

# **Onderzoek Ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen**

**(3<sup>e</sup> en laatste rapportage behorende bij opdracht DGM/SAS/2001056224 van VROM)**

**Sept. 2002 - Mei 2004**

**Institute for Interlaboratory Studies  
Spijkenisse, the Netherlands**

**Auteurs: M. Audier, R.G. Visser (iis),  
F.P.J. Lamé, R. Nieuwenhuis (TNO-NITG)**

**Rapportnr.: IIS04X01**

**Augustus 2004**

**INHOUDSOPGAVE**

0	Samenvatting .....	3
1	Inleiding.....	4
2	Doel van het onderzoek .....	6
3	Selectie van de te onderzoeken componenten .....	7
4	Uitvoering van het praktijkonderzoek .....	9
4.1	Werkwijze.....	9
4.2	Resultaten .....	9
5	Discussie.....	10
5.1	Betrouwbaarheid gegevens .....	10
5.2	Interpretatie gegevens .....	10
6	Conclusies .....	13

**Bijlagen:**

1. Overzicht van analyseresultaten
2. Overzicht van prestatiekenmerken van analysemethoden
3. Gebruikte afkortingen
4. Literatuur referenties

## 0 SAMENVATTING

Met het beschikbaar komen van een bepalingsmethode voor PAK's in scheepsbrandstoffen is een discussie gestart over de invulling van het verdere onderzoek gericht op het vaststellen van de gehalten aan PAK en zware metalen in scheepsbrandstoffen. Gebleken is dat inzicht noodzakelijk is met betrekking tot de gehalten zoals die normaal in brandstoffen kunnen voorkomen. Een component kan immers alleen als een indicator voor een ongewenste bijmenging functioneren indien bekend is welke gehalten normaal gesproken in de brandstof mogen worden verwacht. Daarnaast moet er dan ook nog een zekere logica zijn waarom een bepaalde component als indicator voor een bijmenging kan functioneren en de component moet ook meetbaar/bepaalbaar zijn in de brandstof. Uit twee lijsten (lijst van prioritaire stoffen en lijst van componenten die relevant worden geacht om ongewenste bijmenging te detecteren) resulteerde een groslijst van potentieel relevante componenten.

Na literatuuronderzoek, beschreven in rapport iis02X02 en discussies in de projectbegeleidingscommissie, is besloten om alleen de parameters SAN (Strong Acid Number), totaal chroom, tin en lood in een dertigtal verschillende batches stookolie te bepalen omdat er voor deze stoffen een reële verwachting bestaat dat ze als indicator kunnen dienen voor het aantonen van ongewenste bijmenging en bovendien in het laboratorium routinematig kunnen worden gemeten.

Tijdens de praktische uitvoering van de monsterneming waren er 29 verschillende monsters voorhanden na het bemonsteren van 15 verschillende batches scheepsbrandstof RMH35. Ter karakterisering van de monsters werd tevens de dichtheid, de viscositeit en het zwavelgehalte van de monsters bepaald.

Op basis van het uitgevoerde praktijkonderzoek wordt het volgende geconcludeerd:

1. In de 15 bemonsterde partijen scheepsbrandstof zijn de parameters SAN, totaal chroom, tin en lood niet aangetoond in een gehalte boven de betreffende bepalingsgrenzen.
2. Gegeven de aangetroffen gehalten (in alle gevallen kleiner dan de bepalingsgrens van de betreffende analysemethode) kan worden geconcludeerd dat het in meetbare hoeveelheden aantreffen van deze stoffen in potentie dient te leiden tot de conclusie dat er sprake is van ongewenste bijmengingen. Wel dient rekening te worden gehouden met een zekere marge ten gevolge van de meetonnauwkeurigheid van de totale bepalingsmethode (dus monsterneming, opwerking en analyse). Voorgesteld wordt om uit te gaan van een factor 3 maal de bepalingsgrens. Op basis hiervan kan worden geconcludeerd dat er sprake is van ongewenste bijmengingen indien de gehalten groter zijn dan:

SAN	0,15	mg KOH/g
Chroom	3	mg/kg
Tin	3	mg/kg
Lood	3	mg/kg

Voor sommige stoffen/parameters kunnen echter geen grenzen worden gegeven. TAN (Total Acid Number), komt van nature in sommige soorten ruwe olie voor (bijv. ruwe olie uit Venezuela) en voor kwik is geen betrouwbare monstername- en analysemethode beschikbaar.

