



ZZS in aardolieproducten

Vereniging van Nederlandse Tankopslagbedrijven

9 maart 2023

Kenmerk R001-1282274MCP-V05-nnc-NL

Verantwoording

Titel	ZZS in aardolieproducten
Opdrachtgever	Vereniging van Nederlandse tankopslagbedrijven
Projectleider	Mark Schoonheim
Auteur(s)	Michiel Pessemier
Tweede lezer	Reinoud van der Auweraert
Projectnummer	1282274
Aantal pagina's	30
Datum	7 maart 2023
Handtekening	Ontbreekt in verband met digitale verwerking. Dit rapport is aantoonbaar vrijgegeven.

Colofon

TAUW bv
Rhijnspoor 209
Postbus 6
2900 AA Capelle aan den IJssel
T +31 10 28 86 10 0
E info.rotterdam@tauw.com

Inhoud

1	Inleiding	6
1.1	Achtergrond.....	6
1.2	Doel en afbakening	6
1.3	Gebruik voor emissieberekeningen.....	6
1.4	Butaan	6
1.5	Medewerking van tankopslagbedrijven en derden	7
2	Uitvoering van het onderzoek.....	8
2.1	Monstername	8
2.2	Bepaling van de dampspanning en ZZS in de vloeistof	8
2.2.1	Methode	8
2.2.2	Kwaliteit.....	8
2.3	Bepaling van ZZS in de damp	9
2.3.1	Methode	9
2.3.2	Kwaliteit.....	9
2.4	Toegevoegde onderzoeksresultaten.....	9
2.5	Statistische verwerking van de resultaten	10
2.5.1	Rapportage- en detectiegrens	10
2.5.2	Meest waarschijnlijke waarde	10
2.5.3	Bandbreedte en uitbijters	11
2.5.4	Gevoeligheid van de resultaten voor de detectiegrens	12
3	Resultaten	13
3.1	Dampspanning	13
3.2	Benzine en nafta	13
3.2.1	Resultaten voor benzine	13
3.2.2	Resultaten voor nafta's	14
3.2.3	Resultaten voor de Europese markt.....	15
3.3	Pygas	16
3.4	Diesel	17
3.5	Kerosine	19
3.6	Stookolie	19

3.7	Overzicht	20
3.8	Bespreking	23
3.8.1	Vergelijking van de vloeistof- en dampresultaten	23
3.8.2	Vergelijking met API en EPA.....	23
3.8.3	Gevoeligheid van de resultaten voor de detectiegrens.....	24
4	Samenvatting en conclusies.....	25
4.1	Conclusie en aanbevelingen	25
4.2	Achtergrond en afbakening	26
4.3	Onderzoeksmethode	26
4.3.1	Monstername en analyse van vloeistof en damp.....	26
4.3.2	Rapportage- en detectiegrens	26
4.3.3	Meest waarschijnlijke waarde en bandbreedte	27
4.3.4	Beschouwde dataset.....	27
4.4	Samenvatting van de resultaten.....	28
Bijlage 1	Tankopslagbedrijven die hebben bijgedragen	
Bijlage 2	Resultaat per monster	
Bijlage 3	Analyserapport Saybolt	
Bijlage 4	Analyserapport KIWA	
Bijlage 5	Vergelijking van vloeistof- en dampresultaten	
Bijlage 5a	Berekening van partiële dampspanning	
Bijlage 5b	Resultaten	
Bijlage 6	API- en EPA-referenties en vergelijking VOTOB-resultaten	
Bijlage 6a	API-4725 A	
Bijlage 6b	EPA-420-R-11-018	
Bijlage 6c	Vergelijking met VOTOB-resultaten	
Bijlage 7	Gevoeligheid van de MWW voor de default waarde van de rapportagegrens	
Bijlage 8	1,3-Butadien in butaan	
Bijlage 9	Werkwijze bepalen van (p)ZZS in aardolieproducten	

Afkortingen en definities

API 4723-A	Document van American Petroleum Institute (API) met referentie: 4723-A Refinery Stream Composition Data; 1 december 2018
Concentratie in de damp	De concentratie in de damp is uitgedrukt als [mg/m ³] en heeft betrekking op 'genormaliseerde' omstandigheden (0°C en 101,325 kPa)
Concentratie in de vloeistof	De concentratie in de vloeistof is uitgedrukt als massapercentage (massa stof in massa product)
DVPE	Calculated dry vapour pressure equivalent; dampspanning bij 37,8°C zonder water
EPA-420-R-11-018	Document van United States Environmental Protection Agency (US EPA) document met referentie EPA-420-R-11-018: 'Hydrocarbon Composition of Gasoline Vapor Emissions from Enclosed Fuel Tanks'; december 2011
MLV	Most likely value (volgens API 4723-A)
MWW	Meest waarschijnlijke waarde
ND	Niet gedetecteerd boven rapportagegrens. Dit kan betekenen dat de geanalyseerde stof in het product <ul style="list-style-type: none">a) Voorkomt maar de concentratie niet met voldoende zekerheid kan worden aangegeven ofb) Niet voorkomt
P10	Tiende percentiel van de klein naar groot geordende resultaten; P10 is een getal waarbij 10% van de resultaten kleiner is of eraan gelijk en 90% groter of eraan gelijk.
P90	Negentigste percentiel van de klein naar groot geordende resultaten; P90 is een getal waarbij 90% van de resultaten kleiner is of eraan gelijk en 10% groter of eraan gelijk
Rapportagegrens RG	Laagste concentratiewaarde die met voldoende zekerheid kan worden gerapporteerd, veelal 95% waarschijnlijkheid waarmee kan worden gesteld dat de geanalyseerde stof aanwezig is in het product
ZZS	Zeer zorgwekkende stoffen

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

Het Nederlandse overheidsbeleid voor Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS) is gericht op het voorkomen en als dat niet haalbaar is, beperken van de uitstoot. Daarvoor is inzicht nodig in de werkelijke uitstoot naar de lucht. In 2019-2021 hebben tankopslagbedrijven bij de inventarisatie van hun uitstoot van ZZS moeten vaststellen dat de samenstelling die is aangegeven in de veiligheidsinformatiebladen van de producten en in referentiedocumenten ontoereikend is.

