



Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu

Ministerie van Volksgezondheid,  
Welzijn en Sport

## **Chemische analyse van ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen**

*Bunkerolie*

RIVM rapport 609021117/2011

Marcel Broekman | Margot Boshuis |

Ramon Ramlal



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

**Chemische analysestrategie van  
ongewenste bijmengingen in  
scheepsbrandstoffen**

RIVM Rapport 609021117/2011

## Colofon

© RIVM 2011

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'.

Marcel Broekman (Senior Adviseur Inspectieonderzoek), Centrum  
Inspectie, Milieu en Gezondheidsadviesing  
Margot Boshuis (projectmedewerker) Centrum Inspectie, Milieu en  
Gezondheidsadviesing  
Ramon Ramlal (projectmedewerker), Centrum Inspectie, Milieu en  
Gezondheidsadviesing

Contact:

Marcel Broekmanmarcel.broekman@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van VROM-Inspectie, in het kader van  
M/609021/11/KO – Keten Bunker Olie

## Rapport in het kort

### **Voorstel voor een analysestrategie om aanwijzingen te krijgen van ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen**

Het RIVM heeft in beeld gebracht welke stoffen normaal in scheepsbrandstoffen voorkomen en in welke range dit gebeurt. Dit overzicht helpt in het verkrijgen van aanwijzingen over ongewenste bijmengingen in deze brandstoffen. Ook beschrijft het RIVM in dit rapport een analysestrategie om efficiënt en effectief aanwijzingen voor bijmengingen te krijgen. Hierbij is aangegeven welke methoden nu al operationeel zijn en welke methoden nog ontwikkeld moeten worden.

In de afgelopen jaren hebben inspectiediensten verschillende zaken gehad waarin het vermoeden ontstond dat bijvoorbeeld afvalstoffen in brandstoffen waren weggemengd. Als afvalstoffen worden gemengd met brandstoffen dan kan een slechte kwaliteit brandstof ontstaan. Dit kan leiden tot technische problemen in de schepen, of er kunnen risico's ontstaan voor de bemanning, het milieu of burgers die zich in de nabijheid van de schepen bevinden. De voormalige VROM-Inspectie (overgegaan in de huidige Inspectie Leefomgeving en Transport) heeft daarom het RIVM gevraagd meer zicht op de aanwezigheid van deze stoffen te geven.

Het RIVM heeft een lijst van kritische stoffen opgesteld. Deze lijst omvat stoffen die gevaarlijk zijn en waarvan bijmenging verwacht kan worden. Voor deze stoffen is aan de hand van drempelwaarden aangegeven wat 'normale' gehalten in brandstoffen zijn. Indien analyses duiden op gehalten in brandstoffen boven deze drempelwaarden dan zijn dit aanwijzingen voor bijmengingen.

Om de aanwezigheid van deze stoffen te kunnen bepalen, stelt het RIVM ook een analysestrategie voor. Het RIVM pleit ervoor om de analyses in twee fasen uit te voeren: screen eerst of de stof aanwezig is, ga daarna pas 'de diepte in' en zoek uit om welke hoeveelheid het gaat. In de analysestrategie is aangegeven welke methoden operationeel zijn en welke nog ontwikkeld en/of gevalideerd moeten worden.

Mondiaal hebben veel landen in het MARPOL (MARine POLution)-verdrag het zwavelgehalte in stookolie begrensd en afgesproken dat scheepsbrandstoffen geen schadelijke stoffen mogen bevatten door bijmengingen.

In Nederland is met het *Besluit organisch-halogeengehalte van brandstoffen* en het *Besluit brandstoffen luchtverontreiniging* geregeld, dat de scheepsbrandstoffen een maximumgehalte aan organohalogenen verbindingen, PCB's en zwavel mogen bevatten.

#### Trefwoorden:

Bunkerolie, stookolie, scheepsbrandstoffen, chemische analyse, blend, bijmenging



## Abstract

### **Proposal for an analytical strategy for providing evidence of undesirable ship fuel blends**

The RIVM has published a report in which it provides a detailed picture of the most common constituents of ship fuels and the range in which these are present. This overview forms a useful basis for interpreting evidence indicating the presence of undesirable substances in ship fuels. In this report, the RIVM also describes an analytical strategy for obtaining evidence of undesirable fuel mixing in an efficient and effective manner. Both methods that are currently operational and those which have yet to be developed are listed and described.

In past years, various inspection services have been confronted with a wide variety of situations in which there was a clear suspicion of undesirable fuel blending, such as the presence of waste oil products in fuels. The mixing of waste oil products with normal fuels can result in a poor quality of fuel. In the case of ship fuel oil, mixing the fuel with undesirable components may lead to technical problems with the ship and/or may result in the crew, the environment and ordinary individuals in the vicinity of the ship being exposed to unnecessary health risks. Therefore, by order of the VROM-Inspectorate (currently the 'Inspectorate for the Environment and Transport'), the RIVM has conducted a study aimed at obtaining a more detailed overview of the presence of undesirable components in ship fuel oil.

The RIVM has compiled a list of critical substances that includes those substances considered both to be hazardous and to have a high expectation of being used in the blending of ship fuels. The 'normal' concentrations of these substances in ship fuels have been determined on the basis of threshold values. Exceedance of these threshold values, based on measurements made by the inspection services, can be considered as evidence of undesirable fuel blending.

The RIVM also proposes and advocates a two-phase analytical strategy for determining the presence of these substances in ship fuels. The first phase consists of a screening procedure to determine whether or not a substance is actually present in the fuel. The second phase – only to be implemented when a positive result is obtained – consists of a more in-depth analysis in which the concentration of the substance is determined. The description of this analytical strategy includes which methods are currently operational and which methods need to be further developed and/or validated.

Many countries throughout the world that have signed the MARPOL (MARine POLution) treaty have agreed to limits in the sulphur content of marine fuel oil, as well as to the principle that marine fuel oil may not be blended with hazardous substances.

In the Netherlands, a maximum limit on the concentration of organohalogen compounds, polychlorinated biphenyls (PCBs) and sulphur that may be present in ship fuel oil has been set down in the *Besluit organisch-halogeengehalte van brandstoffen* (Decision halogenated organic content Fuels) and the *Besluit brandstoffen luchtverontreiniging* (Decision Fuels air pollution)



## Inhoud

Samenvatting—9

**1 Inleiding—11**

1.1 Achtergrond—11

1.2 Doel—12

**2 Projectuitvoering—13**

**3 Chemische samenstelling en kritische stoffen in bunkerolie—15**

3.1 Inleiding—15

3.2 Chemische samenstelling bunkerolie—16

3.3 Beschikbare (wettelijke) nationale en internationale normstelling—18

3.4 Inventarisatie van kritische stoffen en drempelwaarden—22

3.4.1 Kritische stoffen in scheepsbrandstoffen—22

3.4.2 Toelichting van de kritische stoffen—26

3.4.3 Drempelwaarden—28

**4 Inventarisatie analysetechnieken en -methoden—31**

4.1 Inleiding—31

4.2 Zware metalen—32

4.3 Organohalogeen koolwaterstoffen (en PCB)—33

4.4 Fenolen en alkylfenolen—37

4.5 Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK's)—39

4.6 Monomeren, polymeren en oplosmiddelen—41

4.7 Karakterisering bunkerolie—43

**5 Conclusies—47**

5.1 Chemische samenstelling bunkerolie—47

5.2 Kritische stoffen en drempelwaarden—48

5.3 Analysestrategie voor karakterisering van brandstoffen—50

**Referenties—55**

Bijlage: afkortingen en begrippen—61





## Samenvatting

### **Chemische analyse van ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen**

De voormalige VROM-Inspectie (inmiddels: Inspectie Leefomgeving en Transport, ILT) heeft de laatste jaren enkele incidenten behandeld in de keten van de bunkerolie. Het ging daarbij vooral om scheepsbrandstoffen die gemaakt zijn van residuale olie en (schadelijke) blends. Tegen deze achtergrond heeft het RIVM in opdracht van de VROM-Inspectie een lijst gemaakt van kritische stoffen die niet in scheepsbrandstoffen zouden mogen voorkomen of niet buiten bepaalde gehalten. In de lijst zijn tevens drempelwaarden opgenomen. Overschrijding van deze drempelwaarden vormen aanwijzingen voor bijmenging van stoffen in brandstoffen. In deze studie zijn zware metalen en hun verbindingen, (gechloreerde) oplosmiddelen, monomeren en polymeren, fenolen en alkylfenolen en organohalogen verbindingen (zoals PCB's), PAK's en benza(a)pyreen als kritisch aangemerkt. De stoffen zijn kritisch, omdat ze een risico (kunnen) vormen voor één of meerdere van de onderstaande actoren:

- a) voor de werknemers die dagelijks met scheepsbrandstoffen werken en kunnen worden blootgesteld,
- b) voor het milieu door de uitstoot van schadelijke stoffen tijdens het stoken van de scheepsbrandstoffen,
- c) voor de scheepsmotor door een hogere kans op storingen tijdens de vaart met het risico van strandingen of aanvaringen van de zeeschepen met risicovolle ladingen en
- d) voor de volksgezondheid door de blootstelling van burgers aan schadelijke stoffen.

Naast de lijst van kritische stoffen heeft het RIVM een inventarisatie gemaakt van de beschikbare chemische analysemethoden om de gehalten van de kritische stoffen kwalitatief en kwantitatief te kunnen bepalen. Hieruit blijkt dat er vooral gestandaardiseerde methoden zijn om (zware) metalen te analyseren, terwijl ze ontbreken voor de analyse van de kritische organische stoffen. Tevens is gekeken naar laboratoria die de analyses kunnen uitvoeren. Het RIVM heeft voorstellen gedaan om relevante analysemethoden te ontwikkelen, zodat er een gevarieerd pakket aan analysemethoden voorhanden is om de scheepsbrandstoffen effectief en efficiënt te onderzoeken.

De analysestrategie bestaat in het voorstel van het RIVM uit twee fasen, waarbij de eerste fase gericht is op het screenen (relevante prestatiekenmerken zijn snelheid, juistheid, bepalingsgrens en doeltreffendheid) en de tweede fase op het definitief vaststellen van de identiteit en het gehalte (relevante prestatiekenmerken zijn selectiviteit, bepalingsgrens, confirmatiekracht, juistheid en precisie). De analysestrategie is uitgewerkt voor het verkrijgen

van aanwijzingen over ongewenste bijmenging van zware metalen, oplosmiddelen, organohalogeene koolwaterstoffen, PCB's, fenolen, polymeren en PAK's.

# 1 Inleiding

## 1.1 Achtergrond

De VROM-Inspectie maakt zich grote zorgen over de risico's die er bestaan in de keten van de productie, de opslag en de afzet van scheepsbrandstoffen. Zo is het economisch aantrekkelijk voor marktpartijen om afvalstoffen bij te mengen in residuale olie voor de productie van stookolie die als scheepsbrandstof geschikt is gemaakt voor de aandrijving van zeeschepen. Een illustratie van een dergelijke praktijk heeft de VROM-Inspectie ondervonden in de zaak Adafera. Het bijmengen van afvalstoffen kan vrijwel ongemerkt gebeuren, omdat het toezicht hierop heel beperkt en ontoereikend is (VI projectplan 2011; Buck, 2011; Veldman, 1997). Het gaat in de eerste plaats om een omvangrijke markt waarin vele spelers (raffinaderijen, importeurs, transporteurs, tankopslag/overslagbedrijven, verwerkers van oliehoudende afvalstromen) betrokken zijn in de keten van de bunkerolie. Verder ontbeert het de toezichthouder aan goede normstellende wet- en regelgeving om bij de controle op naleving het risico op schadelijke effecten voor de gezondheid, de leefomgeving, de arbeidsomstandigheden en de bedrijfszekerheid van de scheepsmotoren op een aanvaardbaar niveau te beperken (Buck, 2011).

In opdracht van de VROM-Inspectie heeft het onderzoek- en adviesbureau CE Delft een ketenanalyse gemaakt van de bunkeroliemarkt. CE Delft geeft in haar rapport een goede analyse van de keten waarin voornoemde aspecten uitgebreid aan de orde komen (Buck A. e.a).

Dat de problematiek niet nieuw is bewijst het onderzoek 'Olievlek' in 1997 van de toenmalige Hoofdinspectie Milieuhygiëne in samenwerking met DCMR. In dit onderzoek is gekeken naar de herkomst en de samenstelling van 'producten' die bedoeld waren voor de productie van de scheepsbrandstoffen. Er zijn destijds sterke aanwijzingen gevonden dat er afvalstoffen als blendproducten worden gebruikt voor de productie van stookolie. Tevens heeft men geconcludeerd dat de wet- en regelgeving tekortkomingen bevatte in de normstelling en dat de kwaliteitscontrole van de toezichthouder mede daardoor te beperkt was.

Naar aanleiding van de aanhoudende zorg over het wegmengen van gevaarlijke afvalstoffen in scheepsbrandstoffen, heeft de VROM-Inspectie in 2010 een werkgroep ingesteld. De werkgroep stelde zich ten doel om meer inzicht te krijgen over het onderwerp en het belang dat dit heeft voor de huidige en toekomstige regelgeving. Op 12 februari 2010 is in het IVW-kantoor te Rotterdam een startoverleg van de VI-werkgroep geweest. Hierin is het RIVM uitgenodigd om in de werkgroep te participeren. Het RIVM is de vraag gesteld om advies te

geven over de analysemethoden waarmee stoffen aangetoond kunnen worden die aanwijzingen kunnen geven over ongewenste bijmengingen.

## **1.2 Doel**

De VROM-Inspectie wil een analysestrategie beschikbaar hebben om de chemische samenstelling van de kritische stoffen in de scheepsbrandstoffen vast te kunnen stellen. De analysestrategie stelt de inspectie in staat om ongewenste bijmenging van stoffen in aard en omvang onomstotelijk vast te kunnen stellen.

Het RIVM levert de VROM-Inspectie in deze fase van het onderzoek en met dit rapport een overzicht van mogelijkheden voor chemische analyses op basis van de eigen kennis en de kennis verworven uit een literatuuronderzoek en de contacten in het netwerk met analyselaboratoria. In vervolfasen van dit onderzoek streeft het RIVM naar een ontwikkeling en validatie van een pakket meetmethoden om ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen betrouwbaar vast te kunnen stellen.

## 2 Projectuitvoering

De VROM inspectie heeft in september 2010 opdracht aan het RIVM gegeven voor een driefasenonderzoek, waarbij het RIVM in fase 1 kennis verzamelt over:

- a) de chemische samenstelling van stookolie, MDO (Marine Diesel Oil) en gasolie scheepsbrandstoffen,
- b) de beschikbare analysetechnieken en analysemethoden waarmee de samenstelling en de kritische stoffen geanalyseerd kunnen worden en
- c) de laboratoria in Nederland die geschikt zijn voor chemische analyses van scheepsbrandstoffen.

In fase 2 ontwikkelt en valideert het RIVM analysemethoden indien uit fase 1 blijkt dat daarvoor noodzaak is. Het resultaat van deze fase is, dat de opdrachtgever een totaalpakket beschikbaar krijgt van de analysemethoden waarmee kritische stoffen (anorganische en organische stoffen) geanalyseerd kunnen worden in de stookolie en gasolie scheepsbrandstoffen. Hiermee is de opdrachtgever in staat om nauwkeurige indicaties te krijgen van een breed spectrum van ongewenste bijmengingen.

In fase 3 rondt het RIVM het onderzoek af met de organisatie van een beperkt ringonderzoek waarbij het RIVM de deelnemende laboratoria beproeft op de juistheid en de precisie van de gekozen analysestrategie. In deze fase zal blijken hoe de onderlinge prestaties van de laboratoria zijn. Het RIVM stelt in deze fase de meest geschikte analysestrategie voor ter bepaling van de ongewenste bijmengingen van kritische stoffen in scheepsbrandstoffen. Bij succes in alle fasen heeft de opdrachtgever een pakket meetmethoden in handen waarmee scheepsbrandstoffen kosteneffectief en nauwkeurig op de ongewenste bijmenging van (anorganische en organische) stoffen beoordeeld kunnen worden.

Het onderhavige rapport beschrijft de bevindingen van het onderzoek van fase 1.

### *Fase 1*

Het RIVM heeft bij verschillende bronnen kennis over de chemische samenstelling van scheepsbrandstoffen verzameld. Zo heeft het RIVM contact gemaakt met de onderzoekers (chemici en analytisch chemici) uit het eigen interne netwerk. Daarnaast zijn contacten gezocht met deskundigen in het netwerk buiten het instituut. Dit zijn onder andere contactpersonen van de VROM-Inspectie, laboratoria van de overheid en kennisinstututen zoals

universiteiten en onderzoeksinstituten en commerciële laboratoria. Het RIVM heeft ook deskundigen van een oliemaatschappij in Nederland benaderd voor informatie over dit onderwerp. Ten slotte bezocht het RIVM enkele laboratoria om een indruk te krijgen van de analytische performance van de laboratoria. Het RIVM heeft ook de website van de Raad van Accreditatie geraadpleegd om na te gaan welke laboratoria in Nederland analyseverrichtingen uitvoeren aan olie volgens de accreditatie van ISO 17025 kwaliteitssystemen.