## 1 INLEIDING

In de rapportage van toezichtactie "Olievlek" [1] wordt gesuggereerd dat er wellicht componenten in scheepsbrandstoffen worden bijgemengd die kunnen leiden tot verhoogde gehalten aan PAK's en zware metalen in die brandstoffen. Dit kan wellicht worden tegengaan door het Besluit organisch halogeen-gehalte brandstoffen (BOHB) uit te breiden met normen voor deze componenten. Dit plan is toegezegd aan de Tweede Kamer. Om dat mogelijk te maken dient er echter inzicht te bestaan in de normaal voorkomende gehalten van die componenten in brandstoffen. Dit inzicht ontbreekt vooralsnog voor tenminste een deel van die componenten. Daarom is de afgelopen jaren gewerkt aan een bepalingmethode voor PAK's in petroleumproducten [2].

Met het beschikbaar komen van die bepalingmethode is echter een discussie gestart over de invulling van het verdere onderzoek gericht op het vaststellen van de gehalten aan PAK en zware metalen in scheepsbrandstoffen. Gebleken is dat er feitelijk twee doelstellingen deels door elkaar heen liepen, namelijk:

1. Het identificeren van componenten die als indicator kunnen dienen voor het constateren van ongewenste bijmengingen;
2. Het vaststellen van in de praktijk voorkomende gehalten aan prioritaire stoffen in brandstoffen, zonder dat daarbij sprake is van ongewenste bijmengingen.

De opzet van het onderzoek is vervolgens gewijzigd om deze in lijn te brengen met de beide doelstellingen. Dit is mogelijk omdat voor beide doelstellingen inzicht noodzakelijk is met betrekking tot de gehalten zoals die normaal in brandstoffen kunnen voorkomen. Een component kan immers alleen als een indicator voor een ongewenste bijmenging functioneren indien bekend is welke gehalten normaal gesproken in de brandstof mogen worden verwacht.

In de eerste stap van het onderzoek, beschreven in het rapport iis02X02 [3], is door literatuuronderzoek getracht vast te stellen wat de gehalten aan relevante componenten in brandstoffen zijn. Er is echter geconcludeerd dat in openbare bronnen slechts een beperkt aantal literatuurreferenties beschikbaar is. Van deze referenties is bovendien niet te herleiden in welke mate ze representatief zijn voor de gehalten die in zijn algemeenheid in brandstoffen mogen worden verwacht. Daarmee vormen de literatuurgegevens onvoldoende basis voor het afleiden van de natuurlijke achtergrondconcentraties in brandstoffen.

In een tweede stap van het onderzoek (de monsterneming en de analyse), beschreven in het onderhavige rapport, wordt door praktijkonderzoek vastgesteld wat de gehalten aan een klein aantal relevante componenten in brandstoffen zijn. Het betreft daarbij de beschikbare reguliere scheepsbrandstoffen die gedurende de periode december 2003 – mei 2004 op de Nederlandse markt verkrijgbaar waren.

Het Institute for Interlaboratory Studies (iis) heeft, in samenwerking met TNO-NITG afdeling Geo-Milieu, dit onderzoek uitgevoerd op verzoek van het ministerie van VROM.

Een begeleidingscommissie, bestaande uit de volgende leden, werd gevormd om sturing te geven aan het onderzoek:

Ing.	A.J.F.	Kapteijns	Min. van VROM afd. DGM/SAS/Stoffen en Normstelling (IPC 645)
Drs.Ing.	A.J.	Ligthart	Min. van VROM afd. DGM/IMH/Hoofdinspectie (IPC 680)
Mr.ing.	A.P.	Burgel	Min. van Verkeer en Waterstaat, afd. DGG, directie Transportveiligheid
Drs.	C.J.	Verlaan	Belastingdienst/douanelaboratorium
Dhr.	H.L.	Baarbé	Min. van VROM afd. DGM/KVI/Energie en Voertuigtechniek (IPC 650)
Dhr. Ir.	F.J.	Otte	Min. van Economische Zaken
Dhr.	M.L.	Daane	VNPI
Dhr.	H.	Mulder	VNPI (Exxon)
Dhr.	D.	Boot	VNPI
Dhr.	R.	Nieuwenhuis	Ned. Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen TNO
Dhr.	F.P.J.	Lamé	Ned. Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen TNO
Drs.	A.J.W.M.	de Kort	Min. van VROM afd. DGM/SAS/Gevaarlijke afvalstoffen (IPC 645)
Dhr.	C.H.M.	Luttikhuizen	Min. van VROM afd. DGM/SAS/Gevaarlijke afvalstoffen (IPC 645)
Mevr. Drs.	C.G.M.	Caerteling	Min. van VROM afd. DGM/SAS/Gevaarlijke afvalstoffen (IPC 645)