Op verzoek van een aantal leden heeft de Vereniging van Nederlandse tankopslagbedrijven (VOTOB) besloten om het gehalte aan ZZS in de opgeslagen producten te laten analyseren. VOTOB heeft TAUW opdracht verleend voor een onderzoek naar ZZS in aardolieproducten zoals die worden op- en overgeslagen bij de leden van VOTOB. Een aantal tankopslagbedrijven die niet bij VOTOB zijn aangesloten hebben zich bij het onderzoek aangesloten.

1.2 Doel en afbakening

Het doel van het ZZS-onderzoek is een representatief beeld geven van de aanwezigheid en het gehalte van een aantal ZZS in aardolieproducten bij tankopslagbedrijven in Nederland. Daarnaast is nagegaan in hoeverre de referentiedocumenten van het American Petroleum Institute (API) en de United States Environmental Protection Agency (US EPA) geschikt zijn voor de Nederlandse situatie bij de tankopslagbedrijven.

De beschouwde aardolieproducten zijn de belangrijkste commerciële brandstoffen en componenten die ZZS bevatten, namelijk benzine, diesel, kerosine, nafta's, pygas en stookolie. De beschouwde ZZS zijn benzeen, 1,3-butadien, isopreen en naftaleen. De afbakening op deze vier stoffen is gekozen zodat aangesloten wordt bij het verzoek van de Omgevingsdienst Noordzeekanaalgebied van mei 2021 voor de ZZS-inventarisaties.

1.3 Gebruik voor emissieberekeningen

In 2020 hebben de DCMR Milieudienst Rijnmond (DCMR) en de toenmalige Vereniging Nederlandse Petroleum Industrie (VNPI), die eind 2022 omgevormd is naar de Vereniging Energie voor Mobiliteit en Industrie (VEMOBIN), onderling afspraken gemaakt over het bepalen van het gehalte van zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) en potentieel zeer zorgwekkende stoffen (p-ZZS) in aardolieproducten. Het VOTOB-onderzoek biedt nu nieuwe inzichten die hun weerslag hebben gekregen in de TAUW notitie van 2 maart 2023 die als aanvulling op het VOTOB-onderzoek in dit rapport als bijlage 9 is toegevoegd. Deze notitie is in consultatie met Milieudienst Rijnmond (DCMR) en Omgevingsdienst Noordzeekanaalgebied tot stand gekomen.

1.4 Butaan

De vertegenwoordigers van DCMR en de Omgevingsdienst Noordzeekanaalgebied hebben gevraagd om inzicht te geven in het gehalte van 1,3-butadien in butaan. Een aantal VOTOB-leden hebben analyserapporten van butaan ter beschikbaar gesteld. De resultaten van de

analyserapporten zijn samengevat in de TAUW notitie van 1 maart 2023, die als aanvulling op het VOTOB-onderzoek in dit rapport als bijlage 8 is toegevoegd.

1.5 Medewerking van tankopslagbedrijven en derden

Het onderzoek is mogelijk gemaakt door financiering van een aantal VOTOB-leden en andere tankopslagbedrijven. De geanalyseerde productmonsters zijn afkomstig van deze terminals. Het overzicht van bedrijven die hebben meegewerkt aan het onderzoek is in bijlage 1 gegeven.

Daarnaast is de conceptversie besproken met DCMR, Omgevingsdienst Noordzeekanaalgebied en de toenmalige Vereniging Nederlandse Petroleum Industrie (VNPI) die eind 2022 omgevormd is naar de Vereniging Energie voor Mobiliteit en Industrie (VEMOBIN). Hun aanvulling en commentaar is verwerkt.

2 Uitvoering van het onderzoek

2.1 Monstername

De monsters van de productvloeistof zijn door Saybolt Nederland BV (Saybolt) in drievoud genomen in een gesloten container. De monsters zijn genomen in de periode 13 september 2021 – 17 december 2021. De monsters zijn conform ASTM D 4057 gevuld. De methode is nader beschreven in het Analyserapport (zie bijlage 3).

Van de drie genomen monsters is er één gebruikt voor de bepaling van de dampspanning, één voor de vloeistofanalyse en één voor de dampanalyse.

2.2 Bepaling van de dampspanning en ZZS in de vloeistof

2.2.1 Methode

De dampspanning van de vloeistof bij 37,8°C is door Saybolt bepaald volgens EN 13016-1. Deze methode geeft de gelijkwaardige droge dampdruk, '*calculated dry vapour pressure equivalent*' (DVPE) en is vergelijkbaar met de 'Reid Vapour Pressure' (RVP) maar dan op watervrije basis. De methode is nader beschreven in het Analyserapport (zie Bijlage 3).

Het gehalte aan benzeen, 1,3-butadien, isopreen en naftaleen in gedestilleerde producten (benzine, diesel, kerosine, nafta's, pygas) is door Saybolt bepaald volgens ASTM D 6729 waarbij de methode voor kerosine en diesel is aangepast voor analyse van zwaardere materialen (verdunnen cq. aangepast programma voor volledige elutie). Dezelfde stoffen zijn in stookolie bepaald volgens ASTM D 7900, vergelijkbaar met ASTM D6729, maar hierbij wordt een interne standaard gehanteerd en een backflush systeem om zwaarder materiaal te backflushen.

2.2.2 Kwaliteit

De onderste rapportagegrenzen die door Saybolt worden gehanteerd zijn:

- Kerosine, stookolie en diesel: < 0,01 m%
- Benzine, Nafta, Pygas: < 0,001 m%
- DVPE: < 1 kPa

Saybolt AS is een ISO 17025 geaccrediteerd laboratorium, waarbij een aantal testmethoden onder accreditatie vallen. De overige testmethoden worden zo veel als mogelijk uitgevoerd met dezelfde kwaliteitsaspecten. Dit gebeurt norminhoudelijk, door het gebruiken van controlemonsters, deelnemen aan ringonderzoeken en audits die jaarlijks terugkeren door de Raad van Accreditatie (RvA) en diverse klanten.