Het RIVM heeft aan de hand van een literatuuronderzoek naar de wetenschappelijke publicaties kennis gezocht over de samenstelling van de organische bestanddelen van stookolie, MDO en gasolie scheepsbrandstoffen en de technieken en methoden om dit vast te stellen. Hiervoor heeft het RIVM aan de hand van trefwoorden (chemical analysis oil, petroleum oil, crude oil, organic composition oil, asphaltenes paraffins naphthenes, aromatics oil, iso 8217) bibliografische bestanden (Scopus) geraadpleegd.

## 3 Chemische samenstelling en kritische stoffen in bunkerolie

### 3.1 Inleiding

De studie in dit rapport richt zich op de kwaliteit van de brandstoffen voor de aandrijving van zeeschepen. Hierin onderscheidt men gasolie, dieselolie en stookolie. Bunkerolie<sup>1</sup> is het overkoepelende begrip hiervoor.

De motoren van zeeschepen gebruiken voor hun aandrijving brandstoffen die volledig zijn samengesteld uit destillaten afkomstig van de raffinage van aardolie (MGO) of uit mengsels van de residuale aardoliefracties en destillaten (MDO, IFO of HFO). Het zijn juist deze zogeheten stookolie scheepsbrandstoffen die vaak van slechte kwaliteit zijn. Dit hangt onder meer samen met het risico van:

- motoruitval,
- slechte arbeidsomstandigheden door blootstelling van de medewerkers aan gevaarlijke stoffen in de brandstoffen en
- verontreiniging van het leefmilieu door de uitstoot van schadelijke stoffen zoals zwaveldioxide, (zeer) fijn stof, PAK's, dioxinen, zware metalen, stikstofoxide.

In het rapport van CE Delft is toegelicht welke klassen van scheepsbrandstoffen in de bunkeroliemarkt te onderscheiden zijn en welke praktijkhandelingen ertoe bijdragen dat er in deze markt slechte kwaliteit brandstoffen afgeleverd (kunnen) worden.

In dit rapport wordt een basis gegeven van een strategie van meetmethoden om stoffen of stofgroepen in bunkerolie aan te tonen die er normaliter niet in worden verwacht. Het kunnen ook stoffen of stofgroepen zijn die wel worden verwacht maar in duidelijk afwijkende gehalten voorkomen. Op basis van een afwijkende chemische samenstelling van de bunkerolie ontstaat er een aanwijzing van een verdachte samenstelling, waarbij indicaties zijn van ongewenste bijmengingen van een afvalstof.

In de volgende paragraaf geven de onderzoekers een uiteenzetting van de chemische samenstelling van scheepsbrandstoffen bij een geaccepteerd productieproces. Vervolgens komen de onderzoekers met een inventarisatie van stoffen en stofgroepen die indicators kunnen zijn voor een ongewenste bijmenging.

<sup>1</sup> Bunkerolie is gedefinieerd als; alle uit koolwaterstoffen bestaande minerale oliën, hieronder begrepen smeerolie, die gebruikt worden of bedoeld zijn om gebruikt te worden voor het gebruik of de aandrijving van het schip, evenals de residuen daarvan (bron: Bunkers Verdrag).



### 3.2 Chemische samenstelling bunkerolie

Zoals is aangegeven vormen de scheepsbrandstoffen die zijn samengesteld uit residuale olie in toenemende mate een risico in de bunkerolieketen op grond van de kritische fysische en chemische kenmerken.

Stookolie is doorgaans het resultaat van een vermenging van residuale olie met één of meerdere destillaten van aardolieproducten. Residuale olie is het residu dat overblijft nadat de lichtere fracties van ruwe olie door destillatie zijn afgescheiden. Dit residu bevat een relatief hoge concentratie aan metalen zoals vanadium, nikkel, aluminium, magnesium en ijzer.

Verder treft men zwavel en silicium aan. De organische bestanddelen zijn divers in aard en hoeveelheid. Te noemen zijn (gecondenseerde) aromaten, polycyclische aromatische koolwaterstoffen, asfaltene, naftenen en (iso) paraffinen.

De variatie in de kwaliteit is vooral te verklaren uit de herkomst van de ruwe olie, het proces van de raffinage en het productieproces tot brandstoffen. Normaliter dient men aardolie destillaten te gebruiken voor het mengen van residuale olie (blenden) tot de gewenste specificaties van stookolie. Echter, in de praktijk zijn er ook voorbeelden bekend van blenden met alternatieve componenten zoals oliehoudende afvalstoffen, reststromen van de (petro)chemische industrie en overige niet genoemde koolwaterstofhoudende vloeistoffen. Tenzij hiervoor is vergund is dit verboden.

Voor een goed begrip is in Tabel 1 een gemiddelde samenstelling van stoffen in ruwe aardolie gegeven. Tevens is een tabel opgenomen van de verschillende soorten scheepsbrandstoffen van destillaten en mengsels van destillaten met residuale olie zoals ze zijn vastgesteld door de ASTM.<sup>2</sup>

Tabel 1: Chemische samenstelling ruwe aardolie<sup>1</sup>

stofgroep koolwaterstoffen	gemiddelde (% m/m)	bandbreedte (% m/m)
paraffinen <sup>2</sup>	30	15 - 60
naftenen <sup>3</sup>	49	30 - 60
aromaten <sup>4</sup>	15	3 - 30
asfaltene <sup>5</sup>	6	5 - 50

<sup>2</sup> American Society for Testing and Materials.

elementen samenstelling	bandbreedte van gehalte (% m/m)
koolstof	83 – 87
waterstof	10 – 14
stikstof	0,1 – 2
zuurstof	0,1 – 1,5
zwavel	0,5 – 9
metalen	0,001 – 0,1

1. Bron: P. de Peinder, 2009.
2. Paraffinen = alifatische koolwaterstoffen zoals alkanen (verzadigd), alkenen en alkynen (beiden onverzadigd).
3. Naftenen = cyclische alkanen, alkenen en alkynen.
4. Aromaten = mono aromaten zoals benzeen en zijn derivaten.
5. Asfalteneen = overige niet hierboven genoemde stofgroepen van koolwaterstoffen.  
Asfalteneen bevatten naast de elementen koolstof en waterstof (verhouding 1:1,2) tevens zwavel, zuurstof, stikstof en spoorelementen van (nikkel en vanadium). De molecuulmassa ligt in een range van 400 tot 1500 am met een gemiddelde van 750 am.  
Asfalteneen zijn niet oplosbaar in n-heptaan (alifatische koolwaterstof) en wel in toluen (aromatische koolwaterstof). Tevens bevatten polycyclische aromatisch koolwaterstoffen en overige gecondenseerde aromaten.

Tabel 2: Overzicht van zes brandstofklassen vastgesteld door ASTM<sup>1</sup>

Brandstof	Vlampunt (°C)
Fuel oil no 1 (kerosene)	38 - 72
Fuel oil no 2 (diesel and heating oil)	52 - 96
Fuel oil no 4 (cracked distillates)	61 - 116
Fuel oil no 5 (light)	69 - 169
Fuel oil no 5 (heavy)	71 - 121
Fuel oil no 6	66 - 132

1) Rapport: Fuel Oil, General Entry, juli 1997, National Park Service, Colorado.

Als we de vertaling zouden maken van de begrippen zoals ze door de ASTM zijn vastgesteld naar de Nederlandse begrippen, dan kunnen we *fuel oil no 5 (light)*, *fuel oil no 5 (heavy)* en *fuel oil no 6* vergelijken met *Marine Diesel Oil (MDO)*, *Intermediate Fuel Oil (IFO)* en *Heavy Fuel Oil (HFO)* ofwel stookolie.

Wanneer we de gemiddelde chemische samenstelling van ruwe aardolie als uitgangspunt beschouwen kan men verwachten dat bij de raffinage de residuale olie een relatief hogere concentratie van asfaltenen, aromaten, zwavel en metalen ontstaan. Deze stoffen zullen grotendeels niet destilleren. De vluchtigere paraffinen en naftenen zullen in een lager gehalte in destillaten achterblijven.

In Tabel 3 is een overzicht van de chemische samenstelling van verschillende scheepsbrandstoffen van destillaten en de stookoliën gegeven. In de tabel kan men zien hoe de verschillende stofgroepen zich verhouden en dat dit afhankelijk is van het type destillaat en stookolie (in volgorde van oplopende dichtheid).

Tabel 3: *Representatieve chemische en fysische kenmerken van scheepsbrandstoffen<sup>1</sup> (destillaten en stookoliën)*

<b>Chemisch (m/m%)</b>	<b>gasoline</b>	<b>kerosene</b>	<b>Fuel oil no 2</b>	<b>Fuel oil no 6</b>
paraffinen	39,6	85,0	61,8	24,4
aromaten	46,2	15,0	38,2	54,6
polaire KWS	-	-	0,0	14,9
asfaltenen	-	-	0,0	6,2
zwavel	0,07	0,5	0,32	2,0
<b>Fysisch</b>	<b>gasoline</b>	<b>kerosene</b>	<b>Fuel oil no 2</b>	<b>Fuel oil no 6</b>
API-dichtheid <sup>2</sup>	60,0	37,0	31,6	10,0
dichtheid (20 °C)	0,734	0,830	0,840	0,966
vloeipunt (°C)	< -40,0	-18,0	-20,0	6,0
vlampunt (°C)	-40,0	38,0	55,0	80,0

1) Bron: M. van Mouwerik et al., 1997..

2) API (American Petroleum Institute). API-dichtheid is een relatieve maat voor de dichtheid van een aardolieproduct vergeleken met die van water bij een bepaalde temperatuur. Het product drijft als API-dichtheid  $\geq 10$  (dimensieloos getal).

### 3.3 Beschikbare (wettelijke) nationale en internationale normstelling

In Nederland zijn het *Besluit organisch-halogeengehalte van brandstoffen* en het *Besluit brandstoffen luchtverontreiniging* van kracht (8 april 2011). Hierin is geregeld dat de scheepsbrandstoffen een maximumgehalte aan organisch-halogenen, zes indicator PCB en zwavel mogen bevatten. Daarbij is voor zwavel in hoofdstuk 3 van het *Besluit brandstoffen luchtverontreiniging* een onderscheid gemaakt in stookolie, dieselolie, gasolie en overige

brandstoffen. Voor de definities verwijzen de besluiten naar de Europese richtlijn 1999/32/EG. De letterlijke tekst van de definitie van stookolie en gasolie is hieronder gegeven:

*Definitie Stookolie (richtlijn 1999/32/EG)*

- een uit aardolie verkregen vloeibare brandstof die volgens Verordening (EG) nr. 861/2010 onder de GN-codes 2710.1961; 2710.1963; 2710.1965 en 2710.1969 is begrepen, of
- een uit aardolie verkregen vloeibare brandstof, met uitzondering van gasolie zoals omschreven in de punten 2 en 3, 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 volumeprocent destilleren 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.

*Definitie gasolie (richtlijn 1999/32/EG)*

- een uit aardolie verkregen vloeibare brandstof die volgens Verordening (EG) nr. 861/2010 onder GN-code 2710.1941; 2710.1945 en 2710.1949, of
- een uit aardolie verkregen vloeibare brandstof die op grond van de destillatiegrenzen ervan behoort tot de middeldestillaten die zijn bestemd om als brandstof te worden gebruikt en die, destillatieverliezen inbegrepen, voor ten minste 85 volumeprocent over destilleren bij 350 °C, gemeten met ASTM-methode D86;
- *gasolie voor de zeescheepvaart*: brandstoffen die bestemd zijn voor de zeescheepvaart en beantwoorden aan de definitie van punt 2 (gasolie), of een viscositeit of dichtheid hebben die binnen de viscositeit- of dichtheidsgrenzen ligt welke in Tabel 1 van ISO 8217 (1996) voor mariene destillaten zijn bepaald;

Brandstoffen (waaronder scheepsbrandstoffen) mogen volgens het *Besluit organisch-halogeengehalte van brandstoffen* een maximumgehalte aan organische halogeenvverbindingen van 50 milligram per kilogram bevatten. Tevens is geregeld dat het maximumgehalte van de zes indicator PCB per verbinding een 0,5 milligram per kilogram bedraagt. In de *Regeling bepalingmethoden organisch-halogeengehalte van brandstoffen* zijn de meetmethoden voorgeschreven. Zo moet de bemonstering volgens ASTM D 4057-81 of een hiermee vergelijkbare methode gebeuren. In Bijlage A van de regeling is de analysemethode ter bepaling van het gehalte van de zes indicator PCB toegelicht. De wettelijk voorgeschreven methode is NEN-EN 12766 deel 1 en 2. In Bijlage B van de regeling is de analysemethode ter

bepaling van het organisch-halogeengehalte voorgeschreven. Dit betreft een EOX-gehaltebepaling, waarbij de halogenen als chloor worden uitgedrukt. Het in Nederland geldende normvoorschrift is NEN-EN 14077-2000.

In het *Besluit brandstoffen luchtverontreiniging* geldt dat het zwavelgehalte moet voldoen aan de grenswaarden zoals die in de richtlijn 1999/32/EG voor scheepsbrandstoffen zijn vastgesteld. Het besluit geeft in hoofdstuk 3 bepalingen voor gasolie, dieselolie en stookolie en in hoofdstuk 4 bepalingen voor overige brandstoffen zoals zware stookolie en niet genoemde brandstoffen in het besluit.

Voor de internationale zeevaart is vanaf 19 mei 2005 het verdrag van MARPOL 73/78 annex VI van toepassing. Hierin staan dwingende bepalingen met het doel de luchtverontreiniging door schepen te beperken of te voorkomen. Zo zijn er eisen gesteld aan de luchtemissie van stikstofoxiden, zwaveloxiden, VOS, ozonafbrekende stoffen en fijnstof. Op 10 oktober 2008 is een revisie van annex VI uitgebracht. Hierin is een uitbreiding van de bepalingen en de eisen afgesproken voor een verdere beperking van de luchtemissies van schadelijke stoffen. Tevens zijn nadere eisen gesteld aan de kwaliteit van de scheepsbrandstoffen.

Wereldwijd mag het zwavelgehalte sinds de inwerkingtreding van annex VI tot 1 januari 2012 maximaal 4,5 massaprocenten bedragen. Vanaf deze datum is de grenswaarde verlaagd naar 3,5 massaprocenten om vanaf 1 januari 2020 nog verder aangescherpt te worden naar een maximumgehalte van 0,5 massaprocent. Voor de ECA-vaargebieden<sup>3</sup> geldt een strengere eis. Vanaf 1 juli 2010 is het maximumgehalte van zwavel vastgesteld op 1,0 massaprocent. Vanaf 1 januari 2015 wordt de grenswaarde van het zwavelgehalte verlaagd naar 0,1 massaprocent. Verder staat in de bijlage dat onder scheepsbrandstoffen verschillende soorten kunnen worden onderscheiden, te weten *gas oil*, *diesel oil* en *residual oil* (ofwel stookolie).

Leveranciers van brandstoffen kunnen alleen leveren als de kwaliteit van de brandstof bewijsbaar voldoet aan de (enige) wettelijk gestelde eis van het zwavelgehalte. Hiervoor moet een verklaring beschikbaar zijn. Verder moet hierin staan, dat de samenstelling van de brandstof vrij is van anorganische zuren en additieven die het risico op effecten van arbeiders, de leefomgeving en de werkbaarheid van de scheepsmotor vergroten. Ten slotte is bepaald dat brandstoffen afkomstig van de aardolieraffinage geschikt zijn. Verder mogen ook andere brandstoffen gebruikt worden mits ze aan alle bepalingen en eisen van annex VI voldoen. Annex VI geeft hierin geen voorbeelden van alternatieve stoffen.

<sup>3</sup> ECA staat voor Emission Control Area. Dit komt in de plaats van SECA ofwel SOx EmASSion Control Area. ECA verwijst naar het scheepvaartverkeer op de Noordzee en de Baltische Zee en betreft een emissieregime dat zich niet uitsluitend beperkt tot de zwaveldioxide-emissie, maar ook tot andere emissies waaronder stikstofoxiden.