## 2 DOEL VAN HET ONDERZOEK

Het initiële doel van het onderzoek was een betrouwbaar beeld te verkrijgen van achtergrondgehalten van PAK's en zware metalen in brandstoffen. Met 'achtergrondgehalten' worden in dit verband de gehalten bedoeld die normaal gesproken in de brandstof mogen worden verwacht.

Bij de tussentijdse evaluatie van het project is de begeleidingscommissie tot de conclusie gekomen dat de achtergrondgehalten van zware metalen waarschijnlijk al in de literatuur bekend zijn. Naast PAK's en zware metalen zijn vervolgens andere indicatoren geïdentificeerd die zouden kunnen dienen voor het constateren van ongewenste bijmengingen. Bij het uitvoeren van de literatuurstudie is gebleken dat er twee invalshoeken van belang zijn bij het beoordelen of er sprake is van een ongewenste bijmenging.

- De 1<sup>e</sup> benadering heeft betrekking op situaties waarbij door bijmenging afbreuk wordt gedaan aan de kwaliteit van de brandstof en/of het verbrandingsproces. De benadering is daarbij gebaseerd op het voorkomen van directe schade aan scheepsmachines en indirecte schade aan mens of milieu.
- De 2<sup>e</sup> benadering betreft het bijmengen van stoffen waarvan het gebruik op grond van het prioritaire stoffenbeleid ook in brandstoffen niet langer is toegestaan. Deze benadering is derhalve direct gekoppeld aan het voorkomen van schade aan mens of milieu.

Voor enkele stoffen geldt dat zij zowel via de 1<sup>e</sup> als via de 2<sup>e</sup> benadering niet in brandstoffen thuis horen.

Zoals door VROM aangegeven is de tweede doelstelling er niet op gericht om het prioritaire stoffen beleid met betrekking tot brandstoffen aan te scherpen. Primair gaat het bij dit onderzoek om het vergaren van kennis.

### 3 ONDERZOEKSOPZET

#### 3.1 Selectie van de te onderzoeken componenten

Zoals reeds aangegeven in de inleiding en de doelstelling is de selectie van de te onderzoeken componenten uitgevoerd door het projectteam in nauwe samenspraak met de begeleidingscommissie. De eerste selectie is beschreven in het rapport van de literatuurstudie [3].

Deze eerste selectie van de te onderzoeken componenten bestond uit van de volgende 14 parameters: cadmium, arseen, EOX (+ alle gechlореerde componenten), SAN, TAN, fosfor (+ fosfaat), PAK's, PCB's, fenol, kwik, totaal chroom, zink, tin en lood.

