarlijke stoffenmengsels volgens de systematiek van de gevaarsclassificatie en de technische criteria van de CLP verordening en de REACH verordening.

Ze bevatten ZZS. In een RIVM memo is een toelichting gegeven over de ZZS toets voor mengsels met ZZS (ref. 7). Dit memo maakt duidelijk dat aardoliederivaten op de ZZS lijst staan en voldoen aan de definitie van zogenoemde UVCB⁴ stoffen. Dit zijn stoffen met een onbekende of variabele samenstelling, waarbij de naamgeving is gebaseerd op een procesbeschrijving. In het memo zijn de definities van stof en mengsel uitgelegd, zoals die in bovengenoemd wettelijk kader worden gehanteerd. De definities zijn ook in bijlage L van dit rapport toegevoegd.

In tabel 7 staan de ZZS genoemd die in dit onderzoek op basis van de metingen in de stookoliemonsters zijn aangetroffen. De "van nature" aanwezige ZZS in ruwe aardolie waaruit stookolie wordt gemaakt zijn onder andere de PAK (als stofgroep), naftaleen, benzo(a)pyreen, indien en nikkel of nikkelverbindingen. Deze stoffen zijn in vrijwel alle vijftig stookoliemonsters aangetoond. Verder zijn trichlooretheen, 1,5,9-cyclododecatrieen en lood in één of meerdere stookoliemonsters aangetoond die niet in stookolie worden verwacht. Tijdens het verbrandingsproces in de scheepsmotor zullen de organische ZZS grotendeels in schadelijke stoffen zoals kooldioxide, koolmonoxide, stofgebonden PAK, gasvormige PAK en *black carbon* worden omgezet en via de rookgassen naar de buitenlucht emitteren. Nikkel en lood en hun verbindingen zullen bij voorkeur in stofgebonden nikkel en - lood als bestanddelen van grof - tot (zeer) fijnstof worden uitgestoten. Het stookoliemonster LINCOLN waarin trichlooretheen en nog andere organochloorverbindingen zijn aangetoond tot een geschatte totaalconcentratie van grofweg 100 mg/kg zal bij de verbranding in de scheepsmotor een gevaar geven voor de vorming van kenmerkende verbrandingsproducten zoals zoutzuur en chloorhoudende dibenzodioxinen en dibenzofuranen. Dit is reden dat in Nederland een wettelijke grenswaarde van 50 mg/kg EOX in brandstoffen van kracht is om de leefomgeving voldoende te beschermen tegen de uitstoot van deze stoffen

⁴ UVCB = Unknown of Variable composition, Complex reaction products, Biological materials

Tabel 7 Geïdentificeerde ZZS in stookoliemonsters

Aangetoonde stoffen	CAS nummer	ZZS-lijst RIVM	SVHC-kandidaatlijst REACH
metalen en hun verbindingen ¹			
Lood en -verbindingen	7439-92-1	ja	Ja, vanaf 27/06/2018
Nikkel en - verbindingen	7440-02-0	ja	nee
organische stoffen ²			
pak (som)	-	ja	
naftaleen	91-20-3	ja	nee
benzo(a)pyreen	50-32-8	ja	Ja, vanaf 20/06/2016
monomeren			
Indeen	95-13-6	ja	nee
1,5,9-cyclododecatrien	4904-61-4	ja	nee
organochloorverbindingen			
trichlooretheen	79-01-6	ja	Ja, vanaf 18/06/2010

- 1) De elementen Al, Si, Ca, P, Zn, V, Se, Na en Mg en hun verbindingen staan niet op de ZZS-lijst.
- 2) Organochloorverbindingen zoals PCB +, lindaan +, hexachloorbenzeen +, pentachloorfenol +, dichloormethaan, polychlooraftaleen + en chloroform zijn niet boven de detectiegrens aangetoond en geïdentificeerd. Een aantal van deze stoffen, met een + achter de stofnaam, staan op de ZZS-lijst.

Een eerdere RIVM studie naar de milieurisico's van de luchtemissie van de zeescheepvaart, behandelt onder andere de samenstelling van de brandstoffen en de schadelijke stoffen die men in de rookgassen kan verwachten tijdens de verbranding in de scheepsmotor (ref. 6). De conclusie van de studie over de aard van de rookgassen van zeeschepen die op stookolie varen luidt dat de volgende schadelijke stoffen vrijkomen; zwaveldioxide, stikstofdioxide, kooldioxide, koolmonoxide, arseen, nikkel, chroom, zink, koper, kwik, lood, cadmium, seleen, PAK, fijnstof PM 10 en PM 2.5, *black carbon*, nitro- en oxy-PAK, carbonyls, PM 0,5 tot PM 0,01 (ultra fijnstof).

De in stookoliemonsters aangetroffen target en non-target stoffen verklaren grotendeels de genoemde stoffen in de rookgassen. Voor wat betreft de rookgassamenstelling zijn er geen belangrijke wijzigingen te verwachten ten opzichte van wat hierover in de literatuur is gepubliceerd. Tegelijkertijd is de beschikbare kennis over de metingen van de rookgassamenstelling beperkt en is de wetenschappelijke kennis over de effecten van de aanwezigheid ZZS-stoffen in de stookolie op de luchtemissies onvoldoende. Juist dit aspect bleek bevestigd in de RIVM studie over milieurisico's.

3.4 Kwalitatief totaal beeld van de bijzonderheden per stookoliemonster

Voor een integraal overzicht van de bijzonderheden per stookoliemonster geeft onderstaand tabel een totaal beeld van de brandstofkwaliteit.

Tabel 8 Totaal beeld van de bijzonderheden per stookoliemonster

Nr.	Monster	Brandstof type	BDN S-gehalte % m/m	ILT (SGS) S-gehalte % m/m	Niet verwachte stoffen / stoffen in te hoge gehalten
1	TIFFINY	HSFO 380	2,420	2,252	Tetrachlooretheen,
2	SHARLEEN	RMG 380	2,840	2,639	2H-DCPD
3	NANNIE	IFO 380 cst	2,780	2,613	2H-DCPD, 4H-DCPD
4	GEFFREY	HSFO 380	2,610	2,177	Acetofenon, aniline, 2H-DCPD
5	KELSEY	IFO 380 cst	2,380	2,273	2,3-dimethyl 2-cyclopentenon, 2H-DCPD, lood
6	SHEARD	RMG 380	2,610	2,307	ETBE
7	BRANSON	RSFO	2,810	1,040	geen
8	KRISTHOPHER	HFO 700	2,610	2,422	Acetofenon, 2H-DCPD
9	BETHEL	RMG	2,500	2,295	Trichlooretheen, Alfa- en beta pineen, 2H-DCPD
10	HENDERSON	HFO	0,569	0,498	Benzo(a)pyreen
11	BASIL	380	2,270	2,110	Benzo(a)pyreen, trichlooretheen, tetrachlooretheen, 1-fenylethanol, 2-fenoxyethanol, d-limoneen, 2H-DCPD, 4H-DCPD, lood, som aluminium en silicium
12	SCOTT	HSFO 380	2,100	1,312	10 VROM PAK, naftaleen, benzo(a)pyreen, 2H-DCPD
13	ROLO	RMG 380	3,120	2,856	Koolstofdisulfide, lood
14	RODGE	HS 380	2,930	1,969	Tetrachlooretheen, 2H-DCPD
15	EASTER	IFO 380	2,460	2,213	Tetrachlooretheen, 2-ethylhexanol, ETBE, 1,1-diisobutoxy-isobutaan, 2H-DCPD, 4H-DCPD
16	MARISA	IFO 380	2,484	2,227	Benzo(a)pyreen, CDT
17	BERTHA	MF 380	0,720	0,718	Aniline
18	TRISTAN	IFO 380	3,030	2,869	Lood
19	LINCOLN	MFO	3,160	2,965	1,1,2-trichloorethaan, 1,1,2,2-tetrachloorethaan, 1,2-dichloorethaan, dichlooralkeen, trichlooretheen, tetrachlooretheen, D-limoneen, Chloor, EOX, lood
20	LILIANA	RMG 380	1,910	1,700	1-fenylethanol, 2-fenylethanol, fenoxypropanolen, FAME, 2H-DCPD, 4H-DCPD
21	SHANTAE	IFO 380	3,350	3,163	Tetrachlooretheen, lood
22	CURT	IFO 380	2,200	2,141	Tetrachlooretheen, d-limoneen, resorcinolen, acetofenon, 2-alkanonen