In bijlage 3 is het analysecertificaat toegevoegd waarin per gebruikte methode een aantal zaken ten aanzien van kwaliteit (o.a. herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en controlekaarten) zijn opgenomen waarbij de betreffende standaardnormen als basis zijn gebruikt.

2.3 Bepaling van ZZS in de damp

2.3.1 Methode

De methode voor het analyseren van de verzadigde damp is gebaseerd op de aanpak van EPA-420-R11-018 met een passende temperatuur voor de verzadigde damp, te weten 15°C voor onverwarmde opslag tanks¹ en 50°C voor producten in verwarmde opslag tanks (stookolie).

De analysemethode voor benzinedamp is als volgt uitgewerkt door KIWA (zie Bijlage 4):

- Het monster wordt gekoeld in een klimaatkast van 0 °C gedurende tenminste 25 minuten
- Hierna wordt 25 ml gepipetteerd in een erlenmeyer van 50 ml met septum. Deze wordt in een klimaatkast van 15 °C geplaatst (voor stookolie geldt 50 °C)
- Na minimaal 20 minuten wordt 1 ml van de headspace geïnjecteerd in een Tedlarbag die kwantitatief is gevuld met 2,0 liter zuivere stikstof (verdunningsfactor is 2000)
- De analyse wordt gedaan met behulp van een temperatuurgeprogrammeerde gaschromatograaf met een capillaire kolom en een massaselectieve detector (GC-MS)

2.3.2 Kwaliteit

De onderste rapportagegrenzen die door KIWA worden gehanteerd zijn in de meeste gevallen:

- Benzeen: <100 mg/Nm³
- 1,3-butadien: <100 mg/Nm³
- Isopreen: <100 mg/Nm³
- Naftaleen: <200 mg/Nm³

In een aantal gevallen is een verhoogde rapportagegrens gehanteerd als gevolg van verhoogde onzekerheid van de resultaten. Daarbij kan worden opgemerkt dat de rapportagegrens aanzienlijk hoger is dan bijvoorbeeld bij afgasmetingen als gevolg van de gehanteerde verdunningsfactor.

Kalibratie en controle: De resultaten van de gaschromatograaf worden gekalibreerd aan de hand van een standaard voor alle vier de geanalyseerde stoffen. Ter controle zijn controlemonsters gehanteerd en zijn vloeistofmonsters rechtstreeks geanalyseerd.

Precisie: Alle monsters zijn minstens in duplo geanalyseerd.

De concentratie in de damp is uitgedrukt als [mg/m³] en heeft betrekking op 'genormaliseerde' omstandigheden (0°C en 101,325 kPa).

2.4 Toegevoegde onderzoeksresultaten

Pygas en stookolie waren minder voorradig dan de overige producten. Om toch een representatief beeld te kunnen verkrijgen zijn beschikbare analyseresultaten uit andere onderzoeken toegevoegd van met name benzeen. Deze maakten geen deel uit van deze onderzoeksopdracht maar zijn uitgevoerd door externe laboratoria en door TAUW beoordeeld vooraleer ze aan het onderzoek toe te voegen. De gebruikte methoden zijn grotendeels vergelijkbaar met de methoden uit dit onderzoek.

¹ In het EPA-onderzoek was dit 25°C maar een dergelijke hoge vloeistoftemperatuur is niet representatief voor de Nederlandse situatie.

Daarnaast zijn de resultaten van een terminal die in 2021 op vergelijkbare wijze de producten (benzine, nafta, diesel, gasolie) heeft laten analyseren aan de dataset van het onderzoek toegevoegd.

VARO heeft gedurende een jaar het benzeengehalte in diesel (vloeistof) bepaald in ruim honderd monsters. Deze resultaten zijn beschouwd zoals in paragraaf 3.4 is aangegeven.

DCMR heeft in 2017 onderzoek Notitie van DCMR van 1 juni 2017 met documentnummer 22184826, J.C. Korsman)² gedaan naar ZZS in de dampfase van o.a. stookolieopslagtanks. Deze resultaten zijn beschouwd zoals in paragraaf 3.5 is aangegeven. Daarbij merken we op dat de resultaten op een andere manier zijn bepaald dan de VOTOB resultaten, namelijk door een rechtstreekste meting van de damp van de opslagtank.

2.5 Statistische verwerking van de resultaten

2.5.1 Rapportage- en detectiegrens

De resultaten van de laboratoriumanalyse die met voldoende zekerheid kunnen worden gerapporteerd zijn in dit rapport gerapporteerd. Voor de monsters waarvan de concentratie niet met voldoende zekerheid kan worden aangegeven is de onderste rapportagegrens is aangegeven. Zie bijlage 2 voor alle resultaten en paragraaf 2.5.4 voor de gevoeligheid van de berekende waarden voor de rapportagegrens van de analyse.

Daarnaast zijn er monsters waarvan wel de aanwezigheid van de stof zeker is maar waarvan de concentratie niet met voldoende zekerheid kan worden aangegeven. De stof is dan wel gedetecteerd maar er niet met voldoende zekerheid uitspraak worden gedaan over de concentratie. Waar relevant is dit in de tekst besproken.

2.5.2 Meest waarschijnlijke waarde

Per productgroep zijn er circa 15 monsters geanalyseerd. De kenmerkende waarden zijn aangegeven door het gemiddelde en percentielwaarden. Bij het berekenen van deze waarden moet een keuze worden gemaakt ten aanzien van de resultaten lager dan de rapportagegrens. Het hanteren van de rapportagegrens leidt niet alleen tot een overschatting maar kan suggereren dat een bepaalde stof in een product voorkomt terwijl dat niet bekend is. Andersom kan niet worden gesteld dat de concentratie nul is. In navolging van API 4723-A is 50% van de rapportagegrens gehanteerd.