Voor de uitvoering van het laboratoriumonderzoek was om financiële en inhoudelijke redenen een verdergaande selectie van brandstoftype en te analyseren parameters nodig. Qua brandstoftype is de ervoor gekozen om het onderzoek te richten op het meest voorkomende type scheepsbrandstof, type RMH35, vanwege het feit dat het risico van bijmenging van afvalstoffen het grootst is voor dit type residuale brandstoffen. Hiermee sluit het onderzoek weer aan bij de oorspronkelijke onderzoeksdoelstelling. Ten aanzien van de te onderzoeken parameters zijn als uitgangspunten gehanteerd dat ten eerste gebruik gemaakt moet kunnen worden van routinematig voorhanden testmethoden (hetgeen tot relatief hoge bepalingsgrenzen leidt) en dat ten tweede de uitvoering van de testmethoden betaalbaar dient te zijn: Er wordt niet langer gestreefd naar het verkrijgen van de werkelijke achtergrondgehalten in brandstoffen, maar er wordt gekeken of er stoffen zijn waarvan de gehalten soms boven de bepalingsgrenzen van de betaalbare routinemethode uitkomen. Hierdoor wordt het aantal te bemonsteren brandstoffen en het aantal te meten parameters aanzienlijk verkleind. Als kan worden beredeneerd dat een parameter in een bepaalde brandstofsoort nooit boven de bepalingsgrens van de routinematige bepalingsmethode uit kan komen zonder dat er sprake is van een ongewenste bijmenging, dan zal deze niet in het project worden gemeten. Een uitzondering op de beredeneerde benadering dat een stof niet in gehalten boven de bepalingsgrens kan voorkomen wordt gevormd door stoffen waarvoor geen geschikte analysemethode voorhanden is, zoals bijvoorbeeld kwik. De consequentie van de afwezigheid van een geschikte routinematige analysemethode is dat deze stoffen niet in het kader van reguliere handhaving kunnen worden meegenomen. Om diezelfde reden zijn deze stoffen daarom niet in het onderzoek meegenomen. Door het op basis van voorgaande twee benaderingen schrappen van stoffen is de keuze gemotiveerd om de parameters lood, tin, chroom, SAN, viscositeit, zwavel en dichtheid te meten in (residuale) scheepsbrandstof. In deze benadering is voorts rekening gehouden met het gegeven dat een aantal stoffen zich ten gevolge van het productieproces zullen concentreren in de residuale destillatiefractie die als scheepsbrandstof wordt toegepast. Met deze benadering heeft het onderzoek zich gericht op de scheepsbrandstof gecategoriseerd als RMH35 [4].

### **3.2 Aantal te onderzoeken batches**

Het onderzoek richt zich op het vaststellen van de achtergrondconcentraties van een aantal parameters in scheepsbrandstoffen. Voor het vaststellen van de achtergrondconcentratie wordt gestreefd naar het – met een bepaalde betrouwbaarheid – vaststellen van kenmerken van de staart van de verdeling. In overleg met de begeleidingscommissie is als doelstelling voor het onderzoek geformuleerd dat de 90-percentielwaarde met een betrouwbaarheid van 95% dient te worden vastgesteld. Voor de afleiding van het aantal te nemen monsters is als uitgangspunt genomen dat de 90-percentielwaarde parameter vrij moet worden bepaald. Dit heeft geresulteerd in de eis van minimaal 30 onafhankelijke waarnemingen.



## 4 UITVOERING VAN HET PRAKTIJKONDERZOEK

### 4.1 Werkwijze

Bij de voorbereidingen van het project werd ervan uitgegaan dat er running samples moesten worden genomen conform ASTM D 4057 [6]. De reden hiervoor is dat de metalen zeer ongelijk kunnen zijn verdeeld over een opslagtank. Het nemen van een running sample is dan de beste methode om te komen tot een representatief beeld van de batch in een tank.

Alleen als het nemen van een running sample niet mogelijk is zouden top-, midden- en bodemmonsters worden genomen, maar deze monsters worden dan afzonderlijk geanalyseerd en niet vooraf gemengd. Er is namelijk geen sprake van een lineaire gradiënt in een opslagtank met RMH35. Monsterneming vond plaats conform de gestandaardiseerde procedures uit API [5] en ASTM D 4057 [6].

Voor de bepaling van de dichtheid, de viscositeit, SAN en het zwavelgehalte werden gestandaardiseerde methoden gebruikt, respectievelijk ASTM D4052, ASTM D445, IP 182 en ASTM 2622. Voor de bepaling van de metaalgehalten kon geen gestandaardiseerde methode worden gebruikt omdat er geen gestandaardiseerde methode bestaat voor de matrix stookolie en omdat de bepaalbaarheidsgrens van ASTM D5185 (voor gebruikte smeerolie) voor lood en tin voor VROM onacceptabel hoog (10 mg/kg) is. Daarom werd voor de bepaling van de metalen gebruik gemaakt van een SGS-methode met een bepalingsgrens van 1 mg/kg.

Zowel de monsterneming als de analyses werden door SGS Nederland BV te Spijkenisse uitgevoerd.

### 4.2 Resultaten

Er werden bij 4 verschillende oliemaatschappijen op 10 verschillende dagen 15 verschillende batches stookolie RMH35 bemonsterd (zie bijlage 1). Hiermee werd een representatief beeld verkregen van de stookolie RMH35 zoals die op de markt werd gebracht gedurende de periode december 2003 tot april 2004.