In de olie industrie is een internationale standaard ontwikkeld van de specificaties van scheepsbrandstoffen. Het gaat om de ISO 8217-2010. Deze sluit aan bij de eisen die er in het verdrag van MARPOL annex VI zijn vastgesteld. De ISO standaard geeft in Tabel 1 (destillaten) en in Tabel 2 (residuen) de specificaties (grenswaarden) van een groot aantal eigenschappen en parameters waaraan tien verschillende soorten brandstoffen (waarvan zes residuen) moeten voldoen. Er zijn grenswaarden vastgesteld voor: dichtheid, viscositeit, vlampunt, vloeipunt, zwavelgehalte, cetaan index (klopgetal), koolstofresiduen, asrest, verschijning, totaal sediment, watergehalte, vanadium, de som van aluminium en silicium (afkomstig van katalysatoren) en smeerolie (Used Lubricating Oil, ULO) in termen van zink-, fosfor- en calciumgehalte. De onderstaande tabel geeft een uittreksel van de grenswaarden waaraan de zwaarste categorie stookolie (RMK 700) moet voldoen.

Tabel 4: Uittreksel van specificaties van ISO 8217-2010 voor RMK 700 (zware stookolie)

<i>Fysische/chemische grootheid</i>	<i>Eenheid</i>	<i>Maximum grenswaarde</i>
Dichtheid	kg/m <sup>3</sup>	1010,0
Viscositeit	Mm <sup>2</sup> /s	700,0
Vloeipunt	°C	30
Asrest	% m/m	0,15
Vlampunt	°C	60,0
TSA (Total Sediment Accelerated)	% m/m	0,10
TSP / TSE (Total Sediment Potential/Existent)	% m/m	n/a
CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index)		870
aluminium en silicium, Al + Si	mg/kg	60
zink, Zn	mg/kg	15
fosfor, P	mg/kg	15
calcium, Ca	mg/kg	30
TAN (Total Acid Number; zuurgetal)	mg KOH/kg	2,5
waterstofsulfide, H <sub>2</sub> S <sup>a</sup>	mg/kg	2,00
vanadium, V	mg/kg	450
natrium, Na	mg/kg	100
koolstof residu, C residu	% m/m	20,00
zwavel, S <sup>b</sup>	% m/m	**
water	% v/v	0,50

a) Geldt vanaf 2012.

b) Wettelijke grenswaarden (buiten ECA; 4,5% m/m tot 1 januari 2012).

De ISO 8217-2010 is geen wettelijk voorgeschreven norm, maar geeft een richtlijn om de kwaliteit van olieproducten betrouwbaar te testen en te beoordelen. De spelers in de branche zijn vrij om zich hieraan al dan niet te houden (uitgezonderd de kwaliteitseisen van het MARPOL-verdrag). Men mag verwachten, dat gerenommeerde olieraffinaderijen, onderzoekslaboratoria en rederijen zich hieraan zullen houden en dat het kwaliteitsniveau zichzelf reguleert (en corrigeert). Zo hanteert Shell haar eigen kwaliteitsstandaard in de keten van oliewinning, olieraffinage, olieproductie en kwaliteitscontrole in het door hen genoemde Fuel Oil Quality Assurance (FOQAS). Deze standaard is minstens vergelijkbaar en op een aantal onderdelen volgens Shell specifiekere dan de ISO 8217-2010.

### **3.4 Inventarisatie van kritische stoffen en drempelwaarden**

#### *3.4.1 Kritische stoffen in scheepsbrandstoffen*

In de vorige paragrafen is ingegaan op de chemische samenstelling van verschillende scheepsbrandstoffen zoals deze kan worden verklaard uit het productieproces, waarbij uitsluitend aardolieproducten zijn toegepast. Hiermee is een goed begrip ontstaan van de aard en omvang van bestanddelen die men in brandstoffen kan verwachten. Vervolgens is een toelichting gegeven van de nationale en internationale wet- en regelgeving die met de kwaliteit van de brandstoffen samenhangen en tot doel hebben om bij de beoogde toepassingen het risico op schadelijke effecten tot aanvaardbare niveaus te reguleren. Ondanks de recente aanscherping ontbeert deze wet- en regelgeving normstelling om de gewenste kwaliteit van de scheepsbrandstoffen af te dwingen en te controleren. Deze conclusie is getrokken in een rapport van ProSea Foundation (Donkers& Leemans,2007), dat in coöperatie met TNO in opdracht van de European Federation for Transport en Environment (T&E) is gepubliceerd. De zorg van de toezichthouder is, dat een adequate kwaliteitscontrole niet goed mogelijk is. De wet- en regelgeving zouden concreet een lijst met gevaarlijke stoffen en corresponderende grenswaarden kunnen bevatten die in de scheepsbrandstoffen niet mogen voorkomen. Hiermee zou de kwaliteit van de scheepsbrandstoffen kunnen worden getoetst op ongewenste bijmenging van gevaarlijke (afval)stoffen.

Het Institute for Interlaboratory Studies (IIS) te Spijkenisse heeft in 2004 een rapport gepubliceerd waarin aanbevelingen zijn gedaan van de analyse van stoffen die aanwijzingen kunnen geven van ongewenste bijmengingen van afvalstoffen.

Het RIVM heeft het IIS-rapport 'ongewenste bijmenging' in opdracht van VROM in het voorjaar van 2010 beoordeeld. In een notitie heeft het RIVM zich aangesloten bij de conclusie van het IIS-rapport, dat er chemische stoffen zijn te selecteren, die bij een overschrijding van de in dat rapport afgeleide toetsingsgrenswaarden aanwijzingen zijn van ongewenste bijmengingen

in de stookoliebrandstoffen. Tegelijkertijd adviseerde het RIVM op basis van dit rapport om de lijst van vier stoffen (te weten SAN, chroom, tin, lood) verder uit te breiden naar meer anorganische chemische stoffen. Tevens adviseerde het RIVM om meer aandacht te schenken aan de mogelijkheden van ongewenste bijmengingen van organische stoffen. Dit zou niet beperkt moeten zijn tot de categorie zware stookolie, maar tevens de lichtere categorieën zoals Marine Diesel Oil (MDO) en Marine Gas Oil (MGO).

In theorie is het voorstelbaar dat de lijst met stoffen die indicaties kunnen geven van ongewenste bijmenging onuitputtelijk is. Deze kunnen onmogelijk allen onderzocht worden. Daarom is het van belang om een lijst van kritische stoffen vast te stellen die rekening houdt met i) de waarschijnlijkheid van bijmenging van ongewenste stoffen, ii) de waarschijnlijkheid van verwachte stoffen die in afwijkende gehalten voorkomen, iii) de gevaareigenschappen van de stoffen, iv) de beschikbaarheid van gevalideerde analysemethoden, v) de urgentie van de ontwikkeling van nieuwe analysemethoden en vi) de beschikbaarheid van nieuwe analysetechnieken.

De lijst met kritische stoffen is vervolgens bruikbaar voor de kwaliteitscontrole van de chemische samenstelling van scheepsbrandstoffen. Hierbij is het doel om een effectieve analysestrategie beschikbaar te hebben waarmee de kwaliteit van de brandstoffen aan de hand van de lijst getoetst kan worden op de waarschijnlijkheid van ongewenste bijmengingen van (afval)stoffen.

Denkbare voorbeelden van ongewenste bijmengingen zijn afgedankte oplosmiddelen uit de (petro) chemische industrie zoals alcoholen (bijvoorbeeld methanol, ethanol, isopropanol, butanol), aromaten (bijvoorbeeld benzeen, toluen, styreen, ethylbenzeen), monomeren (etheen, propen en buteen), gechloreerde koolwaterstoffen (bijvoorbeeld dichloormethaan, dichloorethaan, chloorbenzenen, tri, per, PCB) en fenolen (fenol, cresolen, hogere alkylfenolen, chloorfenolen).

Een andere categorie is de bijmenging van bewerkte oliehoudende afvalstoffen. De chemische samenstelling is vergeleken met de oplosmiddelen lastiger te voorspellen of te herleiden. In ieder geval kan men hierin typische oliebestanddelen verwachten van aardolie-oorsprong. Deze hoeven niet ongewenst te zijn. Anders ligt dat met (half)synthetische olieproducten en olieproducten met additieven. Ze worden gebruikt om bepaalde eigenschappen te verkrijgen voor diverse toepassingen. Voorbeelden zijn: smeerolie, hydraulische olie, transformatorolie (koelolie), carterolie, transmissieolie, remvloeistoffen, industrieolie, lampenolie en vetten. Zo wordt bijvoorbeeld smeerolie voorzien van synthetische koolwaterstoffen om de olie langer stabiel te houden en de viscositeit bij wisselende temperaturen constant te houden. Ook



toevoegingen van metaalverbindingen aan dergelijke olieproducten zijn bekend. Een extra risico van bewerkte oliehoudende afvalstoffen is dat de chemische samenstelling niet altijd stabiel is en dat er gemakkelijker neerslagvorming en ontmengingen kunnen optreden. Tijdens het bijmengen van dergelijke stromen aan aardolie residuen en/of destillaten kunnen voornoemde fysische verschijnselen ook optreden.

Ten slotte zijn PAK's een niet te vergeten stofgroep. PAK's zijn stoffen die in scheepsbrandstoffen verwacht worden. Van de 16 EPA PAK-verbindingen, die bij chemische analyse meestal standaard worden onderzocht, is benzo(a)pyreen op grond van wetenschappelijk onderzoek het meest carcinogeen. Mono aromatische koolwaterstoffen zoals benzeen en zijn derivaten waaronder xylenen, toluen, ethylbenzeen en hogere alkylbenzenen, zijn ook organische verbindingen die men in scheepsbrandstoffen mag verwachten bij een geaccepteerd productieproces op basis van aardolieproducten. Dit geldt ook voor alifatische koolwaterstoffen, waarvan hexaan het meest toxisch is.

De bovengenoemde stoffen worden, uitgezonderd PAK, mono aromatische en alifatische koolwaterstoffen, grotendeels niet in scheepsbrandstoffen verwacht en mogen op basis van de productie ook niet worden toegestaan. Uitgezonderd zijn bijmengingen waarvoor het bevoegde gezag een vergunning heeft verleend. Voornoemde stoffen zijn ongewenst, omdat ze het risico verhogen van i) de blootstelling van de medewerkers aan schadelijke stoffen, ii) de verontreiniging van het milieu en de leefomgeving en iii) de bedrijfszekerheid van de scheepsmotoren.

Bij de jaarlijkse controle van het zwavelgehalte van scheepsbrandstoffen heeft de VROM-Inspectie in de periode 2006 t/m 2009 in samenwerking met het RIVM chemische analyses van de bemonsterde scheepsbrandstoffen uitgevoerd. Tevens zijn de luchtemissies van de zeeschepen waarvan de scheepsbrandstoffen zijn genomen onderzocht. In deze onderzoeken is het verband onderzocht van de kwaliteit van de scheepsbrandstoffen en luchtemissie van fijnstof en schadelijke stofgebonden contaminanten.

Het RIVM heeft onder andere de PAK-gehalten in scheepsbrandstoffen onderzocht aan de hand van een door het RIVM ontwikkelde analysemethode (GC-MS). Bij de analyse van de PAK-gehalten was niet alleen het gehalte van de 10 VROM-PAK en de 16 EPA PAK interessant, maar ook het patroon van de individuele PAK ten opzichte van elkaar.

Verder zijn de totaalgehalten van een groot aantal elementen bepaald op basis van XRF-analyses. Het gaat om zware metalen en niet-metallische elementen zoals zwavel, fosfor, broom en chloor. Standaard heeft de VROM-Inspectie behalve de gehaltebepaling van zwavel, eveneens zware metalen (ICP-AES), extraheerbaar organische halogenen (EOX), het zuurgetal

en enkele fysische grootheden onderzocht. Deze analyses zijn door de VROM-Inspectie uitbesteed aan daarvoor geaccrediteerde laboratoria.

In een rapport van ProSea Foundation (Donkers & Leemans, 2007), zijn voorbeelden gegeven van stoffen in chemische afvalstoffen die in bunkerolie als ongewenste bijmenging voor kunnen komen. Zij noemen onder andere:

- zuren of zuurvormende stoffen die het gevolg kunnen zijn van bijmenging van plantaardige oliën;
- polypropyleen ( $C_3H_6$ )<sub>n</sub> en polystyreen ( $CHC_6H_5-CH_2$ )<sub>n</sub>;
- styreen monomeer;
- (hogere)naftalenen;
- fenol en hogere fenolen;
- chloorhoudend oplosmiddelen zoals perchloorethyleen ( $Cl_2C=CCL_2$ ), choroform ( $CHCL_3$ ) en methyleenchloride ofwel dichloormethaan ( $CH_2CL_2$ ) en
- polyChloorBifenylen (PCB).

De Subcommittee on Bulk Liquids en Gases (BLG) (IMO, 2007) van de IMO heeft in samenwerking met de NGO's een review van de MARPOL annex VI uitgebracht. Hierin zijn de bepalingen van annex VI kritisch tegen het licht gehouden en becommentarieerd. Dit is gedaan op basis van nieuwe inzichten over de eisen die aan een verantwoorde kwaliteit bunkerolie mag worden gesteld sinds 19 mei 2005 waarop MARPOL annex VI in werking trad. In dit stuk (IMO, 2007, review MARPOL annex VI) is onder andere gerefereerd naar het TNO-onderzoek waarin het oorzakelijk verband van een hoog zwavelgehalte in de brandstof en de hoge uitstoot van (ultra) fijnstof is vastgesteld.

Een vermindering van het zwavelgehalte leidt volgens TNO (Hulskotte, 2007) tot een zeer effectieve vermindering van de (ultra) fijnstofemissies.

De review benoemt in onderdeel 12 op pagina 4 de stoffen die in bunkerolie voor kunnen komen en die gevaarseigenschappen kunnen hebben:

- aluminium en Siliciumoxiden (afkomstig van katalysatoren);
- ijzer (afkomstig van roestvorming in tanks);
- calcium, magnesium, zink, fosfor (afkomstig van smeeroliën);
- calcium (afkomstig van aardolie uit leisteenbodems);
- natrium (afkomstig van zeewater in brandstoftanks);
- nikkel en vanadium (afkomstig van ruwe aardolie);
- chemische verbindingen die ontstaan door reactie van vanadium en natrium;
- metalen (afkomstig van smeeroliën);

- zuren of zuurvormende verbindingen (afkomstig van plantaardige oliën);
- chemicaliën zoals: polypropyleen, polystyreen, styreen, (hogere) naftalenen, fenol en hogere fenolen, chloorhoudende oplosmiddelen (perchloorethyleen, chloroform, methyleenchloride, PCB). Deze stoffen zijn ook genoemd in het rapport van ProSea Foundation (Donkers & Leemans, 2007).

Op grond van de beschikbare informatie over:

- a) de chemische samenstelling van ruwe aardolie;
- b) de raffinage van aardolie tot destillaten en residuen;
- c) de blendingcomponenten (non conforming fuels, (petro)chemische afvalstoffen en bewerkte oliehoudende afvalstoffen);
- d) de chemische samenstelling van scheepsbrandstoffen;
- e) de vigerende nationale en internationale wet- en regelgeving;
- f) de gevaarseigenschappen,

is in Tabel 5 een lijst gegeven van de kritische stoffen. In de tabel zijn tevens de corresponderende drempelwaarden voorgesteld die bij overschrijding aanleiding geven tot een verdenking van een ongewenste bijmenging van (afval)stoffen. In de laatste kolom is de analysemethode gegeven waarmee de kritische stoffen kunnen worden gedetecteerd, geïdentificeerd en gekwantificeerd.

#### 3.4.2 *Toelichting van de kritische stoffen*

In deze paragraaf geven de onderzoekers een korte toelichting van de eigenschappen van de als kritisch aangemerkte stoffen die in Tabel 5 worden genoemd.

##### *Zware metalen*

Zware metalen is een verzamelnaam voor een groep elementen die een relatief grote dichtheid hebben (ongeveer 5 gram per kubieke centimeter). Tot deze groep behoren arseen, kwik, lood, zink, vanadium, zilver, nikkel, chroom, cadmium en kobalt. De meest toxische metalen in dit rijtje zijn lood, kwik en cadmium.

In dit rapport is toegelicht dat vanadium en nikkel in bunkerolie worden verwacht. Zink komt in bunkerolie meestal in combinatie met calcium en fosfor voor als een aanwijzing van ongewenste bijmengingen van smeerolie (ULO). De overige zware metalen komen bij een normaal productieproces van scheepsbrandstoffen niet in bunkerolie voor.

##### *Organohalogenen koolwaterstoffen*

Organohalogenen koolwaterstoffen zijn organische verbindingen die één of meerdere halogenen zoals fluor, chloor, broom, jodium en (het minder bekende radioactieve) astatium kunnen

bevatten. Ze kunnen in een groot aantal verschillende stofgroepen voorkomen met elk hun kenmerkende (gevaars)eigenschappen.

Voor de kwaliteit van de scheepsbrandstoffen mag men op grond van het productieproces verwachten dat organohalogen verbindingen hierin niet voorkomen.