Voor groepen van vier of meer resultaten hanteert API 4723-A twee methodes voor het berekenen van de meest waarschijnlijke waarde (MWW), namelijk logaritmisches optellen en log-normale overlevingsregressieanalyse. Voor de reproduceerbaarheid van de resultaten is hier gekozen voor logaritmisches optellen. Dit houdt in dat de exponent wordt genomen van:

- Gemiddelde van het logaritme van de meetwaarden
- Percentielwaarden van het logaritme van de meetwaarden

² Notitie van DCMR van 1 juni 2017 met documentnummer 22184826, J.C. Korsman)

- Waarbij 50% van de rapportagegrens is gehanteerd indien de stof niet is gedetecteerd.

Indien het getal voor de MWW lager is dan de rapportagegrens, is:

- 'Kleiner dan rapportagegrens' (<RG) aangegeven met vermelding van
- De berekende waarde uitgaande van 50% van de rapportagegrens voor de monsters waarvan de concentratie lager is dan de rapportagegrens

Indien alle analyseresultaten lager zijn de rapportagegrens is alleen:

- 'Kleiner dan rapportagegrens' (<RG) aangegeven indien de aanwezigheid is aangetoond in ten minste twee monsters van de andere fase (*bv. gedetecteerd in twee vloeistofmonster en niet gedetecteerd in de dampmonsters*)
- 'Niet gedetecteerd' (ND) als de aanwezigheid in één of geen van de monsters van de andere fase is aangetoond (*bv. niet gedetecteerd in de vloeistofmonsters noch in de dampmonsters*)

Zie paragraaf 2.5.4 voor de gevoeligheid van de berekende waarden voor de rapportagegrens van de analyse.

2.5.3 Bandbreedte en uitbijters

De gekozen percentielwaarden zijn P10 en P90. Dit betekent dat 80% van de resultaten binnen P10 – P90 liggen. Hiermee kan een beeld worden gevormd van de bandbreedte.

Indien het getal voor P10 lager is dan de rapportagegrens is:

- 'Kleiner dan rapportagegrens' (<RG) aangegeven als minstens de aanwezigheid in minstens de helft van de monsters is aangetoond in de vloeistof of de damp
- 'Niet gedetecteerd' (ND) als in minder dan de helft van de monsters de aanwezigheid is aangetoond in de vloeistof en de damp

Indien het getal voor P90 lager is dan de rapportagegrens is:

- 'Kleiner dan rapportagegrens' (<RG) aangegeven
- 'Niet gedetecteerd' (ND) als in één of geen van de monsters de aanwezigheid is aangetoond in de vloeistof of de damp

In één geval is er sprake van een zogenoemde 'uitbijter', namelijk voor pygas. Het betreffende monster past op nagenoeg alle onderzochte punten niet in het beeld van de overige monsters. Gelet op het doel van het onderzoek is deze uitbijter niet betrokken bij de berekende waarden (MWW, P10, P90).

2.5.4 Gevoeligheid van de resultaten voor de detectiegrens

In veel gevallen is de berekende waarde beïnvloed door monsters waarvan de concentratie lager is dan de rapportagegrens van de analyse. De berekende waarde kent dan een grotere onzekerheid ten opzichte van een geval waarbij de concentratie bekend is voor alle monsters. Het effect hiervan is onderzocht in bijlage 7 door de onzekerheid nader aan te geven.

Als de gemeten concentratie lager is dan de rapportagegrens dan geldt dat de werkelijke concentratie lager is dan 100% van de rapportagegrens, anders gesteld tussen 0% en 100% van de rapportagegrens kan zijn of 0%. De uiterste waarden 1% en 99% van de rapportagegrens zijn vergeleken met de gehanteerde 50% van de rapportagegrens voor de monsters waarvan de concentratie lager is dan de rapportagegrens.

3 Resultaten

3.1 Dampspanning

De dampspanning van de producten is in de volgende tabel aangegeven. De onderste rapportagegrens is 1 kPa zodat kerosine, diesel en stookolie niet in het overzicht staan aangezien deze producten een lagere dampspanning dan 1 kPa hebben. Naast de onderzochte pygasmonsters van het onderzoek zijn er ook aanvullend nog analysecertificaten beschouwd. Op drie hiervan is de dampspanning vermeld.

De nafta's zijn onderverdeeld in twee groepen, namelijk lichte nafta's met een dampspanning vergelijkbaar met benzine (DVPE >50kPa) en zware nafta's (DVPE <50kPa).

Tabel 3.1 Dampspanning van producten met een dampspanning hoger dan 1 kPa

Product	Aantal	MWW [kPa]	P10 [kPa]	P90 [kPa]
Benzine	16	60	52	83
Nafta (DVPE <50kPa)	11	24	8	47
Nafta (DVPE >50kPa)	15	77	59	103
Pygas*	8	37	20	72

** Daarnaast een uitbijter met een DVPE dampspanning van 2 kPa (tevens uitbijter in ZZS samenstelling)*

De dampspanning van de benzinemonsters past in de te verwachte bandbreedte van 50 tot 95 kPa. De bandbreedte van de dampspanning van de nafta's is duidelijk groter maar gemiddeld goed vergelijkbaar met die van benzine. Dit geldt ook voor pygas, zij het met wat lagere waarden voor de dampspanning.

3.2 Benzine en nafta

3.2.1 Resultaten voor benzine

De geanalyseerde benzines bestaan uit benzine voor de Europese markt, benzine voor export buiten de EU en uit benzines die worden samengesteld en dus nog niet aan de specificaties voldoen. Het betreft dus *geen* benzine die bij Nederlandse tankstations verkocht wordt, maar de benzines die bij op- en overslagbedrijven voorkomen.