Nr.	Monster	Brandstof type	BDN S-gehalte % m/m	ILT (SGS) S-gehalte % m/m	Niet verwachte stoffen / stoffen in te hoge gehalten
					en 2-alkenonen, 2,3-dimethyl 2-cyclopentenon, 1-fenylethanol, som alkylfenolen, 2-fenylethanol, aniline, 4H-DCPD
23	BESSIE	RMG 380	1,350	1,268	Benzo(a)pyreen
24	REG	MFO	2,790	2,604	Acetofenon, lood, 2H-DCPD
25	MELVYN	RMG 380	2,220	2,060	DCPD, indeen, naftaleen, 2H-DCPD
26	HARVE	IFO 180	2,450	2,330	Vanadium, lood
27	AUGUSTINE	IFO 380	3,390	3,195	2H-DCPD
28	LUANNA	IFO 380	2,120	1,963	10 VROM-PAK, naftaleen, bifenyl, DCPD, 2H-DCPD, 4H-DCPD
29	CHAD	RMG 380	2,250	1,990	10 VROM-PAK, naftaleen, indeen, DCPD, 2H-DCPD, D-limoneen
30	BRADFORD	HSFO 380	2,180	2,036	Benzo(a)pyreen, 2,3-dimethyl 2-cyclopentenon, 2-fenylethanol, D-limoneen
31	MINDY	RMK 700	2,100	3,053	Lood, 2H-DCPD
32	RICKEY	HFO	3,290	3,110	Lood
33	NIA	IFO 380	3,478	3,140	geen
34	MAVERICK	MFO	2,170	2,233	3-methyl-1-butanol, resorcinolen, acetofenon, 2-alkanonen en 2-alkenonen, 2,3-dimethyl 2-cyclopentenon, 1-fenylethanol, 2-fenylethanol, som alkylfenolen, tetrachlooretheen, D-limoneen, 2H-DCPD
35	LOUIE	MGO	0,080	1,846	Indeen, tetrachlooretheen, koolstofdisulfide, 2H-DCPD, 4H-DCPD
36	KRYSTEN	IFO 380	3,090	2,924	Lood, 2H-DCPD exo-isomeer
37	JEZ	RMG 380 HSFO	2,570	2,374	Naftaleen, Aniline, DCPD, 2H-DCPD
38	BETHANY	FO 380	3,270	3,060	geen
39	TERENCE	IFO 380 HS	2,550	2,380	Styreen
40	THANE	RMG 380	1,960	1,233	1-fenylethanol, 2-fenylethanol, tetrachlooretheen, 2H-DCPD
41	KELSIE	LSMGO	3,300	2,409	Naftaleen, ETBE, 1fenylethanol, indeen, D-limoneen, 2-DCPD
42	EMERSYN	HSFO 380	2,610	2,239	Naftaleen, 1-fenylethanol, indeen, trichlooretheen, D-limoneen, CDT, ETBE,

Nr.	Monster	Brandstof type	BDN S-gehalte % m/m	ILT (SGS) S-gehalte % m/m	Niet verwachte stoffen / stoffen in te hoge gehalten
					acetofenon, Aniline, DCPD, 2H-DCPD, 4H-DCPD
43	SONYA	IFO 380	2,830	2,687	tetrachlooretheen
44	REGGIE	RMG 380	2,610	1,706	Som alkylfenolen, CDT, Resorcinolen, acetofenon, 2-alkanonen en 2-alkenonen, tetrachlooretheen, D-limoneen
45	SPIRIT	IFO 380	1,740	1,634	Tetrachlooretheen, 2-propanol
46	HANK	LSGO	0,036	2,437	Chloor, tetrachlooretheen, 2-propanol, Acetofenon, 1,2 ethaandiol, 2H-DCPD, lood
47	CORDELL	HFO	2,010	1,904	tetrachlooretheen
48	SAL	MFO 380	3,150	2,940	Lood, D-limoneen, 2H-DCPD
49	JOOLS	HFO	2,890	2,590	Lood, tetrachlooretheen, 2-propanol
50	ELAINE	IFO 380	3,420	2,921	Lood, Chloor

Hoewel niet in het overzicht van tabel 8 is weergegeven bevatten vrijwel alle stookoliemonsters laag-moleculaire zuurstofhoudende stoffen zoals: methanol, ethanol, MTBE, 2-butanon en aceton in lage gehalten. In een kleiner aantal monsters zijn verder 2-propanol (isopropanol), 2-butanol en ETBE aangetoond. De stoffen worden niet in stookolie verwacht. In het overzicht van tabel 8 is, met kennisgeving van het bovenstaande, vast te stellen dat in vrijwel alle 50 stookoliemonsters bijzonderheden zijn te noemen die als afwijkingen van de chemische samenstelling gekarakteriseerd zouden kunnen worden en die men op grond van een geaccepteerde productiemethode van stookolie scheepsbrandstoffen niet zou verwachten. Hieronder volgen de belangrijkste bevindingen.

- 1) Monster RICKEY bevat met 6 mg/kg een afwijkend loodgehalte. Dit zou met een nauwkeuriger analysemethode (ICP-AES of ICP-MS) bevestigd kunnen worden. De monsters van de volgende schepen bevatten loodgehalte van 4 of 5 mg/kg, te weten; KELSEY, BASIL, ROLO, TRISTAN, LINCOLN, REG, SAL, JOOLS en ELAINE. Lood en zijn verbindingen staan op de ZZS-lijst.
- 2) Monster LINCOLN bevat behalve een totaalgehalte chloor van 88 mg/kg en een EOX gehalte van 44 mg/kg individuele organochloor verbindingen zoals trichlooretheen, tetrachlooretheen, 1,1,2 trichloorethaan; 1,1,2,2 tetrachloorethaan, 1,2 dichloorethaan en een dichlooralkeen. In tabel 8 staan monsters van nog 14 andere zeeschepen waarin tetrachlooretheen is aangetoond. Samen met het monster van LINCOLN zijn er tevens monsters van drie andere schepen waarin trichlooretheen is aangetoond. De monsters van LINCOLN en BASIL zijn de enige monsters waarin zowel tetrachlooretheen als trichlooretheen zijn aangetroffen. Trichlooretheen staat op de ZZS-lijst. Het monster ELAINE bevat naast het totaal-chloor gehalte van 60 mg/kg een EOX gehalte lager dan de

bepalingsgrens van 2 mg/kg. Het EOX gehalte wordt bevestigd doordat er in het monster geen individuele organochloorverbindingen zijn aangetoond. Een identiek beeld geeft het stookoliemonster van HANK waarin het totaalgehalte chloor 40 mg/kg bedraagt, het EOX gehalte 4 mg/kg is en er uitgezonderd tetrachlooretheen geen individuele organochloorverbindingen zijn aangetoond.

- 3) Het monster CHAD is op grond van het gemeten gehalte van de 10 VROM PAK evenals monster BESSIE op grond van het benzo(a)pyreengehalte afwijkend door overschrijding van de corresponderende actiegrenswaarde van 10.000 mg/kg 10 VROM PAK en 110 mg/kg benzo(a)pyreen. Dit is in paragraaf 3.2 geconcludeerd. PAK, naftaleen en benzo(a)pyreen staan op de ZZS-lijst.
- 4) Monster LILIANA bevat een zeer hoog FAME gehalte (> 0,5 massaprocent) en alcoholen zoals 1-fenylethanol, 2-fenylethanol en fenoxipropanolen tot een gehalte van 10 mg/kg per stof.
- 5) Monster CURT bevat grotendeels afwijkende zuurstofhoudende stoffen zoals: 3-methyl-1-butanol, resorcinolen, acetofenon, 2-alkanonen en 2-alkenonen, 2,3-dimethyl 2-cyclopentenon, 1-fenylethanol; 2-fenylethanol en een niet zuurstofhoudende stof, te weten d-limoneen. Dit geldt ook voor het monster MAVERICK. In dit monster is ook een relatief hoog somgehalte van de alkylfenolen gekwantificeerd. Monster REGGIE heeft een soortgelijke samenstelling door een hoog gehalte alkylfenolen en stoffen zoals: 2-alkanonen en 2-alkenonen.
- 6) Monster HARV, IFO 180, bevat een te hoog vanadiumgehalte.
- 7) Monster LUANNA bevat behalve een te hoog somgehalte van de 10 VROM-PAK eveneens bifenyl, DCPD, 2H-DCPD en 4H-DCPD tot 10 mg/kg per stof.
- 8) In drie monsters, te weten MARISA, EMERSYN en het al genoemde monster REGGIE bij punt 5, is CDT aangetoond tot 10 mg/kg. De stof wordt niet in stookolie verwacht en staat op de ZZS-lijst.

4 Conclusies

Het RIVM heeft in opdracht van de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) een studie verricht naar de brandstofkwaliteit van de stookolie van vijftig zeeschepen. De chemische analyse van elementen en organische stoffen is uitgevoerd door SGS en het NFI op basis van de laboratoriumonderzoeken.

Aangetroffen brandstofkwaliteit

Uit het onderzoek blijkt dat het zwavelgehalte van de bemonsterde stookolie van elk zeeschip afzonderlijk voldoet aan de wettelijke grenswaarde van maximaal 3,5 massaprocent van de internationale zeescheepvaartregelgeving. Dit geldt voor de in opdracht van de ILT door SGS uitgevoerde zwavelmetingen evenals voor de opgegeven zwavelgehalten van de *bunker delivery notes* (BDN's). Bij een vergelijking van de SGS zwavelgehalten met die van de BDN's komt het zwavelgehalte gemiddeld goed overeen. Echter de stookoliemonsters van acht zeeschepen verschillen meer dan de meetonzekerheid, waardoor ze niet uitsluitend daarmee zijn te verklaren. Het is mogelijk dat er verkeerde BDN's zijn meegeleverd of dat er een andere oorzaak is.

De samenstelling van de stookolie laat voor wat betreft de chemische elementen grotendeels een normaal beeld zien, waarbij er geen indicaties zijn van mogelijke bijmenging van gebruikte smeerolie en zware metalen en hun verbindingen. Wel zijn loodgehalten aangetroffen in de stookoliemonsters van 15 zeeschepen. De brandstofkwaliteit is hierdoor afwijkend van de samenstelling van stookolie die verwacht mag worden volgens wettelijk toegestane productie en levering van de stookolie. Lood en loodverbindingen staan op de ZZS lijst die te vinden is op de website van het RIVM.

In de monsters van acht zeeschepen zijn hoge gehalten polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) en benzo(a)pyreen gevonden die de stookolie afwijkend maken ten opzichte van de te verwachten samenstelling. De hoge PAK-gehalten zijn vooral te verklaren door de relatief hoge naftaleengehalten. Naftaleen kan als blend zijn bijgemengd. Dit kunnen petroleumdestillaten en of restantoliën van aardolie en of steenkooldestillaten zijn. PAK, benzo(a)pyreen en naftaleen zijn zeer zorgwekkende stoffen en staan op de ZZS lijst van het RIVM.