#### *Fenolen en alkylfenolen*

Fenolen zijn mono aromatische koolwaterstoffen (ofwel benzeen derivaten) voorzien van één of meerdere functionele hydroxylgroep (OH). De bekendste binnen de stofgroep zijn fenol en ortho-, meta- en paracresol. Afhankelijk van de alkylering is er een oneindig aantal varianten binnen de stofgroep van alkylfenolen mogelijk.

Fenol en cresolen worden niet in aardolie verwacht, maar kunnen als gevolg van de olieraffinage en de kraakprocessen in residuen ontstaan uit de aanwezigheid van hogere alkylfenolen. Hogere alkylfenolen komen van nature in aardolie voor die gewonnen wordt uit leesteenbodems. De gehalten van deze verbindingen liggen in de orde grootte van 10 massaprocenten of meer.

#### *Monomeren en polymeren*

Polymeren<sup>4</sup> zijn opgebouwd uit een veelvoud van kleine, meestal identieke, eenheden (monomeren<sup>5</sup>) die op moleculaire schaal met elkaar chemisch zijn verbonden.

Een belangrijke gevaarseigenschap van polymeren in brandstoffen is het (snel) dichtslibben van de brandstoffilters. Verder is er het gevaar dat thermoplastische polymeren kunnen weken en smelten. Dit is een gevaar bij de injectie van de brandstof in de verbrandingskamer van de motor.

Een verontreiniging van polypropyleen is eind jaren negentig van de vorige eeuw opvallend vaak ontdekt in bunkerolie afkomstig van havenplaatsen in de Baltische staten. Er zijn publicaties hierover verschenen (Meeusen, 1999).

Polymeren en monomeren zijn vanwege deze gevaarseigenschappen niet gewenst als bijmenging in de scheepsbrandstoffen. In Tabel 5 is een uniforme drempelwaarde afgeleid van 3 mg/kg.

#### *Oplosmiddelen*

Oplosmiddelen zijn behalve water vooral organische stoffen die langs synthetische weg zijn geproduceerd. We denken aan alkanen, alkenen, alkynen, aromaten, chloorhoudende

<sup>4</sup> Polymeer is een combinatie van het Griekse woord 'poly' dat 'veel' betekent en 'mesos' dat 'deel' betekent.

<sup>5</sup> Bekende monomeren zijn; etheen, vinylchloride, propen, butadieen, dicyclopentadieen (DCPD), styreen.

vloeistoffen (zie ook organohalogeen koolwaterstoffen), alcoholen, glycolen, esters, ketonen, aldehyden, alkaancarbonsuren, ethers, aminen enzovoort.

De gevaarseigenschappen kunnen zeer verschillend zijn en vinden hun verklaring door de grote diversiteit van de verschillende chemische stofgroepen van de oplosmiddelen.

In Tabel 5 is geen actiegrens afgeleid, maar het uitgangspunt is dat de stoffen boven de bepaalbaarheidsgrens in principe leiden tot een verdenking van ongewenste bijmengingen.

### 3.4.3 Drempelwaarden

De afleiding van de drempelwaarden is gebaseerd op twee benaderingen. Ze zijn ontwikkeld voor de beoordeling van stoffen i) die niet in brandstoffen verwacht worden en ii) stoffen die daarin wel verwacht worden.

Van stoffen die niet in bunkerolie worden verwacht is de drempelwaarde bepaald overeenkomend met een factor 3 maal de bepaalbaarheidsgrens van de voorgestelde analysemethode. De bepaalbaarheidsgrens is volgens de definitie in dit rapport het laagste gehalte van een stof dat kwantitatief kan worden bepaald. Door een factor 3 hierboven te blijven is er voldoende marge om trefzekere beoordelingen te maken. Deze benadering sluit aan bij die van de studie van IIS.

Van stoffen die in scheepsbrandstoffen worden verwacht is de drempelwaarde bepaald op basis van een éézijdige overschrijdingskans overeenkomend met de 95<sup>e</sup> percentiel. We nemen hierbij aan dat de gehalten van de te verwachten stoffen in de brandstoffen in een statistische benadering normaal zijn verdeeld. In Tabel 5 is deze benadering toegepast voor PAK en benzo(a)pyreen.

*Tabel 5: Overzicht van kritische stoffen, drempelwaarden en analysemethoden en analysetechnieken*

<b>Stof</b>	<b>Grenswaarde/ actiegrens</b>	<b>Analysemethode</b>
<i>ISO 8217 chemische stoffen</i>		
Strong Acid Number, SAN	0,15 mg KOH/ g	ASTM D 664 (potentiometrische titratie)
Acid Number, AN	3 mg/kg	ASTM D 664 of ISO 6619 (potentiometrische titratie)
Zwavel, S	4,5 % m/m	ISO 8754 / ISO 14596 (XRF)
Vanadium, V	450 mg/kg	ISO 14597 (XRF) / IP 501 of IP 470 (ICP-AES of AAS)
Zink, Zn	15 mg/kg	IP 501/IP 470 (ICP-AES/AAS)
Calcium, Ca	30 mg/kg	IP 501/IP 470 (ICP-AES/AAS)

Fosfor, P	15 mg/kg	IP 501/IP 470 (ICP-AES/AAS)
Natrium, Na	100 mg/kg	ICP-AES
Koolstofresidu, C-residu	20,00 % m/m	ISO 10370 (pyrolyse tot 500 °C)
Water, H <sub>2</sub> O	0,50 % V/V	ISO 3733 (karl-fischer)
Waterstofsulfide, H <sub>2</sub> S	2,00 mg/kg	IP 399 (nat-chemische methode) <sup>i</sup>
Som van aluminium en silicium, Al+Si	60 mg/kg	ISO 14597/IP 501 of IP 470 (ICP-AES)
<i>Overige chemische stoffen</i>	<b>Drempelwaarde</b>	<b>Voorgestelde analysemethode/-techniek</b>
Arseen, As	15 mg / kg	ICP-AES
Chroom, Cr	3,0 mg / kg	ICP-AES
Tin, Sn	3,0 mg / kg	ICP-AES
Lood, Pb	3,0 mg / kg	ICP-AES
Cadmium, Cd	7,5 mg / kg	ICP-AES
Overige zware metalen	?	ICP-AES
Extraheerbaar organische halogenen, EOX	6,0 mg / kg	NEN-EN 14077 (Micro coulometrie)
Polychloorbifenylen, PCB	0,5 mg / kg	RIVM methode (GC-MS analyse) <sup>d</sup>
organochloorkoolwaterstoffen <sup>e</sup>	50 mg / kg	GC-FID; GC-ECD; GC-MS, headspace-GCMS
Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen, PAK <sup>a</sup>	10 g / kg	RIVM methode (GC-MS analyse) <sup>b</sup>
benzo (a) pyreen <sup>c</sup>	100 mg / kg	RIVM methode (GC-MS analyse) <sup>b</sup>
fenol en cresolen	0,5 % m/m	analysemethode RIVM of Inspectorate <sup>f</sup> (GC- FID of GC-MS)
som alkyl fenolen	5 % m/m	analysemethode RIVM of Inspectorate <sup>f</sup> (GC-FID of GC-MS)
monomeren	2 (% m/m) <sup>g</sup>	GC-MS (screenings)analyse, headspace-GCMS
polymeren	3 mg / kg <sup>g</sup>	GC-MS (screenings)analyse of filtering en massaweging gevolgd door IR-analyse
(synthetische) oplosmiddelen	?	GC-MS screening, headspace-GCMS
karacterisering bunkerolie <sup>h</sup>	n.v.t.	GC-MS; GC-GC-MS; GC-MS-MS, GC-MS-TOF, LC-GC-GC-MS; NMR; FT-IR, Raman, XRF; headspace-GCMS

a) Betreft de som van 10 PAK van VROM, actiegrens afgeleid uit VI/RIVM-onderzoek naar de samenstelling van stookolie scheepsbrandstoffen in de periode 2006 t/m 2008 (gemiddelde + 1,65 \* st.dev).

b) RIVM organisch-analytisch laboratorium is opgeheven per 1 januari 2011.

- c) Actiegrens afgeleid uit VI/RIVM-onderzoeken naar de samenstelling van stookolie scheepsbrandstoffen in de periode 2006 t/m 2008 (gemiddelde + 1,65 \* st.dev).
- d) Analysemethode is gebaseerd op de NEN-EN-12766 en betreft gehaltebepaling van zes individuele indicator PCB.
- e) Betreft de gehaltebepaling van individuele (en/of als som van) stoffen zoals dichloormethaan, tetrachlooretheen, trichlooretheen, chloroform enzovoort.
- f) Inspectorate heeft een eigen analysemethode ontwikkeld en het RIVM heeft een methode ontwikkeld in wateroplossingen die met aanpassing ook geschikt zou kunnen zijn voor analyses van olie (zie verder in dit rapport).
- g) Maximale waarden opgegeven door Inpechem Inspectors voor monomeer styreen en som van polymeren polystyreen + polypropyleen (bron: [www.inpechem.nl/bunker.htm](http://www.inpechem.nl/bunker.htm)).
- h) Betreft karakterisering van de elementensamenstelling en de organische stofgroepensamenstelling (optie is om de asfaltene fractie een actiegrens van 40% m/m voor te stellen). Hiermee kan een databank worden gevuld met analysegegevens om later chemometrische data-analyses op te verrichten.
- i) Het Energy Institute heeft (maart 2009) de resultaten van een ringonderzoek gepubliceerd van een nieuw ontwikkelde methode om het H<sub>2</sub>S-gehalte (ook on-site) te kunnen bepalen, te weten IP 570. De methode is veel kosteneffectiever en nauwkeuriger, waarbij een H<sub>2</sub>S-analyzer wordt toegepast. [http://www.energyinst.org.uk/content/files/IP\\_570-2009\\_RR\\_Research\\_Report.pdf](http://www.energyinst.org.uk/content/files/IP_570-2009_RR_Research_Report.pdf)

## 4 Inventarisatie analysetechnieken en -methoden

### 4.1 Inleiding

Voor de bepaling van de fysische kenmerken en de gehalten van chemische stoffen in scheepsbrandstoffen van destillaten en residuale brandstoffen voorziet de ISO 8217 in een verwijzing naar de gestandaardiseerde analysemethoden. Dit betekent dat er in Nederland ook laboratoria te vinden zijn die deze analyses volgens een bepaald niveau van kwaliteit routinematig kunnen verrichten.

Voor het onderzoek naar de overige kritische stoffen van de lijst in Tabel 5 heeft het RIVM recente kennis verzameld op basis van een literatuuronderzoek. Verder is uit de bestaande interne en externe netwerken kennis geraadpleegd.

Het verzamelen van actuele kennis is noodzakelijk, omdat niet duidelijk is voor welke stoffen er een analysemethode beschikbaar is. Hierbij is het tevens van belang dat de analysemethode bij voorkeur gevalideerd moet zijn. Dit betekent dat de prestaties van de methode (die er toe doen) vastgesteld moeten zijn, zodat de gebruiker voldoende goed kan bepalen of de methode ook geschikt is voor de beoogde toepassing. In het geval dat er geen analysemethode beschikbaar is heeft het RIVM gezocht naar kennis over de geschiktheid van beschikbare analysetechnieken. Analysetechnieken zijn geschikt indien ze de kritische stoffen kunnen detecteren, identificeren en kwantificeren. Bij geschiktheid van de analysetechnieken kunnen analysemethoden worden ontwikkeld en gevalideerd.

In de Bijlage is een lijst met definities opgenomen om uitleg te geven over begrippen en prestatiekenmerken die nauw samenhangen met de validiteit van meetmethoden. In het kader van dit onderzoek zijn bijvoorbeeld de juistheid, de precisie, de selectiviteit en de bepaalbaarheidsgrens heel belangrijke prestatiekenmerken. Ze zijn relevant voor de vaststelling van de kwaliteit van scheepsbrandstoffen en voor het opsporen van de ongewenste bijmengingen van stoffen in de scheepsbrandstoffen.

In de navolgende paragrafen wordt per stof of stofgroep van de lijst in Tabel 5 uiteengezet welke methoden en/of technieken beschikbaar zijn.



## 4.2 Zware metalen

### *Gestandaardiseerde analysemethoden*

Zware metalen zoals nikkel, zink en vanadium worden binnen ISO 8217 bepaald met behulp van vlam-AAS, ICP-AES of ICP-MS analysetechnieken. Bij de keuze voor AES-analysetechnieken is het mogelijk om de chemische analyse van vrijwel alle genoemde elementen in één meting uit te voeren.

Het RIVM verwacht op grond van de routinematige ervaring bij de laboratoria, dat de overige zware metalen zoals arseen, lood, chroom, cadmium en kobalt ook probleemloos kunnen worden bepaald. Deze laboratoria zijn immers bekend met de metalenanalyses volgens aangegeven methoden in ISO 8217. Het is wel van belang dat de analyse van de overige zware metalen, die niet binnen ISO 8217 vallen, eerst wordt gevalideerd. De bovengenoemde analysetechnieken lenen zich niet voor de gehaltebepaling van kwik. Hiervoor is een koude damp- vlamloze AAS-analysetechniek geschikt. Daarvoor moet een analysemethode worden ontwikkeld en gevalideerd.

### *Niet-gestandaardiseerde analysemethoden*

In de periode van 2006 tot 2009 heeft het RIVM ervaring opgedaan met de analyse van elementen in scheepsbrandstoffen op basis van de XRF-analysetechniek. Deze techniek wordt in ISO 8217 alleen voorgeschreven ter bepaling van het totaalgehalte van zwavel en vanadium. Het RIVM had in het verleden voor de gehaltebepaling van zwavel een gevalideerde XRF-analysemethode ontwikkeld, waarbij de prestaties van de analyses vergelijkbaar waren met die van andere laboratoria. Hoewel niet gevalideerd, bleek de XRF-analyse van de totaalgehalten van andere elementen, waaronder de zware metalen, goed vergelijkbaar met de elementgehalten die gebaseerd waren op AAS- en AES-analysetechnieken.

Bijkomende voordelen van XRF-analysetechnieken zijn dat ze korte analysetijden vragen en non-destructief zijn. Dit betekent dat er nog andere chemische analyses kunnen plaatsvinden aan dezelfde analysemonsters. Tevens biedt de techniek de mogelijkheid om behalve zwavel ook de totaalgehalten van niet-metallische elementen zoals; chloor, broom, fosfor vast te stellen. Deze elementen zijn niet met atomaire absorptie en emissie spectrometrische analysetechnieken te bepalen.

De detectie van deze stoffen geeft vaak in combinatie met de uitkomsten van andere meer selectieve analyses indicaties van de aanwezigheid van kritische stoffen (zie laatste rij van Tabel 5).

*Conclusie*

Conclusie is dat er geaccrediteerde analyselaboratoria in Nederland zijn die een elementenanalyse aankunnen. Het RIVM verwacht dat de beschikbare analysetechnieken basis kunnen zijn om de kritische elementen, te weten arseen, chroom, tin, lood en cadmium, in de analysemethode mee te nemen. Hiervoor is onderzoek, inclusief een validatie van de methodiek, nodig.

Het RIVM concludeert dat de XRF een geschikte analysetechniek is bij het opsporen van ongewenste bijmengingen van zware metalen en hun verbindingen in de scheepsbrandstoffen. Voor de ontwikkeling van XRF-analysemethoden zijn validaties nodig om de prestatiekenmerken vast te stellen. Vooral de te verwachten hogere bepaalbaarheidsgrens ligt voor een aantal elementen kritisch vergeleken met de voorgestelde drempelwaarden.

*Tabel 6: Analysemethodieken en uitvoerende laboratoria voor zware metalen*

	Analysetechnieken	Geaccrediteerde laboratoria	Niet-geaccrediteerde labs	Opmerkingen
Gestandaardiseerde analysemethoden	AAS, ICP-AES, ICP-MS XRF	4		methoden van ASTM, IP en ISO
Niet-gestandaardiseerde analysemethoden	XRF		RIVM	eigen methode
Overige methoden <sup>a</sup>	vlam-AAS, ICP-AES, ICP-MS koude-damp vlamloze AAS, XRF			te ontwikkelen

a) Voor kwik en overige zware metalen zoals arseen, lood, chroom, cadmium en kobalt.

### 4.3 Organohalogeene koolwaterstoffen (en PCB)

#### *Gestandaardiseerde analysemethoden*

In Nederland is een wettelijke grenswaarde vastgesteld van het gehalte van het totaal aan organohalogeene koolwaterstoffen in brandstoffen, te weten 50 milligram per kilogram. De grenswaarde dient te worden getoetst door een EOX-gehaltebepaling, waarbij de halogenen als chloor worden uitgedrukt. Het in Nederland geldende normvoorschrift is NEN-EN 14077-2000.