Tabel 3.2 Analyseresultaten voor benzinevloeistof en -damp

Stof	Aantal	Vloeistof	Vloeistof	Vloeistof	Vloeistof	Damp	Damp	Damp	Damp
		Aantal >	MWW	P10	P90	Aantal >	MWW	P10	P90
		RG	[%m/m]	[%m/m]	[%m/m]	RG	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]
1,3-Butadieen	16	4	<RG 0,0007	ND	0,0014	0	<RG 38*	ND	< RG 76*
Benzeen	16	16	0,79	0,47	1,16	16	3.220	1.563	5.137
Isopreen	16	11	0,0059	<RG	0,043	7	111	<RG	355
Naftaleen	16	16	0,16	0,085	0,32	0	<RG 0,66*	<RG 0,35*	< RG 1,3*

* Dampconcentratie afgeleid van de concentratie in de vloeistof

De volgende conclusies kunnen worden getrokken ten aanzien van de concentratie in de vloeistof (ordegrootte):

- Benzeen en naftaleen komen in benzine voor in hoeveelheden groter dan 0,1%
- Isopreen is te verwachten in benzine in een concentratie van 0,01% of lager
- 1,3 butadieen komt in een minderheid van de benzines voor in detecteerbare hoeveelheid; als het voorkomt, is 1,3 butadieen te verwachten in een concentratie van 0,001% of lager

3.2.2 Resultaten voor nafta's

De geanalyseerde nafta's bestaan vooral uit productstromen van raffinaderijen. De nafta's worden in hoofdzaak ingezet om te blenden tot benzine maar worden ook als dusdanig verhandeld. De analyseresultaten van de nafta's met een dampspanning lager dan die van benzine (lager dan 50kPa) zijn in de volgende tabel aangegeven.

Tabel 3.3 Analyseresultaten voor de vloeistof en damp van zware nafta's (DVPE < 50 kPa)

Stof	Aantal	Vloeistof	Vloeistof	Vloeistof	Vloeistof	Damp	Damp	Damp	Damp
		Aantal >	MWW	P10	P90	Aantal	MWW	P10	P90
		RG	[%m/m]	[%m/m]	[%m/m]	> RG	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]
1,3-Butadieen	11	3	<RG 0,0009	ND	0,0030	1	<RG 86	ND	< RG
Benzeen	11	11	0,53	0,082	1,57	10	2.151	740	6.630
Isopreen	11	2	<RG 0,0007	ND	0,0050	0	<RG	ND	< RG
Naftaleen	11	8	0,047	< RG	0,57	0	<RG	ND	< RG

De analyseresultaten van de nafta's met een dampspanning vergelijkbaar met die van benzine (vanaf 50kPa) zijn in de volgende tabel aangegeven.

Tabel 3.4 Analyseresultaten voor de vloeistof en damp van lichte nafta's (DVPE > 50 kPa)

Stof	Aantal	Vloeistof Aantal > RG	Vloeistof MWW [%m/m]	Vloeistof P10 [%m/m]	Vloeistof P90 [%m/m]	Damp Aantal > RG	Damp MWW [mg/m ³]	Damp P10 [mg/m ³]	Damp P90 [mg/m ³]
1,3-Butadieen	15	2	<RG 0,0009	ND	0,0040	1	<RG 69	ND	< RG
Benzeen	15	15	0,62	0,075	2,5	15	3.248	518	10.726
Isopreen	15	4	<RG 0,0007	ND	0,0015	0	<RG	ND	< RG
Naftaleen	15	11	0,0076	< RG	0,43	0	<RG	ND	< RG

De volgende conclusies kunnen worden getrokken ten aanzien van de concentratie in de vloeistof (ordegrootte):

- Benzeen komt in nafta voor in hoeveelheden groter dan 0,1%
- Naftaleen is te verwachten in nafta in een concentratie van 0,01%
- Isopreen en 1,3-butadieen komen in een minderheid van de nafta's voor in detecteerbare hoeveelheid; voor zover deze voorkomen, zijn ze te verwachten in een concentratie van 0,001% of lager

De conclusies zijn gelijkaardig voor nafta met een vluchtigheid die vergelijkbaar is met die van benzine en voor nafta met lagere vluchtigheid. Een nader onderscheid heeft geen toegevoegde waarde, ook omdat beide worden gemengd om tot benzine te komen. De resultaten voor alle nafta's zijn in de volgende tabel aangegeven.

Tabel 3.5 Analyseresultaten voor de vloeistof en damp van nafta's

Stof	Aantal	Vloeistof Aantal > RG	Vloeistof MWW [%m/m]	Vloeistof P10 [%m/m]	Vloeistof P90 [%m/m]	Damp Aantal > RG	Damp MWW [mg/m ³]	Damp P10 [mg/m ³]	Damp P90 [mg/m ³]
1,3-Butadieen	26	5	<RG 0,0009	ND	0,0040	2	<RG 76	ND	150
Benzeen	26	26	0,58	0,075	2,5	15	2.730	526	10.700
Isopreen	26	6	<RG 0,0007	ND	0,0015	0	<RG 18*	ND	< RG 39*
Naftaleen	26	19	0,0164	< RG	0,43	0	<RG 0,07*	ND	< RG 1,9*

* Dampconcentratie afgeleid van de concentratie in de vloeistof

3.2.3 Resultaten voor de Europese markt

Van een beperkt aantal monsters kan duidelijk worden gesteld dat ze voldoen aan de Europese specificaties en geschikt zijn voor distributie in de EU, al dan niet na toevoegen van ethanol, MTBE of ETBE. De analyseresultaten van benzine en nafta zijn samen beschouwd en in de volgende tabel aangegeven.

Tabel 3.6 Analyseresultaten voor benzinevloeistof en -damp voor de Europese markt

Stof	Aantal	Vloeistof			Damp			
		Aantal > RG	MWW [%m/m]	P10 [%m/m]	Aantal > RG	MWW [mg/m ³]	P10 [mg/m ³]	P90 [mg/m ³]
1,3-Butadien	4	0	ND	ND	0	ND	ND	ND
Benzeen	4	4	0,827	0,572	4	2.097	1.550	2.797
Isopreen	4	1	0,0029	ND	0	<RG 72*	ND	<RG 732*
Naftaleen	4	4	0,0511	0,0081	0	<RG 0,21*	<RG 0,03*	<RG 1,0*

* Dampconcentratie afgeleid van de concentratie in de vloeistof

Niettegenstaande de steekproef klein is, wijzen de resultaten van de benzine bestemd voor distributie in Nederland op de volgende conclusies ten aanzien van de concentratie in de vloeistof (ordegrootte):

- Benzeen komt in benzine voor in hoeveelheden groter dan 0,1% met 0,8% als meest waarschijnlijke waarde
- Naftaleen komt in benzine voor in hoeveelheden groter dan 0,01%, van 0,01% tot 0,3%
- Isopreen³ komt in een minderheid van de benzines voor in detecteerbare hoeveelheid; voor zover isopreen voorkomt, is dit te verwachten in een concentratie van 0,01% of lager
- Er is geen aanwijzing dat 1,3-butadien in detecteerbare hoeveelheid (0,001%) voorkomt in benzine

3.3 Pygas

Pygas is een product uit petrochemische installaties (met name nafta/ethyleenkraker) en geen raffinaderijproduct. De specificaties zijn zeer uiteenlopend. Ten opzichte van nafta's wordt pygas in kleine hoeveelheden door een aantal tankopslagbedrijven geblend bij benzine.