De stookoliemonsters van de vijftig zeeschepen bevatten geen PCB, lindaan en hexachloorbenzeen (persistent organic pollutants). De PCB gehalten voldoen in alle stookoliemonsters aan de grenswaarde van maximaal 0,5 mg/kg per PCB congener van het *Besluit Organisch-Halogeen gehalte Brandstoffen* (BOHB).

Op grond van de drie hoogst gemeten gehalten van totaal-chloor, te weten de stookolie van LINCOLN (88 mg/kg), ELAINE (60 mg/kg) en HANK (40 mg/kg), blijkt uit de analyse van het EOX-gehalte en organochloorverbindingen in deze monsters dat de EOX-grenswaarde van 50 mg/kg niet is overschreden. Het stookoliemonster LINCOLN bevat 44 mg/kg EOX en afzonderlijke organochloorverbindingen zoals 1,1,2 trichloorethaan, 1,2 dichloorethaan, tetrachlooretheen en trichlooretheen. Trichlooretheen staat op de lijst van ZZS. De

stookoliemonsters HANK en ELAINE liggen met hun EOX-gehalte onder of net boven de bepaalbaarheidsgrens van 2 mg/kg en bevatten nauwelijks aantoonbare individuele organochloorverbindingen. Het totaalgehalte chloor kan daarom deels door anorganische chloorverbindingen zoals zeezout verklaard worden. De overige stookoliemonsters bevatten lagere chloorgehalten. In deze monsters verwacht het RIVM geen overschrijding van de EOX grenswaarde. In de studie zijn in vrijwel alle stookoliemonsters één of meerdere afwijkende stoffen zoals oplosmiddelen (aniline, koolstofdисульфide, ethaandiol, aceton), alcoholen (methanol, ethanol, 2-propanol, 2-butanol), fenylalcoholen (fenylethanol, fenoxylethanol, fenoxipropanol) en organochloorverbindingen (trichlooretheen, tetrachlooretheen, 1,1,2-trichloorethaan; 1,1,2,2-tetrachloorethaan, 1,2-dichloorethaan en een dichlooralkeen) in relatief lage gehalten aangetroffen. Deze stoffen komen niet "van nature" in aardolie en daaruit geproduceerde stookolie voor en worden om die reden niet in de stookolie verwacht. Uitgezonderd trichlooretheen staan de genoemde stoffen niet op de ZZS lijst.

Verder is in het stookoliemonster van één zeeschip een te hoog gehalte methylvetzuuresters (FAME) aangetoond wat kan wijzen op bijmenging van teveel biodiesel in de stookolie of introductie van biodiesel als verontreiniging door niet goed schoongemaakte leidingen. Het stookoliemonster bevat ruim 0,7 massaprocent, terwijl maximaal 0,5 massaprocent aanwezig mag zijn volgens de technische specificaties van ISO 8217-2017.

In de stookolie van drie zeeschepen is 1,5,9-cyclododecatrieen (CDT) aangetoond. De stof staat op de ZZS lijst en geeft aanwijzing voor de ongewenste bijmenging van blends uit de CDT productie.

Gevolgen voor luchtemissies in de leefomgeving

De schadelijke stoffen die zijn aangetoond in de stookolie van de zeeschepen zullen grotendeels worden omgezet in verbrandingsproducten die bekend zijn uit de wetenschappelijke literatuur hierover. Zo ontstaat bij het verstoken van stookolie met zuurstofhoudende organische stoffen zoals methylvetzuuresters in biodiesel, alcoholen, alkylfenolen en ketonen een risico op extra uitstoot van onder andere aldehyden (formaldehyde en acetaldehyde), ketonen, organozuren, nitro- en oxy-PAK in de rookgassen.

In één van de monsters is een hoog gehalte aan organochloorverbindingen aangetroffen. Bij de aanwezigheid van deze verbindingen kunnen tijdens de verbranding zeer schadelijke stoffen met de rookgassen vrijkomen zoals chloorhoudende dibenzodioxinen en dibenzofuranen. Ook kan zoutzuur worden gevormd. Zoutzuur is voor de mens acuut toxisch en corrosief. Chloorhoudende dioxinen en hiermee verwante verbindingen, die tevens op de ZZS-lijst staan, zijn zeer toxisch voor de mens en het milieu.

In de literatuur is echter nog niet veel bekend over de schadelijke effecten van de aanwezigheid van bepaalde stoffen in stookolie na verbranding in de leefomgeving, zo is eerder in een door het RIVM uitgevoerde literatuurstudie in 2016 naar de luchtemissies van zeeschepen geconstateerd.

Literatuurlijst

- 1) Broekman MH; Boshuis M; Ramlal R
Chemische analyse van ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen- Bunkerolie
RIVM rapport 609021117, 2011
- 2) Peschier L.J.C.; Bruijn de R.P
Samenstellingsonderzoek aan stookoliemonsters met tweedimensionale gaschromatografie massaspectrometrie
NFI rapport, 20 september 2016
- 3) Mooij M.; Gerlofs-Nijland M.E; Swart D.P.J
Zeeschepen: metingen van chemische stoffen in rookgassen en brandstoffen
RIVM rapport 609021090/2010, 2010
- 4) **Hazardous Substances Data Bank (HSDB)**
<https://toxnet.nlm.nih.gov/>
- 5) Buck A. e.a.
Blends in beeld – analyse van de bunkerolieketen -
Rapport publicatienr 11.3382.35
CE Delft, 2011
- 6) Broekman M.H.
Milieurisico's van specifieke stoffen in bunkerolie in zeeschepen-Onderzoek van de literatuur en de REACH-dossiers
RIVM rapport 2016-0067, 2016
- 7) Herwijnen R.
Toelichting over ZZS-toets voor mengsels met ZZS
RIVM memo, 22 maart 2018
- 8) **Marpol annex VI**
betreffende: *Regulation 18 – Fuel availability and quality*
<http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Fuel-oil-quality---Regulation-18.aspx>
- 9) RIVM website: ZZS-lijst
<https://rvszoekstelsysteem.rivm.nl/zoekstelsysteem/ZZSlijst/Index>
- 10) Wikipedia
<https://nl.wikipedia.org/wiki/Hoofdpagina>
- 11) Peschier L.J.C.; Bruijn de R.P
Onderzoek naar ongewenste stoffen in 50 stookoliemonsters met tweedimensionale gaschromatografie-massaspectrometrie
NFI rapport, 16 augustus 2018
- 12) NEN-EN-ISO 4259
Aardolie en gerelateerde producten - Nauwkeurigheid van beproevingsmethoden en resultaten - Deel 2: Interpretatie en toepassing van precisiegegevens in relatie tot de beproevingsmethode
- 13) NEN-EN-ISO 8754
Petroleum products - Determination of sulfur content - Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry
- 14) Totaaloverzicht van de bunkerinformatie, de target stoffen en non-target stoffen in een Excel werkblad.
"bijlage totaaloverzicht 04042019"

- 15) **Bunkers IM bunkercomponenten**
Technische Commissie Bunkerolie, 13 mei 2013
- 16) **NEN-EN ISO 8217:2017**
Aardolieproducten - Brandstoffen (klasse F) -Specificaties voor
scheepsbrandstoffen
maart 2017
- 17) **NEN-EN-ISO 8216-1**
Aardolieproducten - Brandstofclassificatie (KlasseF) - Deel 1:
Categorieën voor scheepsbrandstof
maart 2017
- 18) **SGS vijftig analysecertificaten**
ILT rapportage via email, 13 maart (20 stuks) en 10 april (30
stuks) 2018
- 19) **SGS analysemethode zwavelmetingen, ASTM D6443/D4927**
ILT rapportage via email, 1 oktober 2018
- 20) **SGS analyserapport (PCB en organohalogeenvverbindingen)**
GP18-27883, 25 oktober 2018
- 21) **SGS analyserapport (EOX)**
SR-1899867.01.A01, 23 november 2018
- 22) Institute of Interlaboratory Studies (IIS)
Literatuurstudie metalen en PAK's in Petroleum Producten
Rapport nr. IIS02X0, 2002
- 23) Institute of Interlaboratory Studies (IIS)
**Onderzoek ongewenste bijmengingen in
scheepsbrandstoffen**
Rapport nr. IIS04X01, 2004

Dankwoord

De auteur van dit rapport bedankt de opdrachtgever / contactpersoon de heer Leo Buckers van de Inspectie voor de Leefomgeving en Transport voor zijn actieve betrokkenheid bij het project en zijn bijdragen aan de realisatie van het rapport. Tevens is de auteur dank verschuldigd aan de heren Leo Peschier en Rene de Bruyn van het Nederlands Forensisch Instituut voor hun nuttige bijdragen aan dit rapport.