*NEN-EN 14077-2000*

Deze methode maakt gebruik van microcoulometrie en beschrijft een ontsluiting van de organohalogeene koolwaterstoffen met extractiemiddelen zoals aceton, hexaan of petroleumether. Enkele prestatiekenmerken van de methode zijn vastgesteld. De bepaalbaarheidsgrens van de methode ligt op 2 milligram per kilogram met een meetbereik tot 2000 milligram per kilogram. De reproduceerbaarheid en de herhaalbaarheid zijn respectievelijk 10 en 5%.

Er zijn in Nederland laboratoria die deze analysemethode als een geaccrediteerde verrichting in hun standaardpakket hebben.

In Tabel 5 is een drempelwaarde voor EOX van 6,0 milligram per kilogram voorgesteld die bij overschrijding aanwijzingen geven voor de aanwezigheid (bijmenging) van halogeene koolwaterstoffen.

Net als voor de organohalogeene koolwaterstoffen geldt in Nederland voor de PCB's een wettelijke grenswaarde in de brandstoffen. Deze bedraagt een 0,5 milligram per kilogram per individuele PCB congener. Voor de nauwkeurige gehaltebepaling van PCB's is NEN-EN-12766 deel 1 en 2 of een hiermee vergelijkbare analysemethode voorgeschreven.

*NEN-EN-12766 ter gehaltebepaling van PCB*

De gehalten van de zes indicator PCB moeten volgens NEN-EN-12766 deel 1 en 2 of een hiermee vergelijkbare analysemethode worden bepaald. De methode behelst in hoofdlijn het oplossen van een brandstofmonster in een geschikt organisch oplosmiddel (bijvoorbeeld isohexaan). Na diverse clean-up- en concentratiestappen wordt een deelvolume van de meetoplossing in een GC-FID, GC-ECD of GC-MS geïntroduceerd. Het mengsel van PCB scheidt zich tot de individuele PCB congenere op basis van het verschil in retentie in de analytische capillaire GC-kolom. De gescheiden componenten passeren achtereenvolgens de detector. De detectie, identificatie en kwantificering gebeurt op basis van de vergelijking van de componenten met die van de standaard kalibratiemengsels van de PCB met een bekende identiteit en gehalten. De GC-MS levert extra prestaties over de identificatie van de PCB. De massaspectrometrische detector is in staat om elke component te fragmenteren in afzonderlijke massa's. Voor elke verbinding is het fragmentatiepatroon uniek, zodat ze goed kunnen worden vergeleken met de fragmentatiepatronen van de PCB in de standaard kalibratiemengsels en met de patronen van de massaspectra van de softwarebibliotheken waarover de huidige generatie van de MS-detectoren ruimschoots beschikken.

Het RIVM heeft in het recente verleden een GC-MS-analysemethode voor de gehaltebepaling van PCB's in olie ontwikkeld en gevalideerd. De methode<sup>6</sup> was in prestaties goed vergelijkbaar met de wettelijke norm van NEN-EN 12766.

Het RIVM verwacht dat er meerdere laboratoria in Nederland zijn die GC-ECD- en GC-MS-analysetechnieken in huis hebben. Ze zijn vooral te vinden bij laboratoria die standaard milieuanalyses verrichten, maar ook enkele laboratoria van de overheid en laboratoria die olieanalyses uitvoeren (zie paragraaf 4.1). Echter niet alle laboratoria hebben een 17025-accreditatie voor de NEN-EN 12766. Bij raadpleging van de lijst van geaccrediteerde testlaboratoria is er één commercieel analyselaboratorium gevonden die een geaccrediteerde analysemethode heeft ter bepaling van de PCB's in olie.

#### *Niet-gestandaardiseerde analysemethoden*

De EOX analysemethode kan ook als trigger dienen voor de aanwezigheid van PCB's. De EPA heeft in 2001 een alternatieve screeningsmethode ontwikkeld om PCB in oliemonsters op te sporen. Dit betreft een methode waarbij het gebruik van de L2000 DX analyzer is voorgeschreven. Deze methode vervult hiermee een vergelijkbare functie als de EOX-gehaltebepaling.

#### *EPA-screeningmethode ter bepaling van PCB*

De methode maakt gebruik van de L2000 DX. Dit is een hand-held meetapparaat voorzien van een batterijvoeding, waardoor het apparaat geschikt is voor metingen op locatie. De analysetechniek betreft een ion-selectieve meting van het chloride in een wateroplossing. Het chloride is afkomstig van de (mogelijk) aanwezige PCB's in de oliematrix. Dit gebeurt door natrium als vaste stof aan het oliemonster toe te voegen, waardoor er een chemische reactie op gang komt en het covalent organisch gebonden chloor van de PCB's als het ware wordt gestript. Vervolgens voegt men water toe om de reactie definitief te beëindigen en het losgeweekte chloor als chloride in de waterfase over te brengen. De wateroplossing is hiermee de resulterende meetoplossing. Hoewel de meetmethode selectief is voor chloride is het tegelijkertijd niet selectief voor de organochloorverbinding. Het meetsignaal kan met andere woorden ook veroorzaakt zijn door de aanwezigheid van andere organochloorverbindingen dan de PCB's. Voor de gehaltebepaling van PCB's is de kans op een vals negatieve uitslag nihil. Daarentegen is de kans op een vals positieve uitslag van PCB's kansrijk, zeker als men niet bekend is met de te verwachten samenstelling van de brandstoffen.

De EPA heeft de methode gevalideerd, waarbij de prestaties interessant zijn.

Zo is de bepaalbaarheidsgrens vastgesteld op 2 tot 7 milligram per kilogram. Het terugvindingspercentage (recovery) bedraagt 112% en de precisie uitgedrukt als de relatieve standaarddeviatie bedraagt 11%.

#### *Voorstel nieuwe analysemethode*

Het RIVM verwacht dat een nieuwe screeningsmethode met een GC-MS-analysetechniek geschikt is voor het analyseren van kritische halogeen koolwaterstoffen. De methode moet een zo breed mogelijk spectrum van verbindingen binnen deze stofgroep kunnen detecteren en identificeren. Dit betekent dat zo weinig mogelijk selectie in de monsteropwerking moet gebeuren en dat men een maximale selectiviteit vindt bij de analyse met een GC-MS. Net als de PCB-analyse kunnen hiervoor dezelfde laboratoria worden benaderd. Volgens de lijst van geaccrediteerde verrichtingen is er geen laboratorium gevonden die een analysemethode heeft voor de screening van organohalogeen koolwaterstoffen in olie.

De geschiktheid van de voorgestelde analysemethode moet blijken uit de ontwikkeling en de validatie. Het is voorstelbaar om al in de monsteropwerking het onderscheid te realiseren in chloorhoudende en niet-chloorhoudende componenten. Hiermee wordt de totale selectiviteit verder vergroot, maar vraagt dit ook aanzienlijk meer analysetijd en daarmee samenhangende kosten. Bij aanwijzingen van PCB's kan de toezichthouder besluiten tot een nauwkeurige PCB analyse volgens de wettelijke norm NEN-EN 12766.

#### *Conclusie*

In Nederland zijn wettelijke grenswaarden vastgesteld voor het gehalte EOX en PCB's in (scheeps)brandstoffen. Hiervoor zijn twee normvoorschriften van kracht, te weten NEN-EN 14077-2000 voor de analyse van EOX en NEN-EN-12766 deel 1 en 2 voor de analyse van PCB's. De EOX- en PCB-analyse kunnen door geaccrediteerde analyselaboratoria worden uitgevoerd.

De EPA heeft een nieuwe screeningsmethode ontwikkeld en gevalideerd voor de analyse van PCB's. Voor deze analyse is de toepassing van een hand-held meetapparaat voorgeschreven, te weten de L2000 DX analyzer. De PCB-analyse kan op locatie (bijvoorbeeld op een schip) worden uitgevoerd en levert goede prestaties.

Het RIVM verwacht dat GC-MS-analyse van halogeen koolwaterstoffen haalbaar is voor de screening naar de aard en omvang van individuele verbindingen binnen deze stofgroep. De ontwikkeling en de validatie van de nieuwe methode moet dit aantonen.

Tabel 7: Analysemethoden en uitvoerende laboratoria voor organohalogeene koolwaterstoffen (en PCB's)

	Analysetechnieken	Geaccrediteerde laboratoria	Niet geaccrediteerde labs	Opmerkingen
Gestandaardiseerde analysemethoden	EOX: microcoulometrie PCB: GC-ECD, GC-MS	1 1		NEN-EN 14077-2000 NEN-EN 12766
Niet-gestandaardiseerde analysemethoden	PCB: GC-MS PCB: elektrochemisch		RIVM <sup>a</sup> 1	eigen methode EPA-methode
Overige methoden <sup>b</sup>	GC-MS en karakteriseringstechnieken			te ontwikkelen

- a) Het RIVM kan de PCB analyse niet meer in het eigen laboratorium uitvoeren vanwege opheffing van het analytische laboratorium.
- b) Voor een breed spectrum van organo-halogeene verbindingen.

#### 4.4 Fenolen en alkylfenolen

In Tabel 5 is voor de som van fenol en cresolen een drempelwaarde van 0,5 massaprocent voorgesteld en voor de som van de hogere alkylfenolen 5 massaprocent.

##### *Gestandaardiseerde analysemethoden*

Volgens de lijst van NEN/ISO 17.025 geaccrediteerde verrichtingen zijn er geen laboratoria die deze analyse in hun pakket hebben.

##### *Niet-gestandaardiseerde analysemethoden*

Deze stoffen kunnen met een door een commercieel laboratorium ontwikkelde methode geanalyseerd worden. Dit laboratorium onderzoekt het monster door het bij circa 250 graden Celsius te destilleren en het destillaat vervolgens met een GC-FID te analyseren. Tevens analyseert het laboratorium op dezelfde wijze twee monsters waar een standaardadditie van 0,1 en 5,0 massaprocent fenol is toegepast.

##### *Alternatieve methoden*

Wat veel laboratoria wel gemeen hebben is een geaccrediteerde analysemethode voor de bepaling van de fenolindex in water volgens NEN-EN-ISO 14402. De methode gaat uit van een spectrofotometrische meting op basis van het lineaire verband tussen het meetsignaal en de concentratie van de analyt (volgens de wet van Lambert-Beer). Hierbij meet men het fenol bij een discrete golflengte in het UV/VIS-gebied.

Een dergelijke methode is volgens het RIVM ook toepasbaar te maken voor de gehaltebepaling van de fenolen in brandstofmonsters. Daarvoor is nodig dat de fenolen uit de brandstof

worden ontsloten. Dit kan men bereiken door een extractie met water. Vanwege de matig tot goede wateroplosbaarheid van de fenolen is het van belang om de pH van het water basisch aan te sturen, zodat de fenolen in hun ion-vorm gemakkelijker in de waterfase zijn over te dragen. De hogere alkylfenolen zijn minder gevoelig hiervoor en hebben een nog slechtere wateroplosbaarheid. De hier toegelichte methodiek moet ontwikkeld en gevalideerd worden.

Het RIVM (Velde & Broekman, 2001) heeft in de jaren negentig van de vorige eeuw een analysemethode ontwikkeld voor een nauwkeurige gehaltebepaling van fenol, cresolen en dimethylfenolen in water. Voor de gehaltebepaling van de fenolen in brandstoffen kan de RIVM-methode geschikt zijn. Om hier achter te komen is een uitbreiding van de methode nodig door bijvoorbeeld een waterextractie van de brandstof te overwegen. Deze aanpassing moet getest en gevalideerd worden.

*RIVM-methode voor gehaltebepaling van fenol, cresolen en dimethylfenolen in water*

De analysemethode betreft de extractie van de fenolen uit water door een on-column derivatisering met acetylchloride op SPE kolommetjes. De gevormde fenylacetaten analyseert men vervolgens met behulp van een GC-FID of een GC-MS. Beide technieken zijn in de RIVM-methode beproefd.

De methode behaalt goede prestaties. De aantoonbaarheidsgrens ligt rond de 1,0 microgram per liter (in water). Het terugvindingspercentage is meer dan 80% en de relatieve standaarddeviatie ligt tussen 2 en 6%. Het meetgebied waarvoor de kalibratiefunctie constant is, ligt tussen 25 microgram per liter en 25 milligram per liter.

*Conclusie*

Het RIVM constateert dat er geen geaccrediteerde methoden zijn en dat er één laboratorium in Nederland is dat fenol en alkylfenolen in olie kan analyseren volgens een door hen zelf ontwikkelde en gevalideerde methode. Er zijn veel laboratoria die de fenolen kunnen analyseren op basis van een fenolindex in water. Deze analyse is relatief eenvoudig en effectief in het opsporen van fenolen en alkylfenolen, maar is niet selectief. De methode behoeft voor analyses in brandstoffen een extra handeling. Dit kan door een waterextractie van de brandstof bij een hoge pH van de waterfase. De geschiktheid moet worden vastgesteld. Het RIVM heeft in het verleden een nauwkeurige analysemethode voor de gehaltebepaling van fenol, cresolen en dimethylfenolen in water ontwikkeld en gevalideerd. Een vergelijkbare

aanpassing als die van de fenolindex is nodig om de fenolen van de brandstof in de waterfase te krijgen. De validatie van de methode moet aantonen dat de analysemethode geschikt is.

Tabel 8: Analysemethoden en uitvoerende laboratoria voor fenolen

	Analysetechnieken	Geaccrediteerde laboratoria	Niet-geaccrediteerde labs	Opmerkingen
Gestandaardiseerde analysemethoden	doorstroomanalyse FIA en CFA (spectrometrisch)	milieulaboratoria		NEN-EN 1440 <sup>a</sup> (betreft fenolindex in water)
Niet-gestandaardiseerde analysemethoden	GC-MS		1	eigen methode <sup>b</sup> (betreft fenol en cresolen in water)
	GC-FID		1	eigen methode
Overige methoden	karakteriseringstechnieken			te ontwikkelen

a) Moet aangepast worden voor de bepaling van de fenolen in scheepsbrandstoffen.

b) Moet aangepast worden voor de gehaltebepaling van fenol en alkylfenolen in scheepsbrandstoffen.

#### 4.5 Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK's)

##### *Gestandaardiseerde analysemethoden*

Voor PAK's in scheepsbrandstoffen bestaat geen wettelijke grenswaarde van het gehalte. Er zijn om die reden geen laboratoria in Nederland die een gestandaardiseerde analysemethode hiervoor hebben.

##### *Niet-gestandaardiseerde analysemethoden*

Het RIVM heeft in opdracht van de VROM-Inspectie in de periode van 2006 tot 2009 PAK-analyses uitgevoerd van scheepsbrandstoffen. Voor dit doel is destijds een nieuwe analysemethode ontwikkeld en gevalideerd.

In Tabel 5 is de stofgroep genoemd en is een drempelwaarde van 10 gram per kilogram voorgesteld. Voor de meest carcinogene verbinding van de 16 EPA-PAK, te weten benzo(a)pyreen komt het RIVM met een afgeleide drempelwaarde van 100 milligram per kilogram.



*RIVM-methode voor gehaltebepaling van PAK in scheepsbrandstoffen*

De analysemethode betreft een GC-MS-analyse van de 10 VROM PAK en de 16 EPA PAK. De prestatiekenmerken van de RIVM-analysemethode zijn goed. De bepaalbaarheidsgrens ligt voor fenanthreen en de hogere PAK-verbindingen rond 0,05 mg/kg. Dit geldt ook voor benzo(a)pyreen. Voor acenaftyleen, acenafteen en fluoreen ligt de waarde tussen 0,5 en 1,0 mg/kg en voor naftaleen rond 5,0 mg/kg. Het terugvindingspercentage van alle 16 EPA PAK is met uitzondering van naftaleen vastgesteld tussen 60% en 110%. Naftaleen heeft een zeer slechte recovery die kleiner is dan 10%.

*Conclusie*

Er zijn in Nederland geen gestandaardiseerde methoden voor de gehaltebepaling van PAK in scheepsbrandstoffen. Het RIVM heeft enkele jaren geleden een nieuwe analysemethode met goede prestatiekenmerken ontwikkeld. Hierbij is een GC-MS-analysetechniek gebruikt. Deze methode is niet meer beschikbaar bij het RIVM.<sup>7</sup> Het RIVM ziet mogelijkheden om de PAK-analyse bij andere laboratoria uit te laten voeren. Hiervoor is wel noodzakelijk dat de methode volgens goede laboratoriumpraktijk opnieuw wordt gevalideerd.

*Tabel 9: Analysemethoden en uitvoerende laboratoria voor PAK-analyse*

	Analysetechnieken	Geaccrediteerde laboratoria	Niet-geaccrediteerde labs	Opmerkingen
Gestandaardiseerde analysemethoden				geen
Niet-gestandaardiseerde analysemethoden	GC-MS		RIVM <sup>a</sup>	eigen methode
Overige methoden	karacteriseringstechnieken			te ontwikkelen

- a) Het RIVM kan de PAK-analyse niet meer in het eigen laboratorium uitvoeren vanwege de opheffing van het analytische laboratorium.