Naast de vier onderzochte pygasmonsters zijn er aanvullend negen analysecertificaten van eerdere metingen waarop het benzeengehalte in de vloeistof is vermeld beschouwd.

³ Mede gebaseerd op de conclusie van de overige benzines (niet voor distributie in NL bestemd)

Tabel 3.7 Analyseresultaten voor pygasvloeistof en -damp

Stof	Aantal	Vloeistof Aantal > RG	Vloeistof MWW [%m/m]	Vloeistof P10 [%m/m]	Vloeistof P90 [%m/m]	Damp Aantal > RG	Damp MWW [mg/m ³]	Damp P10 [mg/m ³]	Damp P90 [mg/m ³]
1,3-Butadien	5	5	0,061	0,014	0,218	4	2.844	< RG 652**	17.536
Benzeen	14	14	26,1	17,3	37,3	5	50.385	13.429	121.569
Isopreen	5	5	0,710	0,216	1,90	5	16.754	3.850	51.168
Naftaleen	5	5	0,257	0,080	0,955	0	<RG 1,3*	< RG 0,39*	< RG 4,7*

* Dampconcentratie afgeleid van de concentratie in de vloeistof

** Dampconcentratie berekend met de verhouding MWW concentratie in vloeistof versus in damp voor de P10 concentratie in de vloeistof

Daarnaast is er een pygasmonster met een duidelijk ander profiel:

- Lagere dampspanning 2 kPa versus 43 kPa gemiddeld
- Benzeengehalte 0,04% versus 26%
- Isopreengehalte 0,007% versus 0,7%
- Geen 1,3-butadien gedetecteerd

Dit monster is als zijnde niet representatief beschouwd maar het illustreert wel de diversiteit van producten die als pygas zijn gelabeld.

De volgende conclusies kunnen worden getrokken ten aanzien van de concentratie in de vloeistof (ordegrootte):

- Benzeen komt in pygas voor in hoeveelheden groter dan 10%
- Isopreen en naftaleen komen in hoeveelheden voor groter dan 0,1%
- 1,3-butadien komt in pygas voor in hoeveelheden van 0,1% of lager

3.4 Diesel

De geanalyseerde diesel bestaat uit diesel voor de Europese markt, diesel voor export buiten de EU en uit diesel (gasolie) die worden samengesteld en dus nog niet aan de specificaties voldoen. Bij combineren datasets met verschillende rapportagegrenzen kunnen gemeten, betekenisvolle, waarden worden overschaduw door de hogere rapportagegrenzen in het bepalen van de MWW. Dit is aan de hand voor diesel waar er drie datasets zijn met elk een verschillende rapportagegrens en met veel meetwaarden lager dan de rapportagegrens. De meetgegevens zijn als volgt verwerkt:

- Benzeen, hogere rapportagegrens
VARO heeft gedurende een jaar het benzeengehalte in diesel (vloeistof) bepaald. Het gaat om 110 monsters genomen bij 5 terminals. Bij geen van de monsters is benzeen gedetecteerd; rapportagegrens is 0,05 volume%. Deze rapportagegrens is tien keer hoger is dan van de VOTOB analyses. Door het grote aantal monsters hebben deze een sterk effect op de berekening van de meest waarschijnlijke waarde aangezien hiervoor met de helft van

de rapportagegrens wordt gerekend. Deze 110 monsters zijn buiten beschouwing gelaten voor de berekening van de meest waarschijnlijke waarde. Dit is overigens in overeenstemming met de aanpak van API 4223-A (par. 3.4.4)

- **Benzeen, lagere rapportagegrens in de vloeistof**
 Bij geen van de VOTOB monsters is benzeen gedetecteerd, niet in de vloeistof en niet in damp. Er zijn twee aanvullende monsters waarvan de gemeten waarde in de vloeistof hoger is dan de VOTOB rapportagegrens. Deze gemeten waarde bedraagt ca. twee keer de VOTOB rapportagegrens en komt nagenoeg overeen met de 'most likely value' van API-4223-A. Deze twee resultaten zijn beschouwd voor het berekenen van de MWW in de vloeistof in combinatie met 50% van de rapportagegrens voor de VOTOB monsters
- **Benzeen, lagere rapportagegrens in de damp**
 Bij geen van de VOTOB monsters is benzeen gedetecteerd in damp. Van tweeaanvullende monsters is de concentratie in de damp wel bekend. Beide zijn echter lager dan 50% van de rapportagegrens voor de VOTOB monsters rapportagegrens (= 50 mg/Nm³). De MWW is berekend op basis van alle analysesresultaten (VOTOB monsters en aanvullende monsters).
- **Naftaleen, lagere rapportagegrens in de damp**
 Voor naftaleen geldt dat deze wel in alle vloeistofmonsters is gedetecteerd maar slechts in de twee dampmonsters met lage rapportagegrens is gedetecteerd. Van de twee met lage rapportagegrens is concentratie in de vloeistof passend in de bandbreedte van de VOTOB monsters, zodat ook aangenomen is dat de resultaten in de damp representatief zijn. De gemeten waarden zijn een factor tien lager zijn dan 50% van de rapportagegrens voor de VOTOB monsters. Het beschouwen van 50% van de rapportagegrens leidt dan tot een sterke overschatting waarbij de naftaleenconcentratie hoger zou worden dan de benzeenconcentratie (wat niet in overeenstemming is met de meetresultaten) zodat alleen de twee gemeten waarden zijn gebruikt voor de MWW in de damp