Bijlage A:

Tabel 9 Lijst met targetstoffen, toetskader, analysetechnieken en – methoden en grenswaarden

Stof stofgroep	toetskader	XRF Analyse SGS	target screening NFI	kwantiteit	Grenswaarde/ actiegrens
Zwavel	Marpol annex VI	X		ja	0,1 of 3,5
Vanadium	ISO 8217	X		ja	450 mg/kg
Zink	ISO 8217	X		ja	15 mg/kg
Calcium	ISO 8217	X		ja	30 mg/kg
Fosfor	ISO 8217	X		ja	15 mg/kg
Al+Si	ISO 8217	X		ja	60 mg/kg
Aluminium		X			
Arseen	zwarte lijst	X		ja	15 mg / kg
Chroom	zwarte lijst	X		ja	3,0 mg / kg
Tin	zwarte lijst	X		ja	3,0 mg / kg
Lood	zwarte lijst	X		ja	3,0 mg / kg
Cadmium	zwarte lijst	X		ja	7,5 mg / kg
Kwik	POP-verordening	X		ja	
Nikkel		X			
Cobalt		X			
Magnesium		X			
Seleen		X			
halogenen EOX ¹	BOHB	X indicatie		ja	50 mg / kg

Stof stofgroep	toetskader	XRF Analyse SGS	target screening NFI	kwantiteit	Grenswaarde/ actiegrens
PCB (7 indicatoren PCB)	BOHB POP-verordening	X indicatie		ja	0,5 mg / kg
16 EPA PAK	zwarte lijst		X	ja	10000 mg / kg
benzo (a) pyreen	POP verordening		X	ja	50 mg/kg
Lindaan	POP verordening		X	ja	50 mg/kg
hexachloorbenzeen	POP-verordening		X	ja	50 mg/kg
pentachloorfenol	POP-verordening		X	ja	0,10
polychloornaftaleen	POP verordening		X	ja	?
Fenol	zwarte lijst		X		
ortho-meta en paracresol	zwarte lijst		X		
Alkylfenolen w.o. cresolen	zwarte lijst		X		
Styreen	zwarte lijst		X		1,0 %
dicyclopentadieen/DCPD's	Zwarte lijst		X	ja	
Penteen	zwarte lijst				
Pentadieen	zwarte lijst		X	ja	
Indeen	zwarte lijst		X	ja	
Methylindeen	zwarte lijst		X	ja	
Polystyreen	zwarte lijst		X		
Polyetheen	zwarte lijst		X		
Polypropyleen	zwarte lijst		X		
dichloormethaan	zwarte lijst		X		
Perchlooretheen	zwarte lijst		X		

Stof stofgroep	toetskader	XRF Analyse SGS	target screening NFI	kwantiteit	Grenswaarde/ actiegrens
Trichlooretheen	zwarte lijst		X		
Chloroform	zwarte lijst		X		
Broommethaan	zwarte lijst		X		
Ethylacetaat	zwarte lijst		X		
Azijnzuur	zwarte lijst		X		
Benzeen	zwarte lijst		X		
Tolueen	zwarte lijst		X	ja	
Ethylbenzeen	zwarte lijst		X	ja	
Xylenen	zwarte lijst		X	ja	
andere alkylbenzenen	zwarte lijst		X	ja	
Methanol	zwarte lijst		X		
Ethanol	zwarte lijst		X		
Isopropanol	zwarte lijst		X		
Butanol	zwarte lijst		X		
diolen (ethaandiol)	zwarte lijst		X		
Glycolen	zwarte lijst		X		
Glycerol	zwarte lijst		X		
alkaancarbonzuren	zwarte lijst		X		
Vetzuren	zwarte lijst		X		
Cyclododecatrieen (CDT)	zwarte lijst		X	ja	

1) Voor snelle screening kan de EOX test worden gebruikt (meet extraheerbare organische halogeenverbindingen). Als het resultaat meer is dan 6 mg/kg is er aanleiding om bovenstaande bepaling uit te voeren.

Tabel 10 Zwarte stoffenlijst met actiegrenzen en indicatiestoffen voor andere stromen of stoffen (5)

stroom of stof	indicatiestoffen en actiegrenswaarde	
koolteer	arseen	max 15 mg/kg
	10 VROM PAK	max 10.000 mg/kg
	benzo (a) pyreen	max 110 mg/kg
creosootolie	fenol + cresolen	max 0,50 m/m%
	petroleumfenolen totaal	max 5,0 m/m%
gebruikte smeerolie	chrom	max 4 mg/kg
	tin	max 44 mg/kg
	magnesium	max 15 mg/kg
	wordt in ISO 8217 al gedekt door bepaling van calcium, zink en fosfor	
verfresten	cadmium	max 7,5 mg/kg
diverse afvalstromen en gascondensaat	kwik	max 3 mg/kg
polymeren (plastics)	Toluene insolubles	max 3 mg/kg
	Polystyreen, polyetheen, polypropeen desgewenst apart te bepalen	
vluchtige organische componenten	LEL	max 50
monomeren	styreen	max 1,0 m/m%
monomeren	afzonderlijke stoffen zoals dicyclopentadien, penteen, pentadien, indeen, methylindeen	
alcoholen glycolen & glycolethers	methanol, ethanol, (iso)propanol, butanol, glycol, diolen (ethaandiol), glycolen (MEG, DEG, TEG, MPG, DPG), glycerol	

(bron: RIVM rapport 2016-0067, Rapport CE-Delft en I&M technische notitie)

Bijlage B: Éénzijdige en tweezijdige overschrijdingstoetsen

Voorbeeld toets aan zwavelnorm

De gemiddelde meetwaarde van de steekproef van het zwavelgehalte van stookoliemonsters van 50 zeeschepen is de beste schatter van de verwachtingswaarde van het zwavelgehalte uit de populatie van zeeschepen die van buiten het ECA vaargebied de Rotterdamse zeehaven aandoen. Het ligt in een 95% betrouwbaarheidsinterval van

$$1) \quad \bar{x} - t_{(\alpha=5, n-1)} \times \frac{stdev}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{(\alpha=5, n-1)} \times \frac{stdev}{\sqrt{n}}$$

μ = verwachtingswaarde van het zwavelgehalte van de populatie van alle op stookolie varende zeeschepen die Rotterdam aandoen als zeehaven.

\bar{x} = gemiddelde meetwaarde uit een steekproef, 2,2604

$t_{(\alpha=5, n-1)}$ = t factor behorend bij tweezijdige overschrijdingskans van 5 en 49 vrijheidsgraden (n=50 waarnemingen), 2,01

stdev = standaarddeviatie individuele meetwaarden, 0,6294

Na invullen:

$$2,2604 - 2,01 \times \frac{0,6294}{\sqrt{50}} < \mu < 2,2604 + 2,01 \times \frac{0,6294}{\sqrt{50}}$$

$$2,1 < \mu < 2,4$$

Om te bepalen of het zwavelgehalte van het gemiddeld gemeten zwavelgehalte voldoet aan de mondiale zwavelnorm van 3,5 massaprocent stellen we als nulhypothese (H_0):

$$H_0: \bar{x} < 3,5 \text{ m/m}$$

Bij verwerpen van de nulhypothese kiezen we als alternatieve hypothese (H_1):

$$H_1: \bar{x} \geq 3,5 \text{ m/m}$$

$$2) \quad \bar{x} + (t_{(\alpha=5, n-1)} \times \frac{stdev}{\sqrt{n}}) < GW$$

\bar{x} = gemiddelde meetwaarde, 2,2604

$t_{(\alpha=5, n-1)}$ = t factor behorend bij éénzijdige onderschrijdingskans van 95% en 49 vrijheidsgraden (n=50 waarnemingen), 1,677

stdev = standaarddeviatie individuele meetwaarden, 0,6294

GW = grenswaarde 3,5 zwavel in stookolie

Na invullen:

$$2,2604 + \left(1,677 \times \frac{0,6294}{\sqrt{50}}\right) < 3,5$$

$$2,4 < 3,5$$

Het gemiddelde zwavelgehalte ligt met een kans van 95% onder de grenswaarde van 3,5. Dit betekent dat de nulhypothese niet kan worden verworpen.

Éénzijdige onderschrijdingskans van individuele meetwaarde

$$3) \quad x < GW - (t_{(\alpha=5, n-1)} \times stdev)$$

x = individuele meetwaarde

$t_{(\alpha=5, n-1)}$ = t factor behorend bij éénzijdige onderschrijdingskans van 95% en 49 vrijheidsgraden (n=50 waarnemingen), 1,677

stdev = standaarddeviatie individuele meetwaarden, 0,6294

GW = grenswaarde 3,5 voor stookolie

Na invullen:

$$x < 3,5 - (1,677 \times 0,6294)$$

$$x < 2,4 \quad (\text{afgerond van } 2,4444)$$

Om met 95% kans aan de zwavelnorm te kunnen voldoen moet de meetwaarde van het zwavelgehalte afgerond 2,4 massaprocent of lager zijn.

Eenzijdige overschrijdingskans van individuele meetwaarde

$$4) \quad x \geq GW + (t_{(\alpha=5, n-1)} \times stdev)$$

Na invullen:

$$x \geq 3,5 + (1,677 \times 0,6294)$$

$$x \geq 4,6 \quad (\text{afgerond van } 4,5555)$$

Een overschrijding van de zwavelnorm van een individuele meetwaarde met een kans van 95% is berekend vanaf een zwavelgehalte van 4,6 massaprocent.

Bovengenoemde uitleg van de toetsing beschrijft een grotere onzekerheid, dan de toetsing van het zwavelgehalte per geleverd product (stookolie) volgens gestandaardiseerde internationale methoden. In dit rapport is voor de toetsing op conformiteit uitgegaan van de beschikbare ISO normen zoals hieronder kort zijn toegelicht.

De reproduceerbaarheid van de analysemethode van de zwavelmetingen is volgens de formule in NEN-EN-ISO 8754:

$$5) \quad R = 0,0812 \times (X + 0,15)$$

R = reproduceerbaarheid

X = zwavelnorm (3,5 massaprocent)

De berekende reproduceerbaarheid van de analysemethode is 0,29%.

Na invullen in de formule van NEN-EN-ISO 4259 deel2:

6)
$$Y = X + 0,59 \times R$$

Y = berekende bovengrenswaarde van het zwavelgehalte

X = zwavelnorm (3,5 massaprocent)

De berekende bovengrenswaarde van het zwavelgehalte is 3,67 massaprocent.

Bijlage C; Toelichting statistische analyse van S, Cl, Al en Si totaalgehalten

Onderstaand tabel 11 geeft een overzicht van de door SGS op basis van de XRF analyse opgegeven detectiegrenzen. Voor zover ze niet zijn opgegeven is het RIVM uitgegaan van een factor 3 maal de standaarddeviatie – *stdev* – (vermeld op de analysecertificaten) van de monsters waarin de elementen niet zijn gedetecteerd.