Slechts 7 keer was het mogelijk een running sample te nemen. De overige 8 keer was dit niet mogelijk en werden top-, midden- (6 keer in plaats van 8) en bodemmonsters genomen. Het totaal aantal genomen monsters bedraagt daarom 29 (7 running; 8 top; 6 midden en 8 bodem).

De 29 verkregen monsters werden in één serie door het laboratorium geanalyseerd. De metalen worden gemeten met behulp van ICP-AES techniek. Aan alle meetoplossingen werd 1 mg/l Scandium als interne standaard toegevoegd. Hiermee werd gecorrigeerd voor eventueel aanwezige matrixeffecten zoals verschil in zout concentraties tussen monsteroplossingen en standaarden. Alle gemeten waarden zijn gegeven in bijlage 1.

## 5 DISCUSSIE

### 5.1 Betrouwbaarheid gegevens

De betrouwbaarheid van de getallen die in het onderzoek zijn gevonden is hoog. De monsterneming werd conform gestandaardiseerde procedures [5, 6] uitgevoerd en de analyses werden door een deskundig, ervaren en van een kwaliteitssysteem voorzien laboratorium in een serie uitgevoerd. Tijdens de eerstelijns kwaliteitsborging van de analyses werden geen afwijkende zaken geconstateerd zodat mag worden aangenomen dat de analyses goed verlopen zijn en de resultaten betrouwbaar zijn.

### 5.2 Interpretatie gegevens

Het onderzoek is gericht geweest op het bepalen van achtergrondgehalten van een aantal als relevant aangemerkte componenten in residuale brandstoffen.

Met een statistische analyse van het opgebouwde gegevensbestand moet worden beoordeeld in hoeverre een zinvolle uitspraak kan worden gedaan over de natuurlijke spreiding in gehalten van een aantal componenten in brandstoffen.

Uit de onderzoeksresultaten blijkt dan alleen 'kleiner dan'-waarden zijn aangetroffen; dus gehalten onder de bepalingsgrens van de toegepaste analysemethode. Een statistische analyse ten behoeve van het vaststellen van de achtergrondgehalten heeft derhalve geen zin. Het is wel mogelijk om op basis van de 15 onafhankelijke batches die zijn onderzocht een uitspraak te doen over de betrouwbaarheid waarmee is aangetoond dat de achtergrondgehalten kleiner zijn dan de betreffende bepalingsgrenzen. Op basis van de binomiale verdeling (een waarde ligt onder of boven de bepalingsgrens) gelden voor alle onderzochte parameters de volgende uitspraken:

- met 90% betrouwbaarheid is aangetoond dat het percentage overschrijdingen van de bepalingsgrens kleiner is dan 14%
- met 95% betrouwbaarheid is aangetoond dat het percentage overschrijdingen van de bepalingsgrens kleiner is dan 18%
- met 97,5% betrouwbaarheid is aangetoond dat het percentage overschrijdingen van de bepalingsgrens kleiner is dan 22%
- met 99% betrouwbaarheid is aangetoond dat het percentage overschrijdingen van de bepalingsgrens kleiner is dan 26%

In eerdere onderzoeksfasen is een groot aantal variatiebronnen geïdentificeerd, zoals de herkomst van de ruwe olie, de producent en seizoensinvloeden. De verwachting is dat met het uitgevoerde onderzoek (combinatie van variatie in herkomst en producent) het grootste, weliswaar niet kwantificeerbare deel van de totale variatie is afgedekt. Dit betekent dat het resultaat van dit onderzoek als representatief mag worden beschouwd voor de kwaliteit van de scheepsbrandstof RMH35 die door de Nederlandse producenten in Nederland wordt verhandeld. Gegeven de aangetroffen gehalten (in alle gevallen kleiner