Tabel 3.8 Analysesresultaten voor dieselvloeistof en -damp

Stof	Aantal	Vloeistof			Damp			
		Aantal > RG	MWW [%m/m]	P10 [%m/m]	Aantal > RG	MWW [mg/m ³]	P10 [mg/m ³]	P90 [mg/m ³]
1,3-Butadieen	21	0	ND	ND	0	ND	ND	ND
Benzeen	21	2	0,0057	ND	2	31	ND	<RG
Isopreen	21	0	ND	ND	0	ND	ND	ND
Naftaleen	21	21	0,133	0,0200	2	3,6**	<RG	<RG
							0,69*	9,3*

* Dampconcentratie berekend met de verhouding MWW concentratie in vloeistof versus in damp voor de P10 respectievelijk P 90 concentratie in de vloeistof

** Gebaseerd op twee monsters waarvan de rapportagegrens een factor 100 lager was dan voor overige monsters

De volgende conclusies kunnen worden getrokken ten aanzien van de concentratie in de vloeistof (ordegrootte):

- Naftaleen komt voor in diesel in een concentratie van 0,1%

Kenmerk R001-1282274MCP-V05-nnc-NL

- Benzeen komt gebruikelijk (90%) niet in detecteerbare hoeveelheid (0,01%) in diesel voor; voor zover benzeen voorkomt, is een concentratie van 0,01% te verwachten
- Isopreen en 1,3-butadien zijn niet gedetecteerd in diesel

Voor de duidelijkheid wordt erop gewezen dat de onderzochte dieselmonster geen veresterde vetzuren (FAME) of duurzame diesel bereid uit plantaardige/dierlijke oliën en vetten (HVO) was bijgemengd.

3.5 Kerosine

De geanalyseerde kerosine bestaat uit kerosine die voldoet aan de internationale specificaties van 'jet fuel'.

Tabel 3.9 Analyseresultaten voor kerosinevloeistof en -damp

Stof	Aantal	Vloeistof			Damp				
		Aantal > RG	MWW [%m/m]	P10 [%m/m]	P90 [%m/m]	Aantal > RG	MWW [mg/m ³]	P10 [mg/m ³]	P90 [mg/m ³]
1,3-Butadien	7	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
Benzeen	7	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
Isopreen	7	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
Naftaleen	7	7	0,232	0,056	0,790	0	<RG 1,7*	< RG 0,41*	< RG 5,8*

* Afgeleid van de concentratie in de vloeistof

De volgende conclusies kunnen worden getrokken ten aanzien van de concentratie in de vloeistof (ordegrootte):

- Naftaleen komt voor in kerosine in een concentratie van 0,1% en hoger
- Benzeen, isopreen en 1,3-butadien zijn niet gedetecteerd in kerosine

3.6 Stookolie

Stookolie is een productstroom uit de raffinaderijen. De specificaties zijn zeer uiteenlopend.

Stookolie wordt verwarmd opgeslagen door een beperkt aantal tankopslagbedrijven.

Aan de resultaten van damp zijn vier analyses afkomstig van DCMR en één analyse van een andere terminal toegevoegd. De MWW is bepaald op basis van de VOTOB resultaten en aanvullende gegevens.

Tabel 3.10 Analyseresultaten voor stookolievloeistof en -damp

Stof	Aantal	Vloeistof	Vloeistof	Vloeistof	Vloeistof	Damp	Damp	Damp	Damp
		Aantal >	MWW	P10	P90	Aantal >	MWW	P10	P90
		RG	[%m/m]	[%m/m]	[%m/m]	RG	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]
1,3-Butadien	6 vl.	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
	7 da.								
Benzeen	6 vl.	0	ND	ND	ND	5	50	13	56
	11 da.						25*	6*	65*
Isopreen	6	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
Naftaleen	6 vl.	6	0,123	0,022	0,555	4	54**	24**	100**
	10 da.						22***	7***	49***

* Gebaseerd op alleen de vijf monsters waarvan de rapportagegrens een factor 100 lager was dan voor overige monsters

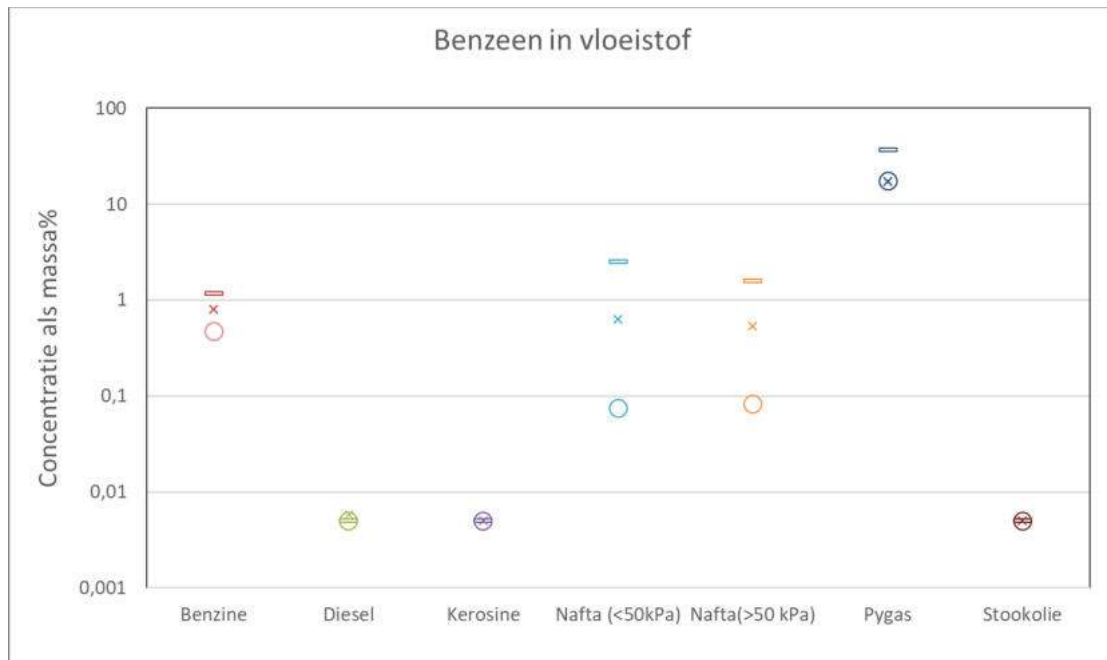
** Gebaseerd op dampconcentratie afgeleid van de concentratie in de vloeistof en op vier monsters waarvan de rapportagegrens een factor 100 lager was dan voor overige monsters