Tabel 11 Detectiegrenzen van de XRF analysemethode van SGS uitgedrukt in mg/kg

element	Detectiegrenzen mg/kg
Al	5
As	10
Ba	5
Br	3
Ca	3
Cd	5
Cl	5
Cr	3
Cu	3
Fe	3
Hg	10
K	3
Mg	250
Mn	3
Mo	3
Na	500
Ni	3
Pb	3
P	3
Sb	10
Se	10
Si	5
Sn	10
S (m/m)	0,06
Ti	3
V	3
Zn	3

Chloor

Het gemiddelde chloorgehalte van de onderzochte stookoliemonsters bedraagt 17 mg/kg met een standaardafwijking van 2,2 mg/kg. In de RIVM studie van 2011 is voorgesteld om voor EOX een actiegrenswaarde van 6 mg/kg vast te stellen die bij overschrijding de stookolie afwijkend maakt. Chloor en organochloorverbindingen worden op grond van het productieproces niet "van nature" in stookolie verwacht. Er kunnen lage gehalten van zeezout in de vorm van natriumchloride in de brandstoffen voorkomen maar de XRF metingen hebben geen Na aangetoond in deze

monsters. Hierbij moet worden opgemerkt dat de detectiegrens van Na relatief hoog is, zodat we niet met voldoende zekerheid kunnen concluderen dat de bron van chloor zeezout is.

EOX zijn extraheerbare organohalogeenvverbindingen uitgedrukt in chloor en kan bijdragen aan het chloorgehalte. Het totaalgehalte van chloor, zoals deze is bepaald met de XRF analyse, kan met andere woorden een indicatie geven voor de aanwezigheid van EOX. Indien het gemiddelde gehalte volledig zou zijn toe te schrijven aan EOX is er sprake van een overschrijding van de actiegrenswaarde van 6 mg/kg. Daarbij gebruiken we voor de éézijdige overschrijdingstoets de t-factor (1,67) op basis van een betrouwbaarheid van 95% en 50 waarnemingen. In tabel 2 valt het maximumgehalte chloor (Cl) van 88 mg/kg op. Dit betreft het stookoliemonster LINCOLN. Het monster ELAINE bevat met 60 mg/kg Cl eveneens een hoog gehalte. De standaardafwijking van individuele meetwaarden is bepaald op 16 mg/kg. Dit betekent dat individuele meetwaarden van stookoliemonsters met een chloorgehalte vanaf afgerond 33 mg/kg met 95% kans de actiegrenswaarde van 6 mg/kg EOX overschrijdt. Dit onder de voorwaarde dat het gemeten chloor volledig is toe te schrijven aan de aanwezigheid van extraheerbare organochloor verbindingen. Voor het zeker stellen dat het chloor niet organisch gebonden is, kan een EOX analyse van deze monsters uitkomst bieden.

Aluminium en silicium

De som van de gemiddelde gehalten van Al met 6,4 mg/kg en Si met 18 mg/kg bedraagt afgerond 24 mg/kg. De somwaarde van de standaarddeviaties van het gemiddelde komt uit op 1,4 mg/kg. De ISO 8217-2017 geeft een grenswaarde van 60 mg/kg voor de som van het Al en Si in residuale scheepsbrandstoffen van het type RMG⁵ met viscositeit van 180 tot 700 mm²/s en RMK met viscositeit van 380 tot 700 mm²/s. Op basis van de éézijdige onderschrijdingstoets en 95 betrouwbaarheid concludeert het RIVM dat het gemiddelde van de somgehalten voldoen aan de grenswaarde.

Het monster BASIL bevat 22 mg/kg Al en 42 mg/kg Si met een somwaarde van 64 mg/kg. Dit is zonder rekening te houden met de meetonzekerheid hoger dan de grenswaarde. De standaarddeviatie van de somwaarde is 8,2mg/kg, zodat een overschrijding van de grenswaarde niet voldoende zeker is.

⁵ RMG is een code voor een Residuale Mariene brandstof in ISO 8217. De verschillende coderingen van destillaat en residuale scheepsbrandstoffen zoals ze in ISO 8217 worden gebruikt, staan toegelicht in ISO 8216-2017. Het gaat om destillaat brandstoffen met DM coderingen gevolgd door een letter en cijfercode. waarbij de eerste twee letters DM staan voor *Destillate Marine* De cijfercode komt overeen met de viscositeit binnen de DM categorie. In analogie zijn de residuale brandstoffen voorzien van RM coderingen gevolgd door een letter en cijfercode. RM staat voor *Residual Marine*.

Bijlage D: Zwavelgehalten van BDN en van ILT (SGS)

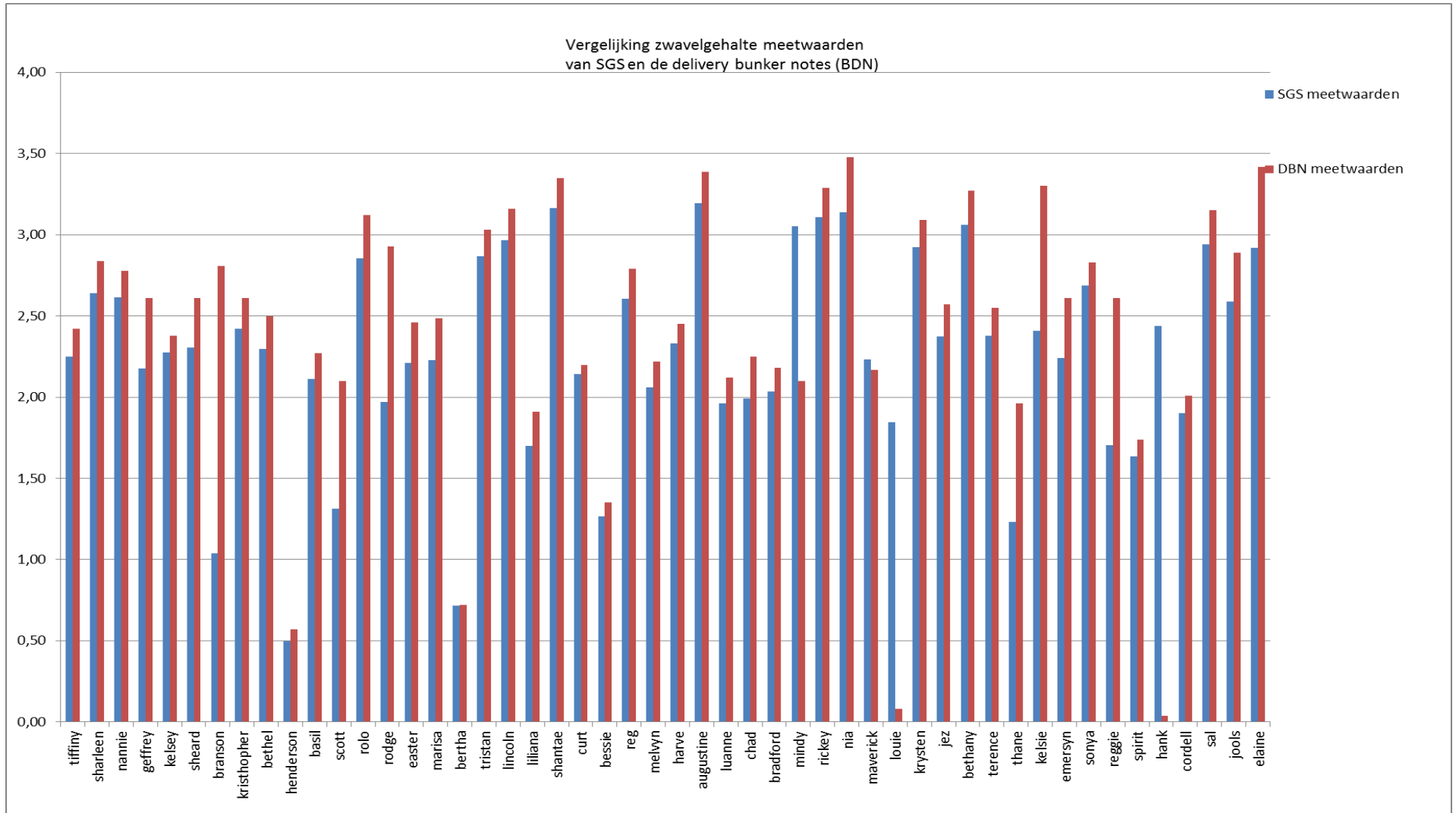
Tabel 12 Overzicht BDN-zwavelgehalten en gemeten zwavelgehalten van de ILT uitgedrukt in massaprocenten

	monster	brandstof type	BDN % m/m	ILT % m/m
1	Tiffany	HSFO 380	2,420	2,2519
2	Sharleen	RMG 380	2,840	2,6388
3	Nannie	IFO 380 cst	2,780	2,6128
4	Geffrey	HSFO 380	2,610	2,1765
5	Kelsey	IFO 380 cst	2,380	2,2739
6	Sheard	RMG 380	2,610	2,3071
7	Branson	RSFO	2,810	1,0404
8	Kristhopher	HFO 700	2,610	2,4227
9	Bethel	RMG	2,500	2,2951
10	Henderson	HFO	0,569	0,4981
11	Basil	380	2,270	2,1102
12	Scott	HSFO 380	2,100	1,312
13	Rolo	RMG 380	3,120	2,856
14	Rodge	HS 380	2,930	1,969
15	Easter	IFO 380	2,460	2,2131
16	Marisa	IFO 380	2,484	2,2269
17	Bertha	MF 380	0,720	0,718
18	Tristan	IFO 380	3,030	2,8688
19	Lincoln	MFO	3,160	2,965
20	Liliana	RMG 380	1,910	1,6999
21	Shantae	IFO 380	3,350	3,1632
22	Curt	IFO 380	2,200	2,1409
23	Bessie	RMG 380	1,350	1,268
24	Reg	MFO	2,790	2,6044
25	Melvyn	RMG 380	2,220	2,0595
26	Harve	IFO 180	2,450	2,3307
27	Augustine	IFO 380	3,390	3,1946
28	Luanna	IFO 380	2,120	1,9626
29	Chad	RMG 380	2,250	1,9903
30	Bradford	HSFO 380	2,180	2,0359
31	Mindy	RMK 700	2,100	3,0528
32	Rickey	HFO	3,290	3,1096
33	Nia	IFO 380	3,478	3,14
34	Maverick	MFO	2,170	2,2328