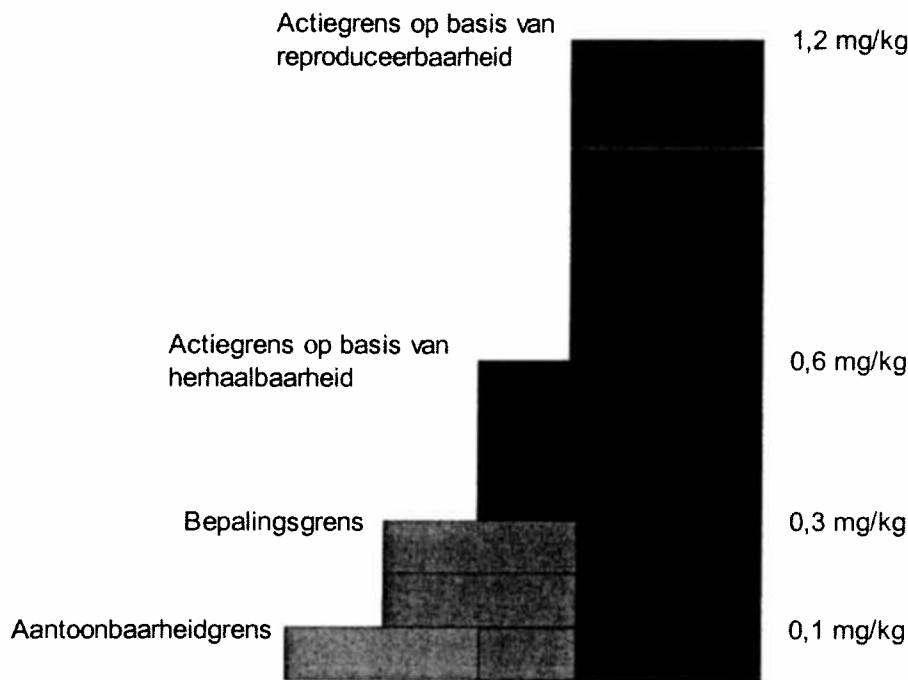
dan de bepalingsgrens van de betreffende analysemethode) kan worden geconcludeerd dat het in meetbare hoeveelheden aantreffen van deze stoffen in potentie dient te leiden tot de conclusie dat er sprake is van ongewenste bijmengingen.

Wel dient rekening te worden gehouden met een zekere marge ten gevolge van de meeton nauwkeurigheid van de totale bepalingsmethode (dus monsterneming, opwerking en analyse).

Om deze marge te kunnen afleiden zijn drie begrippen van belang:

- Aantoonbaarheidsgrens: de aanwezigheid van een stof kan wel worden aangetoond, maar kan nog niet worden gekwantificeerd
- Bepalingsgrens: de hoeveelheid kan worden gekwantificeerd
- 'Actiegrens': de waarde waarboven met grote zekerheid sprake is van een ongewenste bijmenging

De onderlinge relatie tussen deze begrippen is weergegeven in figuur 1.



**Figuur 1** Onderlinge relatie tussen de aantoonbaarheidsgrens, bepalingsgrens en de daarvan afgeleide 'actiegrens'. De weergegeven gehalten zijn als voorbeeld bedoeld.

Kwantitatieve uitspraken zijn pas mogelijk vanaf de bepalingsgrens. Voor de bepalingsgrens geldt doorgaans dat deze een factor 3 boven de aantoonbaarheidsgrens ligt. Bij het definiëren van een 'actiegrens', waarboven wordt vastgesteld dat er naar alle waarschijnlijkheid sprake is van een ongewenste bijmenging, moet echter wel rekening worden gehouden met de meeton nauwkeurigheid. Voor de meeton nauwkeurigheid zijn twee begrippen van belang, namelijk de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid. De herhaalbaarheid heeft alleen betrekking op de gegevens binnen een laboratorium. Zou alleen rekening hoeven te worden gehouden met de herhaalbaarheid dan kan worden volstaan met een factor 2 boven de bepalingsgrens. Omdat een geconstateerde overschrijding van de 'actiegrens' echter ook bij contra-expertise zou moeten worden geconstateerd, dient in de praktijk

rekening te worden gehouden met de reproduceerbaarheid. Hiervoor is een factor 3 ten opzichte van de bepalingsgrens redelijk.

Op basis van het voorgaande wordt daarom voorgesteld om voor het definiëren van een 'actiegrens' uit te gaan van een factor 3 maal de bepalingsgrens.