<sup>7</sup> Het RIVM heeft per 1 januari 2011 geen organisch analytische laboratorium, zodat de PAK-analysemethode niet beschikbaar is.

#### 4.6 Monomeren, polymeren en oplosmiddelen

Het RIVM constateert, dat er geen methoden beschikbaar zijn om de monomeren en polymeren te analyseren in scheepsbrandstoffen. Dit betekent dat de VROM-Inspectie voor de keuze staat om hiervoor een nieuwe methode te ontwikkelen.

##### *Voorstel nieuwe analysemethode*

In Tabel 5 geeft het RIVM voorbeelden van monomeren en polymeren met hun corresponderende drempelwaarden. Deze stoffen kan men screenen met een GC-MS-analyse van de in olie oplosbare fractie van de monomeren en polymeren. Voorafgaand aan de GC-MS-analyse is een (fijn)filtering van de brandstof noodzakelijk om de onoplosbare fractie van de stoffen te scheiden. Uit een combinatie van de massa verschilweging van het filter en een chemische analyse van het filterresidu met analysetechnieken zoals FT-IR en/of elektronenmicroscopie<sup>8</sup> is de aanwezigheid van de niet-oplosbare polymeerfractie vast te stellen, te identificeren en te kwantificeren. De aanwezigheid van de oplosbare fractie van monomeren en polymeren in het filtraat van de brandstofmonsters kan op basis van een GC-MS-screeningsanalyse worden onderzocht. Het RIVM heeft zoals aangegeven geen applicaties van deze methode in de literatuur gevonden. In zijn aanpak komt de beoogde analysemethodiek overeen met die van de screeningsmethode van de analyse van organohalogeenvverbindingen. Het is voor de doelmatigheid het overwegen waard om één integrale screeningsmethode voor de analyse van organochloorverbindingen, overige halogeen koolwaterstoffen, monomeren, polymeren en oplosmiddelen te ontwikkelen en te valideren. In polymerenonderzoek is superkritische vloeistofchromatografie (SFC) een regelmatig toegepaste techniek. Hierin heeft de mobiele fase onder superkritische omstandigheden (bij een bepaalde temperatuur en druk) zowel eigenschappen van een vloeistof als die van een gas, zodat de (gunstige) eigenschappen van gas- en vloeistofchromatografie hierin verenigd zijn. Het gebruik van deze techniek voor de chemische analyse van scheepsbrandstoffen vereist ontwikkeling en validatie van de nieuwe methode.

##### *Conclusie*

Er is in de literatuur geen analysemethode gevonden voor het onderzoek naar monomeren en polymeren in scheepsbrandstoffen. Er zijn mogelijkheden om daarvoor een methode te ontwikkelen door uit te gaan van een analyse van de onoplosbare en de oplosbare fractie van de stoffen. De fracties scheidt men met filtratie, waarbij het residu kan worden geanalyseerd

<sup>8</sup> Er zijn verschillende technieken van elektronenmicroscopie beschikbaar, te weten cryogene transmissie elektronenmicroscopie en scanning elektronenmicroscopie met röntgen micro analyse (SEM-RMA). Deze technieken geven informatie over de morfologie en de samenstelling.

met FT-IR en/of elektronenmicroscopie en de oplosbare fractie met GC-MS. Verder is te overwogen om SFC toe te passen. Voor dit alles is een onderzoeksinspanning van methodeontwikkeling en validatie noodzakelijk.

*Tabel 10: Analysemethoden en uitvoerende laboratoria voor de analyse van monomeren en polymeren*

	Analysetechnieken	Geaccrediteerde laboratoria	Niet-geaccrediteerde labs	Opmerkingen
Gestandaardiseerde analysemethoden				geen
Niet-gestandaardiseerde analysemethoden				geen
Overige methoden <sup>a</sup>	massa verschilweging FT-IR en elektronenmicroscopie en GC-MS of SFC			te ontwikkelen methode

a) voor de gehaltebepaling van de oplosbare en onoplosbare fracties van monomeren en polymeren.

#### 4.7 Karakterisering bunkerolie

In hoofdstuk 3 van dit rapport heeft het RIVM inzicht gegeven in de chemische samenstelling die men kan verwachten bij een geaccepteerde werkwijze van de productie van bunkerolie. Vervolgens komt daar bovenop het probleem van de ongewenste bijmenging van blendcomponenten. Dit levert analytisch chemisch een uitdagend vraagstuk, dat erop gericht is om de kwaliteit van de bunkerolie aan het eind van de keten vast te stellen.

Onder karakterisering van de bunkerolie verstaat het RIVM in dit kader de detectie en de identificatie van de verschillende stofgroepen in bunkerolie en een detaillering van de stoffen binnen de stofgroepen. Dit betekent dat de beoogde strategie van onderzoek een andere aanpak vereist dan die waarbij de vraag naar een gehaltebepaling van een stof of stofgroep centraal staat.

Voor het karakteriseren is het van belang dat er effectieve analysetechnieken worden toegepast die zich onderscheiden in een maximale selectiviteit en identificatiekracht. Bij het chemische onderzoek is de toepassing van een combinatie van twee of meer van dergelijke analysetechnieken in dit verband heel gebruikelijk en in dit kader ook noodzakelijk.

In Tabel 5 heeft het RIVM een aantal analysetechnieken voorgesteld waarmee de karakterisering van de bunkerolie kan worden onderzocht. Ze voldoen aan de gewenste prestatiekenmerken van selectiviteit en identificatiekracht. In de navolgende tekst gaat het RIVM per analysetechniek kort in op de toepassingsmogelijkheden en de recente inzichten zoals ze door het RIVM zijn ontsloten in publicaties en de eigen netwerken.

##### Spectrometrische analysetechnieken

Spectrometrische analysetechnieken zijn geschikt voor kwantitatieve en kwalitatieve analyses. Hierbij is onderscheid te maken in atomaire spectrometrische technieken (AAS, AES en XRF) en moleculaire spectrometrische technieken (IR, Raman, UV/VIS, NMR). Voor de karakterisering zijn vooral de moleculaire spectrometrische analysetechnieken geschikt. Enkele hiervan worden in de navolgende tekst toegelicht.

##### *Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectrometrie*

NMR (ook wel kernspinresonantie genoemd) is een zeer krachtige techniek voor de structuuropheldering van koolstofketens en de aanwezigheid van verschillende protonen zoals waterstofatomen in methyl- en methyleengroepen van alifatische koolwaterstoffen, aromatische koolwaterstoffen en de aanwezigheid van functionele groepen (zoals alcoholen, ethers, esters, aminen enzovoort).

Het RIVM<sup>9</sup> verwacht dat NMR zeer nuttig is in combinatie met andere analysetechnieken bij het karakteriseren van ongewenste bijmengingen van stoffen in de bunkerolie. Daarbij kan men denken aan de inzet van proton-NMR en koolstof-NMR.

Er zijn geen gevalideerde analysemethoden beschikbaar gevonden voor deze toepassing, zodat de keuze voor een ontwikkeling van de analysemethoden een optie is.

#### *Fourier Transformatie Infrarood (FT-IR) en Raman spectrometrie*

FT-IR is vooral geschikt voor het ophelderen van structuren van een enkele organische verbinding. De analysetechniek leent zich daarom goed om een polymeer na filtratie van de brandstof te onderzoeken op identiteit. Dit is eerder in dit rapport toegelicht. In de literatuur is geen gevalideerde applicatie gevonden van FT-IR-analyses van bunkerolie. Echter, in het kader van de karakterisering is deze techniek van betekenis mits gecombineerd met andere analysetechnieken.

Een hiermee verwante analysetechniek is Raman spectrometrie. Deze analysetechniek is geschikt voor de structuuropheldering van organische en anorganische verbindingen. Het is nuttig om een FT-IR-analyse altijd te combineren met een Raman spectrometrische analyse. Er zijn laboratoria die ervaring hebben in het gebruik van voornoemde technieken, waaronder het RIVM, de universiteiten en onderzoeksinstituten.

In 2009 is een promotieonderzoek (Peinders, 2009) verricht naar de kwaliteit van ruwe aardolie, waarbij de bovenstaande analysetechnieken in verschillende combinaties zijn toegepast. In dit onderzoek is gekeken naar het verband van de chemische samenstelling van de ruwe aardolie (en de eigenschappen hiervan) en de verkregen analysedata aan de hand van verschillende chemometrische regressie- en modelleertechnieken. Dit verband, mits voldoende betrouwbaar en robuust, kan de aardolie classificeren en een voorspelling geven van de relevante fysische en chemische eigenschappen van de residuale olie die ontstaat bij het raffinageproces.

Samenvattend kan men verwachten dat de keuze van één van bovenstaande spectrometrische technieken onvoldoende effectief is in het karakteriseren van de bunkerolie, maar dat de meerwaarde juist te vinden is in de combinatie.

<sup>9</sup> Het RIVM beschikt al sinds de jaren tachtig van de vorige eeuw over geavanceerde NMR-analysetechnieken die nu vooral toepassingen vinden in de vaccinontwikkeling. Recentelijk maakt het RIVM ter ondersteuning van de inspectie van Verkeer en Waterstaat hiervan gebruik bij het beoordelen van de identiteit en de zuiverheid van gevaarlijke stoffen.

### *Röntgen Fluorescentie Spectrometrie (XRF)*

De XRF-analysetechniek vindt tegenwoordig een brede toepassing bij het bepalen van de elementen samenstelling van materie. De XRF is in tegenstelling tot de hiervoor behandelde technieken een atomaire spectrometrische analysetechniek en leent zich goed voor zowel kwantitatieve als kwalitatieve analyses. Zoals eerder in dit rapport is toegelicht, is XRF ondanks het gebruik van röntgenstraling een non-destructieve analysetechniek voor het onderzoeksobject (brandstof/olie monster). Dit betekent dat het analysemonster na analyse met een andere (destructieve) methode verder kan worden onderzocht. Afhankelijk van de geavanceerdheid van het meetinstrument kan een zeer groot aantal elementen gedetecteerd worden. Dit overspant de elementen van natrium (atoomnummer 11) tot uranium (atoomnummer 92) in het periodiek systeem. De nauwkeurigheid waarmee de afzonderlijke elementen geanalyseerd kunnen worden hangt onder meer af van de atoommassa en de matrix waarin ze voorkomen.

### Chromatografische analysetechnieken

Chromatografische analysetechnieken zoals HPLC en GC zijn decennialang geaccepteerde technieken om mengsels van stoffen voldoende te kunnen scheiden in hun individuele componenten. Bekende voorbeelden zijn de GC-FID, GC-ECD, GC-MS, LC-MS en HPLC-UV/FLU bij de analyse van VOC, bestrijdingsmiddelen, oplosmiddelen, PCB's, PAK's en dioxinen. Sinds de jaren negentig van de vorige eeuw ontstonden nieuwe inzichten (onderzoeksgroep van Brinkman VU en UvA Amsterdam) om meer complexe mengsels, waarbij het aantal en de variëteit in eigenschappen van de afzonderlijke stoffen groter is, met zogeheten hyphenated (koppelen) analysetechnieken te behandelen. Het principe is dat ééndimensionale chromatografische scheidingstechnieken tegen hun grenzen aanlopen om meer complexe mengsels voldoende basislijn gescheiden te krijgen. Door een koppeling van één of meerdere scheidingskolommen in serie aan de eendimensionale GC of HPLC introduceert men multidimensionale chromatografietechnieken met veel meer scheidend vermogen. In een twee dimensionale kolommensysteem kan men bijvoorbeeld eerst de polaire en apolaire verbindingen scheiden om ze vervolgens apart over een tweede scheidingskolom in de afzonderlijke componenten te fractioneren.

Een andere uitdaging van hyphenated technieken vond de onderzoeksgroep van Brinkman in het automatiseren van laboratoriumhandelingen. Een voorbeeld hiervan is de ontwikkeling van Large Volume (LV)-injecties als alternatief van het handmatig indampen van grote volumina van meetoplossingen om concentrering van de analyten te bereiken. Zo ontstonden hyphenated technieken met LV-modificaties (bijvoorbeeld LV-GC en LV-LC-GC).

Sinds het begin van dit millennium komen nieuwe varianten van configuraties op de markt om complexe mengsels effectief te kunnen karakteriseren. Eén van de veelbelovende ontwikkelingen is de zogenaamde comprehensive tweedimensionale GC veelal gekoppeld aan een massaspectrometrische detector. Gecombineerd met goed ontwikkelde ondersteuning van krachtige dataverwerkingssystemen en ondersteunende software voor de identificatie en de kwantificering kan de chemisch analist zeer complexe mengsels karakteriseren. In de literatuur zijn hierover voldoende onderzoeken gepubliceerd.

Er zijn al enkele laboratoria in Nederland die (routinematige) ervaring hebben met deze analysetechnieken.

#### *Conclusie*

Het RIVM heeft geen concrete onderzoeksstrategieën gevonden om de chemische samenstelling van scheepsbrandstoffen te karakteriseren. Voor de karakterisering zijn volgens het RIVM ten minste twee en bij voorkeur drie verschillende analysetechnieken nodig voor een betrouwbaar en consistent onderzoeksresultaat.

De analysetechnieken moeten vooral goed presteren in selectiviteit en juistheid en zijn te vinden in de categorie moleculaire spectrometrische analysetechnieken en chromatografische analysetechnieken. Geschikte analysetechnieken zijn XRF, NMR, FT-IR, Raman, GC-MS, GC\*GC-MS. Het RIVM stelt voor om een effectieve combinatie van analysetechnieken te ontwikkelen en te valideren.

## 5 Conclusies

Het RIVM geeft in de volgende paragrafen conclusies van de bevindingen uit een literatuuronderzoek en de raadpleging van de interne en externe kennisnetwerken.

### 5.1 Chemische samenstelling bunkerolie

Bunkerolie is een koepelbegrip voor scheepsbrandstoffen met een toepassing in de zeescheepvaart. Ze zijn te onderscheiden in brandstoffen die volledig uit destillaten zijn samengesteld (Marine Gas Oil, MGO) en brandstoffen die zijn samengesteld uit residuale olie gemengd met destillaten (dit zijn Marine Diesel Oil, MDO; Intermediate Fuel Oil, IFO; Heavy Fuel Oil, HFO).

De grondstof voor de productie van bunkerolie is ruwe aardolie. De aardolie ondergaat daarbij een raffinageproces van gefractioneerde destillatie, katalytische kraakprocessen, hydrogeneringen. Dit alles resulterend in destillaten en een residuale fractie (residuale olie). In Tabel 11 een overzicht gegeven van de chemische samenstelling van ruwe aardolie in stofgroepen en elementen met hun gehalten uitgedrukt in massaprocenten.

Tabel 11: Chemische samenstelling ruwe aardolie

Stofgroep	Gemiddelde (% m/m)	Bandbreedte (% m/m)
koolwaterstoffen		
paraffinen	30	15 - 60
naftenen	49	30 - 60
aromaten	15	3 - 30
asfaltenen	6	5 - 50

Elementen samenstelling	Bandbreedte van gehalte (% m/m)
Koolstof	83 - 87
Waterstof	10 - 14
Stikstof	0,1 - 2
Zuurstof	0,1 - 1,5
Zwavel	0,5 - 9
Metalen	0,001 - 0,1



In stookolie zijn op basis van de raffinage relatief hogere gehalten van zware metalen zoals nikkel, zink, vanadium en overige elementen zoals silicium, ijzer, aluminium en zwavel te verwachten. Tevens is de fractie van aromaten en asfaltene hoger (de minst vluchtige componenten) en van paraffinen en naftenen lager (de meer vluchtige componenten).

## 5.2 Kritische stoffen en drempelwaarden

In Tabel 12 een lijst met kritische stoffen en drempelwaarden gegeven die bij de chemische analyse van de samenstelling van de bunkerolie onderzocht kunnen worden. De stoffen zijn kritisch omdat ze een arbeidskundig, milieukundig en/of gezondheidkundig risico vormen. Voor deze stoffen zijn drempelwaarden aangegeven. Indien gehalten in brandstoffen worden aangetroffen boven deze drempelwaarden dan zijn er aanwijzingen voor bijmengingen van niet-gewenste stoffen.

In dit overzicht zijn tevens de methoden en de technieken gegeven waarmee de kritische stoffen zijn te analyseren. De analysemethoden die in ISO 8217 staan voorgeschreven zijn grotendeels gestandaardiseerd met een bekende validiteit. Dit geldt ook voor analysemethoden die door de wet zijn voorgeschreven (bijvoorbeeld PCB en EOX). Daar staat tegenover dat eigen methoden vaak niet gestandaardiseerd zijn (maar grotendeels wel gevalideerd).