	monster	brandstof type	BDN % m/m	ILT % m/m
35	Louie	MGO	0,080	1,846
36	Krysten	IFO 380	3,090	2,9241
37	Jez	RMG 380 HSFO	2,570	2,3737
38	Bethany	FO 380	3,270	3,06
39	Terence	IFO 380 HS	2,550	2,3798
40	Thane	RMG 380	1,960	1,2328
41	Kelsie	LSMGO	3,300	2,4086
42	Emersyn	HSFO 380	2,610	2,2392
43	Sonya	IFO 380	2,830	2,6865
44	Reggie	RMG 380	2,610	1,7056
45	Spirit	IFO 380	1,740	1,6335
46	Hank	LSGO	0,036	2,4367
47	Cordell	HFO	2,010	1,9037
48	Sal	MFO 380	3,150	2,9396
49	Jools	HFO	2,890	2,5896
50	Elaine	IFO 380	3,420	2,9209

Opmerking:

Monsters van de schepen; Branson, Scott, Rodge, Mindy, Louie, Kelsie, Reggie en Hank bevatten verschillen groter dan 0,8 massaprocent. Dit is meer dan de meetonzekerheid.



Bijlage E: PAK in stookolie

Tabel 13 Statistische kengrootheden van PAK gehalten in 50 stookoliemonsters uitgedrukt in mg/kg

Component	aantal waarnemingen		50			
	gemiddelde	mediaan	min	max	stdev	stdev gemid
Naftaleen	2048	900	12	14000	2843	402
Acenaftyleen	23	10	10	180	31	4
Acenafteen	170	150	10	600	131	19
Fluoreen	185	170	10	700	138	19
Fenantreen	669	750	19	1700	443	63
Antraceen	97	100	10	300	68	10
Fluorantheen	50	40	10	180	40	6
Pyreen	183	170	10	600	141	20
Chryseen	151	140	10	700	130	18
Benzo[a]antraceen	84	85	10	300	71	10
Benzo[a]pyreen	54	50	10	200	45	6
Benzo[b/k]fluorantheen 3	31	30	10	100	23	3
Benzo[g,h,i]peryleen	31	25	10	150	28	4
Dibenzo[a,h]antraceen	14	10	10	50	10	1
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	10	10	10	17	1	0
som 16 EPA PAK ¹	3797	2912	162	16410	3502	495
som 10 VROM PAK ²	3224	2360	112	15580	3223	456

- 1) De 16 EPA PAK is de 10 VROM PAK inclusief: acenaftyleen, acenafteen, fluoreen, pyreen, benzo(b)fluorantheen en dibenzo(a,h)anthraceen.
- 2) De 10 VROM PAK is de som van: naftaleen, fenantreen, antraceen, fluorantheen, chryseen, benzo(a)antraceen, benzo(a)pyreen, benzo(k)fluorantheen, benzo(ghi)peryleen, indeno(1,2,3-cd)pyreen.
- 3) Omdat het gehalte benzo(k)fluorantheen niet afzonderlijk maar als som met benzo(b)fluorantheen is bepaald, kunnen de berekende somgehalten van de 10 VROM PAK een (lichte) overschatting zijn.

Éénzijdige onderschrijdingskans van gemiddelde van de 10 VROM PAK:

$$H_0: \bar{x} < 10000 \text{ mg/kg}$$

Bij verwerpen van de nulhypothese kiezen we als alternatieve hypothese (H_1):

$$H_1: \bar{x} \geq 10000 \text{ mg/kg}$$

$$5) \quad \bar{x} + (t_{(\alpha=5, n-1)} \times \frac{stdev}{\sqrt{n}}) < GW$$

\bar{x}	= gemiddelde meetwaarde, 3224 mg/kg
$t_{(\alpha=5, n-1)}$	= t factor behorend bij éénzijdige onderschrijdingskans van 95% en 49 vrijheidsgraden (n=50 waarnemingen), 1,677
stdev	= standaarddeviatie gemiddelde, 456 mg/kg
GW	= grenswaarde 10.000 mg/kg 10 VROM PAK in stookolie

Na invullen:

$$3224 + \left(1,677 \times \frac{456}{\sqrt{50}}\right) < 10000$$

$$3332 < 10000 \Rightarrow \text{nulhypothese wordt niet verworpen}$$

Éénzijdige onderschrijdingskans van gemiddelde van benzo(a)pyreen:

$$H_0: \bar{x} < 110 \text{ mg/kg}$$

Bij verwerpen van de nulhypothese kiezen we als alternatieve hypothese (H_1):

$$H_1: \bar{x} \geq 110 \text{ mg/kg}$$

$$6) \quad \bar{x} + (t_{(\alpha=5, n-1)} \times \frac{stdev}{\sqrt{n}}) < GW$$

\bar{x}	= gemiddelde meetwaarde, 54 mg/kg
$t_{(\alpha=5, n-1)}$	= t factor behorend bij éénzijdige onderschrijdingskans van 95% en 49 vrijheidsgraden (n=50 waarnemingen), 1,677
stdev	= standaarddeviatie gemiddelde, 6 mg/kg
GW	= grenswaarde 110 mg/kg 10 VROM PAK in stookolie

Na invullen:

$$54 + \left(1,677 \times \frac{6}{\sqrt{50}}\right) < 110$$

$$55,4 < 110 \Rightarrow \text{nulhypothese wordt niet verworpen}$$

Bijlage F: Methyl vetzuuresters in stookoliemonsters - FAME

Tabel 14 Statistische kengrootheden van methylvetzuuresters in 50 Stookoliemonsters uitgedrukt in mg/kg

	Methyl myristaat	Methyl palmitaat	Methyl linolenaat	Methyl stearaat	Methyl oleaat	Methyl linoleaat	Methyl arachisaat	som Fame
	Me-C14:0	Me-C16:0	Me-C18:3	Me C18:0	Me-C18:1	Me-C18:2	Me-C20:0	
gemidd.	11	52	10	18	70	50	13	224
mediaan	10	10	10	10	10	10	10	70
stdev	6	281	0	55	423	281	23	1069
stdev gemidd	1	40	0	8	60	40	3	151
min	10	10	10	10	10	10	10	70
Max ^a	50	2000	10	400	3000	2000	170	7630

a) De maximum gehalten met een somgehalte van 7,6 g/kg zijn allen aangetroffen in het stookoliemonster Liliane

Éénzijdige overschrijdingstoets van het somgehalte methylvetzuuresters van monster LILIANA van 7,6 g/kg:

$$7) \quad x \geq GW + (t_{(\alpha=5, n-1)} \times stdev)$$

Na invullen:

$$7,6 \geq 5,0 + (1,677 \times 1,069)$$

$$7,6 \geq 6,8 \text{ (afgerond van } 6,7927) \Rightarrow \text{overschrijding vastgesteld}$$

Bijlage G: Alkyfenolen in Stookoliemonsters

Tabel 15 Statistische kengrootheden van de gehalten aan alkyfenolen in 50 Stookoliemonsters uitgedrukt in mg/kg

n=50	Fenol	2-Methyl-fenol	3-/4-Methyl-fenol	2-Ethyl-fenol	3-/4-Ethyl-fenol	4-Isopropyl-fenol	som alkyfenolen
Gemidd.	25	14	22	12	15	11	99
mediaan	10	10	10	10	10	10	60
Stdev	58	17	50	6	21	5	151
Stdev gemidd.	8	2	7	1	3	1	21
Min	10	10	10	10	10	10	60
Max	400	110	300	40	120	40	990

Individuele meetwaarden van de somgehalten per Stookoliemonster zijn met 95% éézijdige overschrijdingskans significant hoger dan het gemiddelde van 99 mg/kg als:

$$6) \quad x \geq \bar{x} + (t_{(\alpha=5, n-1)} \times stdev)$$

Na invullen:

$$x \geq 99 + (1,677 \times 151)$$

$$x \geq 352$$

Bijlage H: Fenylalcoholen in Stookoliemonsters

Tabel 16 Overzicht van statistische kengrootheden van het gehalte aan fenylalcoholen in 50 Stookoliemonsters uitgedrukt in mg/kg

n=50	1-Fenylethanol	2-Fenylethanol	2-Fenoxyethanol	Fenoxypropa- nolen
gemiddelde	13	15	10	10
mediaan	10	10	10	10
stdev	10	27	1,4	1,3
stdev gem	1,5	3,9	0,20	0,18
min	10	10	10	10
max	70	200	20	19

Bijlage I: Monomeren in Stookoliemonsters

Tabel 17 Statistische kengrootheden van de gehalten van 14 monomeren in 50 Stookoliemonsters uitgedrukt in mg/kg