Op basis hiervan kan worden geconcludeerd dat er sprake is van ongewenste bijmengingen indien de gehalten groter zijn dan:

SAN	0,15	mg KOH/g
Chroom	3	mg/kg
Tin	3	mg/kg
Lood	3	mg/kg

### 5.3 Overige stoffen

Naar analogie met voorgaande schatting van gehalten waarbij sprake is van ongewenste bijmengingen kunnen voor de eerder in het project afgevallen stoffen de volgende 'actiegrenzen' op basis van de bestaande bepalingsgrenzen van de routine analysemethoden worden gehanteerd:

EOX	6 mg/kg
Fosfor	30 mg/kg
Arseen	15 mg/kg
Cadmium	7.5 mg/kg
Zink	180 mg/kg

Voor sommige stoffen/parameters werden geen actiegrenzen gegeven:

PAK	PAK komt van nature in alle soorten ruwe olie voor in wisselende gehalten;
TAN	TAN komt van nature in sommige soorten ruwe olie voor;
Kwik	Voor kwik is geen betrouwbare monstername- en analysemethode beschikbaar;
Fenol	Voor fenol is geen gestandaardiseerde analysemethode beschikbaar;
PCB's	Omdat deze reeds voldoende gevoelig met de EOX bepaling worden meegenomen werden geen aparte actiegrenzen voor PCB's bepaald.

## 6 CONCLUSIES

Op basis van het voorliggend onderzoek kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

1. De betrouwbaarheid van de getallen die in het onderzoek zijn gevonden is hoog.
2. In de 15 bemonsterde partijen stookolie was geen sprake van gehalten SAN, totaal chroom, tin en lood boven de bepalingsgrenzen van de toegepaste analysemethoden. Hiermee is voor alle onderzochte parameters met een betrouwbaarheid van 95% aangetoond dat de werkelijke percentage overschrijdingen van de bepalingsgrenzen kleiner is dan 18%.
3. Gegeven de aangetroffen gehalten (in alle gevallen kleiner dan de bepalingsgrens van de betreffende analysemethode) kan worden geconcludeerd dat het in meetbare hoeveelheden aantreffen van deze stoffen in potentie dient te leiden tot de conclusie dat er sprake is van ongewenste bijmengingen. Wel dient rekening te worden gehouden met een zekere marge ten gevolge van de meeton nauwkeurigheid van de totale bepalingmethode (dus monsterneming opwerking en analyse). Voorgesteld wordt om uit te gaan van een factor 3 maal de bepalingsgrens. Op basis hiervan kan worden geconcludeerd dat er sprake is van ongewenste bijmengingen indien de gehalten groter zijn dan:

SAN	0,15	mg KOH/g
Chroom	3	mg/kg
Tin	3	mg/kg
Lood	3	mg/kg

**Bijlage 1**Overzicht van analyseresultaten

	Running sample	T/M/B/R	datum d-m-j	Density @15 C Kg/L	Zwavel %M/M	Viscositeit mm <sup>2</sup> /s	SAN mg KOH/g	Lood mg/kg	Tin mg/kg	Chroom mg/kg
1	Nee	Top	26-11-03	0.9887	3.18	270.1	0.00	<1	<1	<1
2	Nee	Midden	26-11-03	0.9887	3.20	269.3	0.00	<1	<1	<1
3	Nee	Bodem	26-11-03	0.9887	3.19	270.2	0.00	<1	<1	<1
4	Nee	Top	10-01-04	0.9756	3.83	394.2	0.00	<1	<1	<1
5	Nee	Bodem	10-01-04	0.9742	3.74	395.9	0.00	<1	<1	<1
6	Nee	Top	10-01-04	0.9742	3.68	388.9	0.00	<1	<1	<1
7	Nee	Midden	10-01-04	0.9741	3.67	396.7	0.00	<1	<1	<1
8	Nee	Bodem	10-01-04	0.9742	3.66	398.0	0.00	<1	<1	<1
9	Ja	Running	16-01-04	0.9710	3.60	381.5	0.00	<1	<1	<1
10	Nee	Top	02-02-04	0.9861	3.99	386.6	0.00	<1	<1	<1
11	Nee	Midden	02-02-04	0.9862	4.00	387.2	0.00	<1	<1	<1
12	Nee	Bodem	02-02-04	0.9861	4.07	383.3	0.00	<1	<1	<1
13	Ja	Running	09-02-04	0.9889	2.14	383.6	0.00	<1	<1	<1
14	Ja	Running	12-02-04	0.9884	1.89	380.6	0.00	<1	<1	<1
15	Ja	Running	10-02-04	0.9896	2.11	384.2	0.00	<1	<1	<1
16	Ja	Running	09-02-04	0.9891	2.16	380.0	0.00	<1	<1	<1
17	Ja	Running	12-02-04	0.9875	1.93	381.3	0.00	<1	<1	<1
18	Nee	Top	30-03-04	0.9796	2.08	377.0	0.00	<1	<1	<1
19	Nee	Bodem	30-03-04	0.9795	2.08	375.2	0.00	<1	<1	<1
20	Nee	Top	29-12-03	0.9896	2.84	358.0	0.00	<1	<1	<1
21	Nee	Midden	29-12-03	0.9896	2.85	358.2	0.00	<1	<1	<1
22	Nee	Bodem	29-12-03	0.9897	2.85	357.2	0.00	<1	<1	<1
23	Nee	Top	29-12-03	0.9892	2.94	344.2	0.00	<1	<1	<1
24	Nee	Midden	29-12-03	0.9892	2.94	344.4	0.00	<1	<1	<1
25	Nee	Bodem	29-12-03	0.9891	2.93	344.3	0.00	<1	<1	<1
26	Nee	Top	16-04-04	0.9890	2.97	346.7	0.00	<1	<1	<1
27	Nee	Midden	16-04-04	0.9890	2.97	345.8	0.00	<1	<1	<1
28	Nee	Bodem	16-04-04	0.9890	2.99	347.2	0.00	<1	<1	<1
29	Ja	Running	16-04-04	0.9892	3.16	296.5	0.00	<1	<1	<1