Tabel 12: Lijst met kritische stoffen, grens/drempelwaarden en analysemethoden en technieken

Stof	Grenswaarde/ actiegrens	Analysemethoden en analysetechnieken	
ISO 8217 chemische stoffen			gestandaardiseerd
SAN	0,15 mg KOH/g	ASTM D 664 (potentiometrische titratie)	ja
AN	3 mg/kg	ASTM D 664 of ISO 6619 (potentiometrische titratie)	ja
S	4,5 % m/m	ISO 8754 / ISO 14596 (XRF)	ja
V	450 mg/kg	ISO 14597/IP 501 of IP 470 (XRF, ICP-AES of AAS)	ja
Zn	15 mg/kg	IP 501/IP 470 (ICP-AES / AAS)	ja
Ca	30 mg/kg	IP 501/IP 470 (ICP-AES / AAS)	ja

P	15 mg/kg	IP 501/IP 470 (ICP-AES / AAS)	ja
Na	100 mg/kg	IP 501/IP 470 (ICP-AES / AAS)	ja
C-residu	20,00 % m/m	ISO 10370 (pyrolyse tot 500 °C)	ja
H <sub>2</sub> O	0,50 % V/V	ISO 3733 (karl-fischer)	ja
H <sub>2</sub> S	2,00 mg/kg	IP 399 (nat-chemische methode)	ja
Al+Si	60 mg/kg	ISO 14597/IP 501 of IP 470 (ICP-AES)	ja
<i>Overige chemische stoffen</i>	<b>Drempelwaarde</b>	<b>Voorgestelde analysemethode/-techniek</b>	
As	15 mg / kg	ICP-AES	nee, geen methode
Cr	3,0 mg / kg	ICP-AES	nee, geen methode
Sn	3,0 mg / kg	ICP-AES	nee, geen methode
Pb	3,0 mg / kg	ICP-AES	nee, geen methode
Cd	7,5 mg / kg	ICP-AES	nee, geen methode
Overige zware metalen	?	ICP-AES	nee, geen methode
EOX	6,0 mg / kg	NEN-EN 14077 (micro coulometrie)	ja
PCB	0,5 mg / kg	NEN-EN 12766 of RIVM (GC- ECD of GC-MS) methode	ja
organochloorkool waterstoffen	50 mg / kg	GC-FID; GC-ECD; GC-MS, headspace-GCMS	nee, geen methode
PAK	10000 mg / kg	RIVM methode (GC-MS)	nee
benzo (a) pyreen	100 mg / kg	RIVM methode (GC-MS)	
fenol en cresolen	0,5 % m/m	analysemethode (GC-FID of GC-MS) Inspectorate of RIVM	nee
som alkyl fenolen	5 % m/m	analysemethode (GC-FID of GC-MS)Inspectorate of RIVM	nee
monomeren	2 (% m/m)	GC-MS (screenings)analyse, headspace-GCMS	nee, geen methode
polymeren	3 mg / kg	GC-MS (screenings) of SFC analyse en filtering en massaweging gevolgd door IR analyse	nee, geen methode

(synthetische) oplosmiddelen	?	GC-MS screening, headspace-GCMS	nee, geen methode
karakterisering bunkerolie	n.v.t.	GC-MS; GC-GC-MS; GC-MS-MS, GC-MS-TOF, MALDI-TOF-MS LC-GC-GC-MS; NMR; FT-IR, Raman, XRF; headspace-GCMS	nee, geen methode

In het overzicht maakt het RIVM onderscheid in chemische stoffen die in de ISO 8217 zijn benoemd en stoffen die daarin niet worden genoemd. Dit betekent dat het RIVM voor de gehaltesbepaling van de stoffen in de lijst van ISO 8217 verwijst naar de gestandaardiseerde analysemethoden die door deze richtlijn worden onderschreven.

Voor de overige kritische stoffen doet het RIVM in het bovenstaande overzicht suggesties van analysemethoden en analysetechnieken. Uit de verzamelde kennis is gebleken dat er nauwelijks gestandaardiseerde analysemethoden beschikbaar zijn om de kritische stoffen uit de lijst te onderzoeken. Verder zijn er voorstellen gedaan voor de ontwikkeling van nieuwe analysemethoden. Daarvoor zijn mogelijkheden, omdat er voldoende geschikte analysetechnieken beschikbaar zijn voor het onderzoek naar de kwaliteit van scheepsbrandstoffen.

### 5.3 Analysestrategie voor karakterisering van brandstoffen

In de analysestrategie kan ervoor gekozen worden om de bunkerolie standaard op het pakket van ISO 8217 te analyseren. De fysische kenmerken zoals viscositeit, vlampunt, dichtheid, totaal sediment, asrest en het vloeipunt geven informatie over de bijmenging van ongewenste stoffen. Dit pakket kan men vervolgens uitbreiden met de analyse van de kritische stoffen in het overzicht. Hierin kan de inspectie een keuze maken om een analysestrategie in twee fasen uit te voeren.

De eerste fase richt zich op het effectief en efficiënt verkrijgen van aanwijzingen over mogelijke bijmengingen van stoffen. Daarbij is het doel om met een minimale inspanning een maximum aan informatie te verkrijgen. Hiermee worden ook de kosten beheersbaar. Er zijn vervolgens twee uitkomsten mogelijk. De analyse geeft aanwijzingen dat de bunkerolie vrij is van bijmengingen van stoffen en dat een vervolgfase niet nodig is. De andere uitkomst is, dat er aanwijzingen zijn van één of meerdere ongewenste stoffen of stofgroepen. Hiermee is een nader laboratorium onderzoek in fase 2 wenselijk om de verdachte stoffen definitief te identificeren en te kwantificeren.

Voorbeelden van fysische en chemische parameters die het oogmerk hebben van een screening en die in fase 1 van de analysestrategie passen:

- Een vlammpunt lager dan 23 graden Celsius wijst op de aanwezigheid van brandgevaarlijke organische stoffen (oplosmiddelen). Bij een aanwijzing van bijmenging kan men in de tweede fase selectieve analyse uitvoeren van de oplosmiddelen.
- Een viscositeit lager dan 500 centistokes bij 50 graden Celsius wijst eveneens op de aanwezigheid van oplosmiddelen. Dit kan in samenhang met de bepaling van het vlammpunt en het vloeipunt beoordeeld worden.
- Een hoge asrest wijst op de aanwezigheid van metalen en hun verbindingen. De parameter kan in combinatie met een XRF-analyse aanwijzingen geven van te hoge gehalten. Bij overschrijdingen van de afgeleide drempelwaarden is een nauwkeurige chemische analyse met ICP-AES, AAS of ICP-MS noodzakelijk. Voor een kwikgehalte is de koude damp vlamloze-AAS geschikt indien indicaties van kwik zijn gevonden.
- Een hoog sedimentgehalte wijst op de aanwezigheid van onoplosbare stoffen. Dit kunnen metaalverbindingen, polymeren, macro moleculaire koolwaterstoffen en (matig) polaire koolwaterstoffen zijn. Een combinatie met de XRF-analyse levert consistentie over de aanwezigheid van metalen en hun verbindingen. Bij de verdenking van ongewenste bijmengingen is een nauwkeurige chemische analyse met GC-MS ter bepaling van de aanwezigheid van koolwaterstoffen (monomeren, polymeren, overige koolwaterstoffen) een vervolgstap. Verder is een karakterisering met GC-GC-MS nuttig, waarbij naar keuze de combinatie van NMR, FT-IR, Raman en XRF, zie eerder gemeld) mogelijk is.
- Het totaal van extraheerbaar organohalogeenvbindingen (EOX), hoger dan 6,0 milligram per kilogram geeft aanwijzing voor de bijmenging van voornoemde verbindingen. Een nauwkeurige chemische analyse van PCB's en chloorhoudende oplosmiddelen is in fase 2 een nuttige vervolgstap om de aard en omvang selectief te kunnen aantonen.
- Een GC-MS-screeningsanalyse om een zo breed mogelijk spectrum van verschillende stofgroepen van organische koolwaterstoffen vast te stellen. De uitkomsten kunnen aanwijzingen geven van oplosmiddelen, PAK's, alkylfenolen, chloorhoudende verbindingen, benzeen derivaten enzovoort. Bij de verdenking kan vervolgens de keuze zijn om selectief één of meerdere van de voornoemde stofgroepen diepgaander te onderzoeken op de identiteit en het gehalte van de individuele componenten.

Voor het onderzoek naar de kwaliteit van scheepsbrandstoffen is het belangrijk om te streven naar i) het gebruik van gevalideerde (gestandaardiseerde en/of genormaliseerde) analysemethoden, ii) validatie van alle beschikbare niet-gevalideerde methoden en iii) nieuw te ontwikkelen methoden. De relevante prestatiekenmerken hierin zijn selectiviteit, juistheid, precisie en de bepaalbaarheidsgrens.

De ontwikkeling van de volgende nieuwe methoden kunnen in overweging worden genomen:

- a) de screeningsanalyse en de bepaling van de totaalgehalten van elementen met XRF;
- b) de screeningsanalyse<sup>10</sup> van de individuele chloorhoudende koolwaterstoffen, oplosmiddelen, monomeren, polymeren, mono aromatische KWS, polycyclische aromatische KWS en alkylfenolen;
- c) de screeningsanalyse van de fenolindex door een waterextractie van bunkerolie voorafgaand aan de gehaltebepaling in de waterlaag;
- d) de selectieve GC-MS-analyse van fenol, cresolen en alkylfenolen door waterextractie en on-column derivatisering op SPE kolommetjes, en
- e) de karakteriseringsanalyse door een combinatie van spectrometrische analysetechnieken van NMR, FT-IR, Raman en XRF en door comprehensive chromatografietechnieken, waarvan GC-GC-MS een geschikte configuratie is.

Hiermee bereikt men bij succes een basispakket van analysemethoden om de kwaliteit van de bunkerolie effectief te onderzoeken op de ongewenste bijmenging van gevaarlijke stoffen.

#### *Voorbeeld van beslisschema's in de analysestrategie*

Het RIVM geeft hieronder (een voorbeeld van) een uitwerking van de analysestrategie zoals bovenstaand is toegelicht. Dit is per ongewenste bijmenging verduidelijkt.

#### Zware metalen

- Indien in fase 1 de asrest (> 0,150%), het sedimentgehalte (> 0,10%) en de XRF-analyse (> drempelwaarden) duidelijke aanwijzingen geven van ongewenste bijmengingen van zware metalen, volgt in fase 2 nauwkeurige analyses volgens de gestandaardiseerde analysemethoden van ISO 8217 en de voorgestelde analysemethoden om de overige metalen te kwantificeren.

<sup>10</sup> Naar behoefte zijn talrijke mogelijkheden om verschillende stofgroepen (bijvoorbeeld PAK's en PCB's) te scheiden en om analyten van storende componenten te scheiden bij de monsteropwerking. Bewezen methoden zijn Normal-Phase LC en Gelpermeatie chromatografie (GPC). Het RIVM heeft hiervoor methoden ontwikkeld en gevalideerd (bron: RIVM methode SOP LVM-AC-P452).

Oplosmiddelen (voor organohalogeene verbindingen zie ook hieronder) en monomeren

- Indien in fase 1 op basis van het vlampunt ( $< 23\text{ °C}$ ), de viscositeit ( $< 500\text{ mm}^2/\text{s}$ ) in samenhang met het vloeipunt en de GC-MS-screeningsanalyse aanwijzingen zijn van oplosmiddelen en monomeren kan in fase 2 een nauwkeurige analyse van de gehaltesbepaling van oplosmiddelen plaatsvinden.

Polymeren

- Indien in fase 1 het sedimentgehalte te hoog is ( $> 0,10\%$ ) en de XRF-analyse geen aanwijzingen geven van te hoge metaalgehalten zijn er aanwijzingen voor onoplosbare koolwaterstoffen zoals polymeren. In fase 2 kan men besluiten tot de chemische analyse van de onoplosbare fractie. Dit kan door massaverschilweging van het filterresidu gevolgd door een identificatie van het filterresidu met FT-IR (eventueel gecombineerd met Raman spectrometrische analyse) en elektronenmicroscopie. Optioneel is om in fase 2 een karakterisering van de scheepsbrandstof te overwegen om de oplosbare fractie van monomeren en polymeren te detecteren en te identificeren. Dit kan goed in combinatie met een (nog te ontwikkelen) GC-MS-screeningsanalyse en/of SFC-analyse.

Organohalogeenvverbindingen

- Indien in fase 1 het vlampunt ( $< 23\text{ °C}$ ), de viscositeit ( $< 500\text{ mm}^2/\text{s}$ ) in samenhang met het vloeipunt (bijvoorbeeld 6 of lager), de GC-MS-screeningsanalyse en het EOX-gehalte ( $> 6\text{ mg/kg}$ ) aanwijzingen zijn van organohalogeene koolwaterstoffen kan men in fase 2 besluiten tot een nauwkeurige analyse van de organochloorverbindingen (bijvoorbeeld tri-, dichloormethaan, dichloorethaan, chloroform, per enzovoort).

Polychloorbifenylen

- Indien uit het EOX-gehalte ( $> 6\text{ mg/kg}$ ) of de ionselectieve chloride screeningsanalyse (hoger dan de bepalingsgrens) aanwijzingen zijn voor PCB's kan men in fase 2 besluiten tot een nauwkeurige analyse van de zes indicator PCB volgens het wettelijke normvoorschrift.

Fenolen en alkylfenolen

- Indien uit een nog te ontwikkelen analysemethode ter bepaling van de fenolindex ( $> 0,5\%$ ) aanwijzingen zijn voor de bijmenging van fenol, cresolen en alkylfenolen,

kan men in fase 2 besluiten tot een nauwkeurige analyse van de gehaltebepaling van voornoemde fenolen op basis van een nog te ontwikkelen analysemethode.

#### PAK en benzo-a-pyreen

- Indien in fase 1 op basis van een GC-MS-screeningsanalyse of op basis van een karakterisering van de scheepsbrandstof aanwijzingen zijn van hoge PAK-gehalten (> 10 g/kg) en benzo-a-pyreen gehalte (> 100 mg/kg) kan men in fase 2 besluiten tot een nauwkeurige PAK-analyse.

## Referenties

Avans (2011) Masterclass Comprehensive Chromatography, Avans, Breda, 21 april

Baawain, M., B. Al Zidi (2009) Petrochemicals Water Environment Research, vol 81, nr. 10, 1664-1686

Besluit van 27 juli (1998), houdende wijziging van het Besluit organisch-halogeene gehalte van brandstoffen, Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden 498, 1998

BMP(1998) Quality parameters on fuels and blend components, BMP Normalisation group

Broekman M. et al. (2008) Metingen van de luchtemissie en de samenstelling van brandstoffen van zeeschepen, RIVM Rapport 609021075/2008

Broekman M. (2008) Blenden van residuen en destillaten van ruwe olie, RIVM Rapport 609021081/2008

Broekman M. (2007) Luchtemissie van schadelijke stoffen bij zeeschepen, RIVM Rapport 609121002/2007

Broekman M. (2006) Luchtemissie van schadelijke stoffen, RIVM Rapport 20051064 IMD mhb

Buck, A. et al. (2011) Blends in beeld – Analyse van de bunkerolieketen, CE Delft

Bunker fuels, Inpechem inspectors BV (Inspectorate)

Bunkerolie Monitor Platform (1999) Verslagen #1 - #12, 1998-1999

Bybee K. (2007) Heavy-Crude-Oil Upgrading with transition metals, JPT

Corgozinho, C.N.C. et al. (2008) Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis, Talanta 76 (2008), 479-484



Cullen, W.P., R. Assinger; DNV (1997) Plastic a new problem, Bunkerfile, Fairplay 18<sup>th</sup>/25<sup>th</sup>

Deelnemers IIS (2001) lijstje stoffen ongewenst bijmengen

Dijkstra W.J. (2001) Emissiefactoren fijn stof van de scheepvaart, CE Delft

DNV Petroleum Services - Your fuel management partner, Brochure Det norske Veritas

Donkers, E., E. Leemans (2007) Exploratory Survey on Marine Bunker Quality Regulations and Standards, ProSea Foundation in cooperation with TNO

Fess S. (2007) Measuring sulfur, Hydrocarbon engineering

Hijman, W.C. (2005) Validatie van de methode voor de bepaling van PAK's in stookolie, RIVM briefrapport kenmerk 289/05 LVM-I WH/sb, RIVM (Laboratorium voor Milieumetingen), 16 augustus

Hulskotte, J.H.J. (2007) Marine bunker fuel quality and air quality issues a short literature review, TNO rapport 2007-A-R0646/B

IBIA (XXXX) Vanadium and sulphur in marine fuels, The International Bunker Industry Association

IBIA (2010) Evaluate the Merits of a bunker claim, The International Bunker Industry Association

IIS (2004) Onderzoek ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen, Institute for Interlaboratory Studies (IIS)

IMO (2007) Review of MARPOL annex VI and the NOx technical code, Subcommittee on bulk liquids and gases 12<sup>th</sup> session, BLG 12/6/12