Component	gemid.	med	min	max	stdev	stdev gem.
Styreen	48	10	10	1100	155	22
alfa-Methylstyreen	21	10	10	120	26	4
beta-Methylstyreen	50	11	10	300	74	10
2,4-Dimethylstyreen	17	10	10	100	18	3
2,5-Dimethylstyreen	29	10	10	200	40	6
2-/3-/4-Methylstyreen	98	13	10	700	175	25
p-alfa-Dimethylstyreen	21	10	10	80	18	3
1-Penteen	10	10	10	10	0	0
1,4-Pentadien	10	10	10	10	0	0
Indeen	284	75	10	2000	448	63
Dicyclopentadiën	88	10	10	1100	211	30
n-Butylacrylaat	10	10	10	20	1	0
Som 14 monomeren	686	207	120	4690	953	135

Bijlage J: Oplosmiddelen in Stookoliemonsters

Tabel 18 Statistische kengrootheden van de gehalten van 11 oplosmiddelen in 50 Stookoliemonsters opgegeven in mg/kg

	gem.	med	min	max	stdev	stdev gem
tetrachlooretheen	10	10	10	10	0,00	0,00
trichlooretheen	10	10	10	10	0,00	0,00
ethylacetaat	10	10	10	10	0,00	0,00
1,2 propaandiol	10	10	10	10	0,00	0,00
diethyleenglycol	10	10	10	10	0,00	0,00
dipropyleenglycol	10	10	10	10	0,00	0,00
1-butanol	10	10	10	30	2,83	0,40
cyclohexanol	10	10	10	10	0,00	0,00
alfa pineen	10	10	10	10	0,00	0,00
beta-pineen	10	10	10	10	0,00	0,00
d-limoneen	11	10	10	40	5,71	0,81

Bijlage K; Zeer Zorgwekkende Stoffen – ZZS –

(bron: website RIVM)

Het RIVM heeft in opdracht van het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat een lijst met Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS) opgesteld. De Nederlandse overheid pakt deze stoffen met voorrang aan om ze uit onze leefomgeving te weren, of in ieder geval sterk terug te dringen. De selectiecriteria voor zeer zorgwekkende stoffen zijn vastgelegd in de Europese REACH Verordening. Het gaat om stoffen met één of meer van de volgende eigenschappen:

- kankerverwekkend
- mutageen (veroorzaakt genetische verandering)
- giftig voor de voortplanting
- persistent, bioaccumulerend en giftig
- zeer persistent en zeer bioaccumulerend
- of van soortgelijke zorg, zoals hormoonverstorende eigenschappen

De aanduiding ZZS is van betekenis voor professionals van overheden en bedrijven. De lokale vergunningverleners stellen eisen om de lozingen naar bijvoorbeeld water of lucht van zeer zorgwekkende stoffen beter te reguleren.

Samenhang met internationale kaders

Verschillende internationale verdragen en wettelijke kaders stellen regels voor stoffen waarvoor zorg bestaat over de risico's voor mens en milieu. De REACH verordening, het OSPAR verdrag, de Kaderrichtlijn Water en de POP verordening hanteren verschillende lijsten van stoffen waarvan het gebruik en/of de uitstoot moet worden verminderd. Deze verscheidenheid aan lijsten geeft veel onduidelijkheid. Ter ondersteuning van het Nederlandse ZZS beleid heeft het RIVM de ZZS uit die lijsten gebundeld in één lijst. Andersom levert het ZZS beleid door prioritering van stoffen input voor bovengenoemde internationale kaders.

ZZS-lijst

De lijst staat op de website Risico's van Stoffen en is van belang voor professionals die met chemische stoffen te maken hebben. De lijst is niet vastomlijnd. Van sommige stoffen is nu nog te weinig bekend om te beoordelen of ze zeer zorgwekkend zijn. Er kunnen dus nieuwe stoffen aan de lijst worden toegevoegd wanneer blijkt dat ze aan de ZZS criteria voldoen. Ook op basis van de gevaarsindeling door bedrijven kan een stof als zeer zorgwekkend worden aangemerkt. In dat geval geldt de stof ook als zeer zorgwekkend, al staat de stof niet op de ZZS lijst.

In navolgende tabel is een overzicht gegeven van de onderzochte target- en nontarget stoffen voorzien van CAS nummers en een classificatie van de ZZS.

Tabel 19 Overzicht van onderzochte stoffen versus ZZS-lijst

stoffen	CAS nr.	ZZS lijst
<i>metaal en hun verbindingen</i>		
arseen en – verbindingen	7440-38-2	ja
cadmium en – verbindingen	7440-43-9	ja
chrom (vi) verbindingen	18540-29-9	ja
kwik en - verbindingen	7439-97-6	ja
lood en – verbindingen	7439-92-1	ja
nikkel en – verbindingen	7440-02-0	ja
chrom en – verbindingen	7440-47-3	nee
<i>zwavel en zijn verbindingen</i>		
zwaveldioxide	7446-09-5	nee
waterstofsulfide	7783-06-4	nee
koolstofdifluoride	75-15-0	nee
<i>pak</i>		
naftaleen	97-20-3	ja
benzo(a)pyreen	50-32-8	ja
<i>methylverzuuresters</i>		
methylmyristaat	124-10-7	nee
methylpalmitaat	112-39-0	nee
methylinoleaat	112-63-0	nee
methylstearaat	112-61-8	nee
methylarachidaat	1120-28-1	nee
<i>alkylfenolen</i>		
fenol	108-95-2	nee
o-cresol	95-48-7	nee
m-cresol	108-39-4	nee
p-cresol	106-44-5	nee
2-ethylfenol	90-00-6	nee
3-ethylfenol	620-17-7	nee
4-ethylfenol	123-07-9	nee
4-propylfenol	645-56-7	nee
resorcinol (1,3-dihydroxybenzeen)	108-46-3	nee
<i>fenylalcoholen</i>		
1-fenylethanol	98-85-1	nee
2-fenylethanol	60-12-8	nee
2-fenoxyethanol	122-99	nee
1-fenoxy-2-propanol	770-35-4	nee
2-fenoxy-1-propanol	4169-04-4	nee
<i>monomeren (alkylbenzenen)</i>		
styreen	100-42-5	nee
alfa-methylstyreen	98-83-9	nee
2-methylstyreen	611-15-4	niet gevonden
3-methylstyreen	100-80-1	niet gevonden
4-methylstyreen	622-97-9	niet gevonden
(trans)beta methylstyreen	873-65-5	niet gevonden
indeen	95-13-6	ja
1-methylindeen	767-59-9	niet gevonden
2-methylindeen	2177-47-1	niet gevonden

stoffen	casnr.	zsz lijst
monomeren ((cyclische) alkenen)		
penteen	109-67-1	nee
1,3-pentadieen	504-60-9	niet gevonden
dicyclopentadieen	77-73-6	nee
cyclododecatrieen (cdt)	4904-61-4	ja
d-limoneen	5989-27-5	nee
Alfa-pineen	80-56-8	nee
organochloor verbindingen		
hexachloorbenzeen	118-74-1	ja
pentachloorfenol	87-86-5	ja
polychloornaftaleen ¹	geen	nee
polychloorbifenylen	1336-36-3	ja
trichlooretheen	79-01-6	ja
tetrachlooretheen	127-18-4	nee
1,1,2-trichloorethaan	79-00-5	nee
1,1,2,2,-tetrachloorethaan	79-34-5	nee
lindaan	58-89-9	ja
(alkyl)benzenen		
benzeen	71-43-2	ja
tolueen	108-88-3	nee
ethylbenzeen	100-41-4	nee
xylenen ²	1330-20-7	nee
alcoholen en ketonen		
methanol	67-56-1	nee
ethanol	64-17-5	nee
isopropanol	67-63-0	nee
2-butanol ³	78-92-2	nee
ethaandiol (glycol)	107-21-1	nee
diethyleenglycol	111-46-6	nee
propaantriol (glycerol)	56-81-5	nee
1,2 propaandiol	57-55-6	nee
dipropyleenglycol	25265-71-8	niet gevonden
cyclohexanol	108-93-0	nee
3-methyl-1-butanol	123-51-3	Niet gevonden
butanon (mek)	78-93-3	nee
aceton	67-64-1	nee
acetofenon	98-86-2	nee
esters		
ethylacetaat	141-78-6	nee
n-butylacrylaat	141-32-2	nee
ethers		
ethyltertiairbutylether (ETBE)	637-92-3	Niet gevonden
2-methoxy-2-methylpropan (MTBE)	1634-04-4	nee
overige		
bifenyyl	92-52-4	nee
aniline	62-53-3	nee

1) diverse congenere (vanaf 3 t/m negen chlooratomen) staan op de ZSZ lijst, uitgezonderd polychloornaftaleen en 1-chloornaftaleen

2) de afzonderlijke o-, m- en p-xyleen staan niet op de ZSZ lijst.

3) Isobutanol en n-butanol staan ook niet op de ZSZ lijst

Bijlage L: Definitie van mengsels en stoffen

De volgende definities van stoffen en mengsels worden gehanteerd onder de REACH- en CLP-verordeningen.

Mengsel: "een mengsel of oplossing bestaande uit twee of meer stoffen".

Stof: "een chemisch element en zijn verbindingen in de natuurlijke toestand of het resultaat van een vervaardigingsproces, met inbegrip van alle additieven die nodig zijn voor het behoud van de stabiliteit ervan en alle onzuiverheden ten gevolge van het toegepaste procedé, doch met uitzondering van elk oplosmiddel dat kan worden afgescheiden zonder dat de stabiliteit van de stof wordt aangetast of de samenstelling ervan wordt gewijzigd."