**Bijlage 2**Overzicht van prestatiekenmerken van analysemethoden

<b>Parameter</b>	<b>Methode</b>	<b>Matrix</b>	<b>Bep. grens</b>	<b>Herhaalb. *</b>	<b>Reprod. *</b>
SAN	IP182	Petroleum producten	0.05 mgKOH/g	Onbekend **	Onbekend **
Chroom	ASTM D5185 <sup>∇</sup>	Gebruikte smeerolie	1 mg/kg	1.0 mg/kg	3.3 mg/kg
Lood	ASTM D5185 <sup>∇</sup>	Gebruikte smeerolie	10 mg/kg	3.3 mg/kg	6.9 mg/kg
Tin	ASTM D5185 <sup>∇</sup>	Gebruikte smeerolie	10 mg/kg	3.5 mg/kg	8.8 mg/kg
Chroom	SGS SPI004	Petroleum producten	1 mg/kg	2 mg/kg	6 mg/kg
Lood	SGS SPI004	Petroleum producten	1 mg/kg	2 mg/kg	6 mg/kg
Tin	SGS SPI004	Petroleum producten	1 mg/kg	2 mg/kg	6 mg/kg

∇ alleen ter referentie gegeven

\* bepaald bij een gehalte van 10 mg/kg

\*\* daar een positieve SAN in de praktijk vrijwel nooit voorkomt, werden deze prestatiekenmerken niet bepaald

**Bijlage 3**Afkortingen:

EOX	Extraheerbare Organische Halogenen
IIS	Institute for Interlaboratory Studies
PAK	Poly Aromatische Koolwaterstoffen
PCB	Poly Chlorinated Biphenyls
SAN	Strong Acid Number
SGS	Societe General de Surveillance
TAN	Total Acid Number
TNO-MEP	Nederlandse Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek – Instituut voor Milieu, Energie en Procesinnovaties
TNO-NITG	Nederlandse Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek - Nederlands Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen
VNPI	Vereniging Nederlandse Petroleum Industrie
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu
IP	Institute of Petroleum



## **Bijlage 4**

### Literatuurverwijzingen

- 1 Rapport Toezichtsactie Olievlek, DCMR/VROM, doc. 1997/333
- 2 NEN 7426:2001, Aardolieproducten - Bepaling van het gehalte aan PAK – Directe UV-VIS methode
- 3 Literatuurstudie metalen en PAK in Petroleum Producten iis02X02, mei 2002
- 4 ISO 8217:1996 – Specification for Petroleum fuels for marine oil engines and boilers
- 5 API CHPT 8 , MPMS , section 1 , Sampling of Petroleum and Petroleum Products.
- 6 ASTM D 4057-95(2000) - Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products
- 7 ISO 4259:1992 – Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test