(1996) Bunker Fuel, Inpechem Inspectors BV

Intertek (2011) Oil, Chemical & Agri Division, Inspection and Laboratory Services Schedule of Rater – The Netherlands, Intertek Nederland  
Iso 8217:2010 (2010) International Standard, Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels, 4e edition

ISO (2010) Petroleum products – Procedures for transfer of bunkers to vessels, International Standard 4e edition

Kasifa, S.C. (2001) Scheepvaart en Milieu, RIVM Rapport 773002019

Kotov, S.V. et al. (2001) Marine fuel oil on a mixed base, Chemistry and Technology of fuels and oils, vol 37, no. 3

Leigh-Jones, C. (1998) The effect of vanadium in marine fuels, Working Group of the IBIA

Li, Z., A. Firoozabadi (2010) Modelling asphaltene precipitation by n-alkanes from heavy oils and bitumens using cubic-plus-association equation of state, American chemical Society

Maciel, M.R.W. et al. (2009) Separating asphaltenes from lube oil through supercritical desphalting considering experimental and virtual plants and thermodynamic analysis, 10<sup>th</sup> International Symposium on process systems engineering-PSE2009-

Marafi, A. (2006) Atmospheric residue desulfurization process for residual oil Upgrading: An investigation of the effect of catalyst type and operating severity on product oil quality, Energy & fuels, 20, 1145-1149

Marine Environment Protection Committee (2008) Amendments to the Annex of the Protocol of 1997 to amend the Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the Protocol of 1978 relating Thereto, (Revised MARPOL Annex VI), International Maritime Organization (IMO)

Marine Environment Protection Committee (2008) MARPOL Revised Annex VI (Regulations for the Prevention of Air Pollution from Ships), International Maritime Organization (IMO)

Meeusen, P. (2011) Non-conforming bunkerfuels, Toelichting i.o.v. VROM-Inspectie en CE Delft

Meeuwsen, P. (1999) Fuel dilution reduces problems when fuel is contaminated by polypropylene, BunkerNews

Meeuwsen, P. (1997) Technical Working Group, IBIA reports: World Bunkering; p. 14-17

Memo (1998) TOC/EOC en SAN/TAN, Werkgroep Normering Bunkers

Mooij, M. (2010) Zeeschepen: metingen van chemische stoffen in rookgassen en brandstoffen, RIVM Rapport 609021090/2009

Mooij, M., M. Mennen (2007) Invloed van zeeschepen op luchtkwaliteit, RIVM Rapport 609021056

Motorship (2009) Better, quicker decisions form fuel monitoring, The Motorship

Motorship; Polypropylene contamination in bunker fuelsThe Motorship

Mouwerik, M. van et al. (1997) Environmental contaminants encyclopedia fuel oil, general entry, National Park Service; Water Resources divisions, water operations branche, Colorado

NEN-EN 12766-1 (2000) Aardolieproducten en gebruikte oliën – Bepaling van PCBs en verwante producten – Deel 1: Scheiding en bepaling van gaschromatografie (GC) met gebruik van een elektronen-invangdetector (ECD) (mrt. 2000)

NEN-EN 12766-2 (2000) Aardolieproducten en gebruikte oliën – Bepaling van PCBs en verwante producten – Deel 2: Berekening van het gehalte van polychloorbifenylen (PCBs) (mrt. 2000)

Norway and Intertanko (2010) Prevention of air pollution from ships, observations and comments relating to the revised fuel specification ISO 8217:2010, IMO, Marine Environmental Protection Committee, 61st session

OVAM (2007) Karakterisering van minerale olie

Peinder P. (2009) Characterization and Classification of Crude Oils Using a Combination of Spectroscopy and Chemometrics, Proefschrift, Utrecht

Popvicheva, O. et al. (2009) Ship particulate pollutants: Characterization in terms of environmental implication, J. Environ. Monit., 2009, 11, 2077-2086

RIVM (2010) Karakterisering scheepsbrandstoffen op ongewenste bijmenging, Offerte met kenmerk, 20100225 IMG mhb, 31 augustus

RIVM (2002) Bepaling van polychloorbifenylen (PCB's) in minerale olie volgens NEN-EN-12766-1, Methode SOP LOC 28700

RIVM (2001) Screeningsmethode voor de bepaling van polychloorbifenylen (PCB's) in minerale oliën, Methode SOP LOC 25500

Stratiev, D. et al. (2008) A new correlation predicts viscosity of blends containing heavy residual oils, OIL GAS European Magazine 1/2008

Stratiev, D. et al. (2008) Investigation on residual fuel oil stability, OIL GAS European Magazine 4/2008

Stratiev, D. et al. (2008) Study predicts viscosity of gas oils, heavy blends, Oil & Gas Journal

(2008); Strategic Petroleum Reserve Crude Oil Assay Manual, Department of Energy, Washington, USA

Sutton, P.A. et al. (2003) GCxGC-TOF-MS of compounds in the toxic hydrocarbon unresolved complex mixture (UCM) of crude oils

Velde, E., M.H. Broekman et al. (2001) Ontwikkeling van een analysemethode voor fenol en cresolen in water middels SPE en on-column derivatisering, RIVM Rapport 771402026

Veldman, W., A. Ligthart (Inspectie Milieuhygiëne), C. Smit (DCMR), handhaving Afvalstoffen (1997) Toezichtsactie 'olievlek' : een beoordeling van de bunkeroliemarkt vanuit het perspectief van de handhaving, IMH, DCMR

VI (2011) Projectplan Keten Bunkerolie – onderdeel van afval nationaal, EVOA, MGS en IOD, VROM-Inspectie

VI-verslag (2010) Fuel Management Course, Verslaglegging van deelname aan cursus te Hamburg

VITO (2008) Effecten van bodemsanering voorspellen is niet langer toekomstmuziek  
*toepassing van GCxGCxPID bij de oliekaracterisering van met aardolie verontreinigde bodem,*  
Nieuwsbrief

VROM ( 1997) Chemisch Afval bij stookolie/VROM: oliemaatschappijen leveren vervuild product aan zeeschepen

Werkgroep (1998) Eindrapportage Werkgroep scheepsbrandstoffen, Ministeries VROM, V&W en EZ en havenbedrijven Amsterdam en Rotterdam

Wilde, H.P.J. de, P. Kroon, M. Mozaffarian, T. Sterker (2007) Quick Scan economische gevolgen van een verbod op residuale brandstof in de zeevaart, ECN, Petten

## Bijlage: afkortingen en begrippen

### Afkortingenlijst

AAS	Atomaire Absorptie Spectrometer
Al	Aluminium
AN	Acid Number (zuurgetal)
API	American Petroleum Institute
As	Arseen
ASTM	American Society for Testing Materials
BSI	Inspectorate te Rotterdam, analyselaboratorium voor olie analyses
Ca	Calcium
CCAI	Calculated Carbon Aromaticity Index
Cr	chrom
C-residu	Koolstof residu
DCMR	Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond
DNV	De Norske Veritas, DNV te Barendrecht heeft een analyselaboratorium voor olieanalyses
ECA	Emission Control Area
EOX	extraheerbaar organohalogeene verbindingen
EPA-PAK	16 PAK-componenten vastgesteld door Environmental Protection Agency-PAK
FIA / CFA	Flow Injection Analysis / Continuous Flow Analysis
FT-IR	Fourier Transformatie InfraRood spectrometer
GC-ECD	Gaschromatografie voorzien van een Electron Capture Detector (electronen invang detector)
GC-FID	Gaschromatografie voorzien van Flame Ionisation (vlamionisatie) Detectie
GC-GC-MS	Tweedimensionale GC-MS
GC-MS	gaschromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie
GC-MS-TOF	GC-MS voorzien van een Time Of Flight-MS is
H <sub>2</sub> S	Waterstofsulfide
HCL	Waterstofchloride (zoutzuur)
HFO	Heavy Fuel Oil
HPLC-FLU-UV	High Pressure Liquid Chromatography (vloeistofchromatografie) voorzien van een FLUorescentie - en UltraViolet/zichtbaar-licht detectie
ICP-AES	Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
IFO	Intermediate Fuel Oil

IIS	Institute for Interlaboratory Studies
IMO	International Maritime Organization
IP	Institute of Petroleum (tegenwoordig Energy Institute EI gevestigd in UK)
ISO	International Organization for Standardization
IVW	Inspectie Verkeer en Waterstaat
MDO	Marine Diesel Oil
Na	Natrium
NEN	Nederlandse Norm
NEN-EN	Nederlands Europese Norm
NFI	Nederlands Forensisch Instituut
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (kernspinresonantie) spectrometrie
P	fosfor
PAK	Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen
Pb	lood
PCB	polychloorbifenylen
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
S	Zwavel
SAN	Strong Acid Number
SFC	Supercritical Fluid Chromatography
SGS	Société Générale de Surveillance; SGS Nederland BV te Spijkenisse
Si	Silicium
Sn	Tin
TNO	Nederlandse organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
Tri	trichlooretheen
TSA	Total Sediment Accelerated
TSP/TSE	Total Sediment Potential/Existent
ULO	Used Lubricating Oil
UvA	Universiteit van Amsterdam
V	Vanadium
VI	VROM inspectie
VOS/VOC	Vluchtige Organische Stoffen/Componenten
VROM	Ministerie van Volksgezondheid, Ruimtelijke Ordening en Milieu
VROM-PAK	10 geselecteerde PAK-componenten vastgesteld door VROM
VU	Vrije Universiteit Amsterdam
XRF	Röntgen (X-Ray) Fluorescentie spectrometrie
Zn	Zink

## Begrippen

*Aantoonbaarheidsgrens:* Laagste concentratie van een component in het monster waarvan de meetwaarde nog met een bepaalde onzekerheid kwalitatief kan worden vastgesteld.

*Analysetijd:* De tijd die nodig is om de concentratie van een component in het monster vast te stellen. Hieronder vallen de onderdelen: monstervoorbehandeling, monsteropwerking, meting, data-analyse, data-interpretatie en rapportage.

*Bepaalbaarheidsgrens:* Laagste concentratie van een component in het monster waarvan de meetwaarde nog met een bepaalde onzekerheid kwantitatief kan worden vastgesteld. De bepaalbaarheidsgrens ligt per definitie altijd hoger dan de aantoonbaarheidsgrens en nooit omgekeerd.

*Controlemonster:* Homogeen materiaal dat qua samenstelling en vorm geaccepteerd wordt als zijnde representatief voor monsters en dat is bedoeld voor de controle op een of meer prestatiekenmerken van de meetmethode.

*Juistheid:* Betreft het verschil tussen de meetverwachting en de ware waarde.

*Herhaalbaarheid (intralaboratoriumspreiding):* Is een maat voor de spreiding tussen meetwaarden verkregen met dezelfde methode op identiek materiaal onder dezelfde omstandigheden.

*Kalibratiefunctie:* Mathematisch verband tussen het (meet)signaal en de (meet)grootte. In de praktijk wordt het verband meestal benaderd met behulp van een regressiefunctie. De kalibratie omvat in principe de gehele meetmethode.

*Kwaliteitsborging:* Betreft de 1e, 2e en 3e lijnscontrole voor borging van de kwaliteit van een verrichting.

*1e lijnscontrole:* De controle wordt door de uitvoerende (analist) zelf verricht.

*2e lijnscontrole:* De controle wordt (kwaliteitsfunctionaris) binnen de organisatie van de instelling en onafhankelijk van de analist uitgevoerd.



*3e lijnscontrole:* De controle wordt uitgevoerd door middel van een onafhankelijke externe controle, ringonderzoeken en gecertificeerde materialen.

*Lineariteit:* Verband tussen de meetgrootte en het meetsignaal dat wordt gekarakteriseerd door een rechte.

*Meetbereik:* Gebied van de meetgrootte waarbinnen de prestatiekenmerken aan de gedefinieerde eisen voldoen. Het meetbereik betreft alle onderdelen van de meetmethode.

*(Meet)grootte:* Kenmerk van een verschijnsel of van een object dat geschikt is om kwalitatief te worden onderscheiden en kwantitatief te worden vastgesteld.

*Meetmethode:* Een weldoordachte handelwijze ter bepaling van de concentratie van een stof of stofgroep in een monstermatrix. Een meetmethode is veelal op te delen in modules, te weten: monsternamen, monstervoorbehandeling, monsteropwerking, meting en data-analyse. Een meetmethode kan dus ook een directe meting in het veld zijn zonder een afzonderlijke monsternamen, monstervoorbehandeling en monsteropwerking.

*Meetonzekerheid:* Halve lengte van een interval waarbinnen de ware waarde wordt verwacht.

*Meetsignaal:* Grootte die de meetgrootte vertegenwoordigt en die daarmee in functioneel verband staat. Een synoniem voor meetsignaal is respons.

*Meetstrategie:* Het is eerder regel dan uitzondering dat een combinatie van meetmethoden noodzakelijk blijkt om een onderzoeksvraag optimaal te kunnen beantwoorden. Hiervoor is enerzijds kennis en ervaring vereist om de onderzoeksvraag goed te ontleden en te begrijpen en anderzijds is het van belang dat er kennis bestaat over de mogelijkheden en beperkingen van de beschikbare meetmethoden. Anders gezegd: door een goede analyse van de onderzoeksvraag en een afgewogen keuze van gevalideerde meetmethoden kan de juiste meetstrategie worden gedefinieerd.

Het ontleden en vertalen van de onderzoeksvragen in concrete analysevragen is een zeer belangrijk onderdeel in het werkproces. De opdrachtgever moet de mogelijkheden en beperkingen weten bij de formulering van de meetstrategie.

*Meetverwachting:* Dit is de waarde tot welke de gemiddelde meetwaarde nadert bij een toenemend aantal meetwaarden.

*Meetwaarde:* Een door meting verkregen waarde. De meetwaarde kan zijn gedefinieerd als i) het gemiddelde van een meervoudige analyse of ii) als het resultaat van een meting gevolgd door een of meer bewerkingen zoals correctie voor een 'procedureblanco'.

*Nauwkeurigheid:* Is de mate waarin met een bepaalde meetmethode de ware waarde benadert. Nauwkeurigheid is de combinatie van de prestatiekenmerken 'juistheid' en 'precisie'.

*Ontwikkeling van nieuwe meetmethoden:* Dit is relevant als i) de onderzoeksvraag zich op nieuwe toxisch relevante stoffen of stofgroepen richt, ii) nieuwe milieukundige of gezondheidskundige grenswaarden worden vastgesteld, of iii) als nieuwe bruikbare analysetechnieken zich aandienen.

*Precisie:* Is de mate van overeenstemming tussen meetresultaten bij herhaalde metingen onder voorgeschreven condities. Precisie is een koepelbegrip voor herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid.

*Reproduceerbaarheid (interlaboratoriumspreiding):* Is een maat voor de spreiding tussen meetwaarden verkregen met dezelfde methode op identiek materiaal onder verschillende omstandigheden.

*Selectiviteit:* Betreft de afhankelijkheid van de meetwaarde van andere grootheden dan de meetgrootte

*Systematische afwijking:* tussen meetverwachting en ware waarde. Dit heeft betrekking op de juistheid van een meetmethode.

*Terugvinding (recovery):* Fractie van de meetcomponent die bij analyse wordt teruggevonden, na toevoeging onder gedefinieerde omstandigheden van een bekende hoeveelheid meetcomponent aan het monster of het quotiënt van de meetwaarde voor een monster en de conventioneel ware waarde (gecertificeerd referentiemateriaal).

*Toevallige afwijking:* Dit is het verschil tussen de meetwaarde en de meetverwachting. Dit heeft betrekking op de precisie van een meetmethode.

*Validatie van meetmethoden:* Dit is het vaststellen van de prestatiekenmerken van een meetmethode. Het inzicht hierin maakt de keuze voor de inzet van meetmethoden

eenvoudiger met betrekking tot de onderzoeksvraag. Verder wordt duidelijk hoe de meetwaarden moeten worden geïnterpreteerd en hoe groot de onzekerheid rond meetwaarden is. Dit is vooral van belang bij het toetsen van meetwaarden aan milieukundige en gezondheidkundige grenswaarden.

*Verbetering van bestaande meetmethoden:* Verbetering is nodig, omdat de technieken die bij methoden van monsterneming, monsteropwerking of meting worden toegepast, aan aanpassingen of wijzigingen onderhevig zijn. Het is ook mogelijk, dat andere technieken of methoden binnen een bestaande meetmethode kunnen worden toegepast (principe van modulaire meetmethoden). Een voorbeeld hiervan is de keuze van een andere opwerking of extractiemethode van het analysemonster teneinde de prestatie van de meetmethode te verbeteren op één of meerdere kenmerken.

*Ware waarde:* Dit is de waarde van een exact gedefinieerde grootheid, die zou worden verkregen bij een perfecte meting.

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven  
[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)