Er worden drie stoftypen gehanteerd:

- 1) stoffen met één hoofdbestanddeel: Hier maakt dit ene bestanddeel minstens 80% van de stof uit. Dergelijke stoffen kunnen dus nog wel additieven, oplosmiddelen en andere componenten in lage gehalten (onzuiverheden) bevatten.
- 2) stoffen met verscheidene bestanddelen: De stof bestaat uit meerdere hoofdbestanddelen. Elk hoofdbestanddeel is voor 10% tot 80% in de stof aanwezig. Ook in deze stoffen kunnen hiernaast ook additieven, oplosmiddelen en onzuiverheden aanwezig zijn.
- 3) *Unknown of Variable composition, Complex reaction products, Biological materials* - UVCB- stoffen: Dit zijn stoffen met onbekende of variabele samenstelling, complexe reactieproducten of biologische materialen. UVCB-stoffen hebben veel verschillende bestanddelen, een aantal hiervan is mogelijk onbekend. De samenstelling kan wisselend of moeilijk te voorspellen zijn. Een voorbeeld van UVCB stoffen zijn vele aardolie- en steenkoolderivaten die op de ZZS lijst staan. De naamgeving van UVCBs is gebaseerd op de procesbeschrijving (bijvoorbeeld reactiemassa X...). Daarnaast is in de naam of in het veiligheidsinformatieblad vaak informatie over de belangrijkste (groepen van) bestanddelen beschikbaar (bijvoorbeeld groter dan x% aromatische koolwaterstoffen of y% benzeen). Regels voor de naamgeving van UVCBs staan in de REACH guidance.

Afkortingenlijst

ASTM	American Society for Testing and Materials
BDN	Bunker Delivery Notes
BOHB	Besluit organisch-halogeene gehalte brandstoffen
CDT	1,5,9-cyclododecatriene (E,E,Z)
CLP	Classification, Labelling and Packaging, CLP verordening ofwel Europese verordening (EG) 1272/2008
DCPD	Diclopentadiene
ECHA	Europese Agentschap chemische stoffen
EG	Europese Gemeenschap
EOX	Extraheerbare organisch halogeene verbindingen: dit zijn niet-vluchtige, met hexaan extraheerbare organohalogeene verbindingen in monsters van olie op minerale basis, waarbij X staat voor de halogenen chloor, broom en jodium. Het gehalte wordt uitgedrukt in mg halogeene als chloor per kilogram olie.
EPA PAK	Somgehalten van 16 PAK volgens de Environmental Protection Agency
FAME	Fatty acid methyl esters
GCxGC-TOF-MS	tweedimensionale gaschromatografie gekoppeld aan time of flight massaspectrometrie
HS-GC-MS	Headspace analyse van vluchtige organische componenten (VOC) met gaschromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie
ICP-AES/MS	Inductive coupled plasma gekoppeld aan atomaire emissie spectrometer of massaspectrometer
I&M	ministerie van Infrastructuur en Milieu, is nu I&W ministerie van Infrastructuur en Waterstaat
ILT	Inspectie Leefomgeving en Transport
IMO	International Maritime Organization
ISO	International Organization for Standardization
LCO en HCO	Light cycle oil en heavy cycle oil
Marpol	Marine Pollution; International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, Protocol of 1978 (MARPOL 73/78, 1973)
MTBE en ETBE	Methyl tertiair butyl ether en ethyl tertiair butyl ether
NEN	Nederlandse Norm
NEN-EN	Nederlandse Norm overgenomen van Europese Norm
NFI	Nederlands Forensisch Instituut
PAK	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen
PCB	Poly chloor bifenylen
PM 10	Particulate matter met diameter van 10 micrometer
POP	Persistent Organic Pollutants, POP verordening ofwel de Europese verordening (EG) 850/2004
REACH	Registratie, evaluatie, autorisatie van chemische stoffen, Europese verordening (EG) 1907/2006
RIVM	Rijks Instituut voor Volksgezondheid en Milieu
SDS	Safety Data Sheet, veiligheid informatieblad
SECA	Sulphur Emission Control Area

SGS	Société Générale de Surveillance opgericht in 1878 als inspectiedienst en tegenwoordig een wereldwijde organisatie op het gebied van inspectie, controle, analyse en certificering. SGS Nederland BV heeft analyselaboratoria gevestigd in Spijkernisse.
SVHC	Substances of very high concern
USA	United States of America
VROM PAK	Somgehalte van 10 PAK volgens het toenmalige ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu
XRF	X-Ray Fluorescence spectroscopy
ZZS	Zeer zorgwekkende stoffen

Begrippen

Aantoonbaarheidsgrens	Dit is de laagste concentratie van een stof dat met 95% betrouwbaarheid kwalitatief kan worden gemeten. Deze grenswaarde wordt bepaald door de standaarddeviatie van de blanco analyses te vermenigvuldigen met een factor 3.
Aardolie	Aardolie, ruwe olie of petroleum is een mengsel van koolwaterstoffen van uiteenlopend moleculaire massa en andere organische verbindingen, dat is opgeslagen in geologische formaties in de aardkorst. Aardolie wordt gewoonlijk gewonnen door boring in ondergrondse oliereservoirs maar kan ook door extractie uit teerzanden of leisteenbodems worden vrijgemaakt.
Bepaalbaarheidsgrens	Dit is de laagste concentratie van een stof dat met 95% betrouwbaarheid kwantitatief is te meten. Deze grenswaarde wordt bepaald door de standaarddeviatie van de blanco analyses met een factor 10 te vermenigvuldigen. De bepaalbaarheidsgrens wordt in de praktijk berekend door de aantoonbaarheidsgrens met een factor 3 te vermenigvuldigen. Ofwel de bepaalbaarheidsgrens is altijd (een factor 3) hoger dan de aantoonbaarheidsgrens.
Biodiesel	Product dat wordt vervaardigd door eetbare en/of gebruikte oliën en vetten met methanol (of ethanol) te veresteren. De voornaamste variant is <i>FAME</i> (fatty acid methyl ester). De fysische eigenschappen van biodiesel lijken veel op die van minerale (d.w.z. uit aardolie gemaakte) diesel.
Blend	Bestanddeel van een mengsel zoals stookolie die is bijgemengd.
Bunkereren	Het tanken of leveren van vloeibare brandstof aan een schip.
Bunkerolie	Vloeibare brandstof bestemd om te worden gebruikt aan boord van schepen, voor voortstuwing en desgewenst ook in vaste installaties voor opwekking van energie en warmte. Er gelden verschillende kwaliteitseisen voor zeevaart en binnenvaart. Voor de zeevaart zijn het

	<p>zwavelgehalte en algemene eisen met kracht van wet vastgelegd in MARPOL Annex VI en zijn verdere kwaliteitseisen opgenomen in ISO 8217. Voor de binnenvaart is het zwavelgehalte wettelijk bepaald in de richtlijn 2012/33/EU; andere kwaliteitseisen zijn vastgelegd in industriestandaarden zoals de VOS specificatie.</p>
CAS nummer	<p>CAS nummers worden uitgegeven door de Chemical Abstracts Service Registry (VS), onderdeel van de American Chemical Society</p>
Headspace	<p>Dit is de damp/gasfase van het te analyseren vloeibare monster/stookolie in een afgesloten vial die na evenwicht instelling wordt gemeten met een GC-MS op de concentratie van vluchtige organische stoffen zoals oplosmiddelen.</p>
ISO 8217:2017	<p>De internationale kwaliteitsstandaard van brandstoffen voor de zeescheepvaart. De standaard wordt periodiek herzien; de laatste drie revisies werden respectievelijk in 2005, 2010 en 2012 uitgegeven. Het is, om verwarring te voorkomen, gebruikelijk om het jaartal erbij te vermelden, op de volgende manier: ISO 8217:2005 of 8217:2010 of 8217:2012. (zie ook de definitie van Standaardisatie). De standaard bevat kwaliteitseisen voor zowel destillaten met een minimaal residugehalte, die helder van kleur zijn, als voor residuale brandstoffen, die donker van kleur zijn.</p>
Microcoulometrie	<p>Dit is een analysetechniek om EOX te meten volgens het principe van een titratie waarbij het organisch gebonden chloor is omgezet in anorganisch chloride ionen. De gemeten elektrische lading uitgedrukt in coulombs is een maat voor het gehalte van de concentratie chloride en daarmee het gehalte extraheerbare organisch chloor gehalte.</p>
PCB congener	<p>Polychloorbifenylen is een stofgroep die 209 verschillende stoffen ofwel congenere bestaat met elk een identiek bifenylstructuur bevat. De afzonderlijke congenere kunnen 1 tot maximaal 10 chlooratomen bevatten.</p>
Standaardstoffenmengsel	<p>Dit mengsel bevat een bekende concentratie van zeer zuivere stoffen (standaardstoffen)</p>

die vervolgens in een meetsysteem wordt geïntroduceerd om voor instrumentele afwijkingen te kunnen corrigeren (kalibreren). Hierna volgen de chemische analyses van de monsters, waarvan de gehalten van de analyten worden bepaald op basis van de respons of kalibratiefactoren verkregen door de voorafgaande in de meetserie geanalyseerde standaardstoffenmengsel.

Stookolie

Een uit aardolie verkregen vloeibare brandstof die volgens Verordening (EG) nr. 861/2010 onder de GN-codes 2710.19.51 tot 2710.19.68; 2710.20.31; 2710.20.35 en 2710.20.39 is begrepen, of een uit aardolie verkregen vloeibare brandstof, met uitzondering van gasolie, die op grond van de destillatiegrenzen ervan behoort tot de categorie zware oliën, welke zijn bestemd om als brandstof te worden gebruikt en die, destillatieverliezen inbegrepen, voor minder dan 65 volume% over destilleert bij 250 °C, gemeten met ASTM-methode D86. Wanneer de destillatie niet met behulp van ASTM-methode D86 kan worden bepaald, wordt het aardolieproduct eveneens als zware stookolie ingedeeld.

RIVM

De zorg voor morgen begint vandaag