De volgende conclusies kunnen worden getrokken ten aanzien van de concentratie in de vloeistof (ordegrootte):

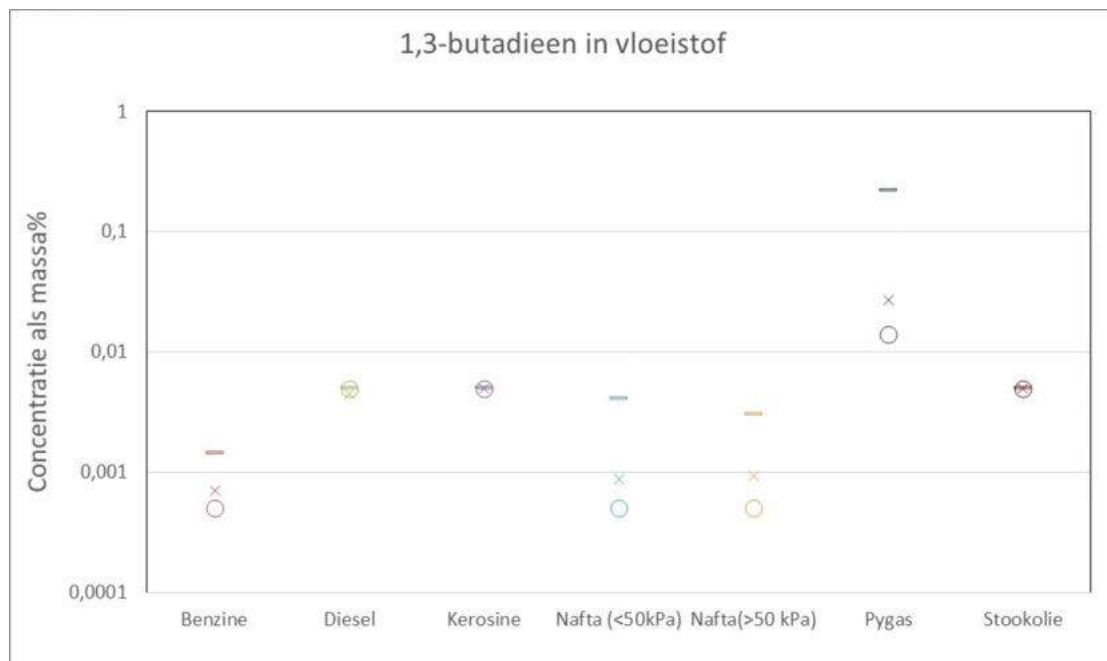
- Naftaleen komt voor in stookolie in een concentratie van 0,1% en hoger
- Benzeen kan voorkomen in concentratie lager dan de rapportagegrens van 0,01%
- Isopreen en 1,3-butadien zijn niet gedetecteerd in stookolie (0,01%)

3.7 Overzicht

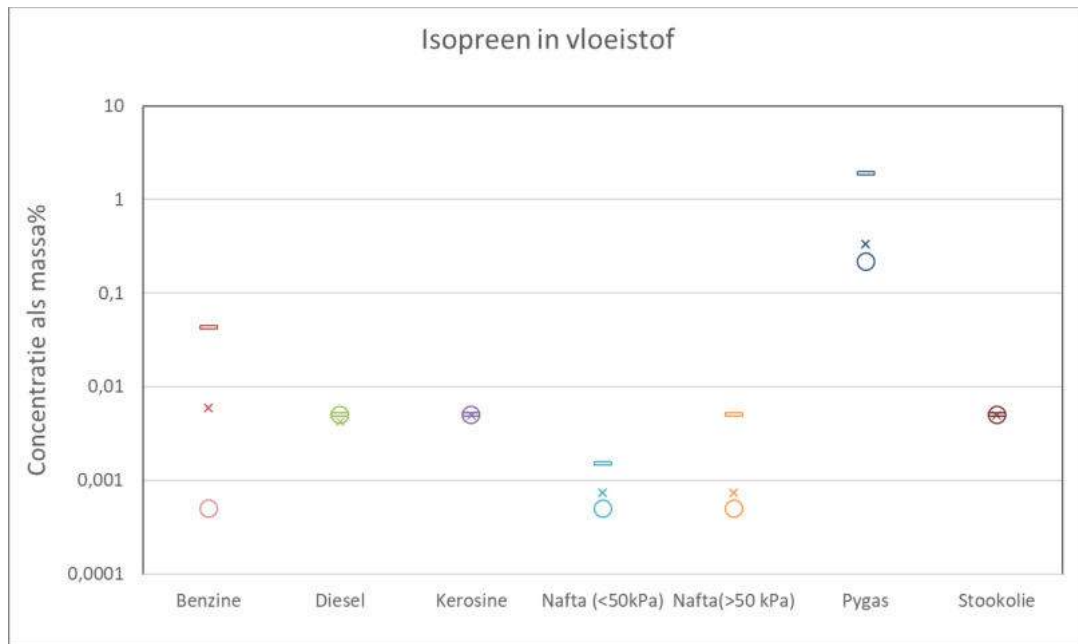
De resultaten zijn grafisch samengevat in de volgende figuren. De meest waarschijnlijke waarde (MWW) en de waarden voor P10 en P90 van de concentratie in de vloeistof zijn weergegeven per product. Als er voor geen van de monsters een meetwaarde is, is 50% van de rapportagegrens weergegeven voor MWW, P10 en P90.



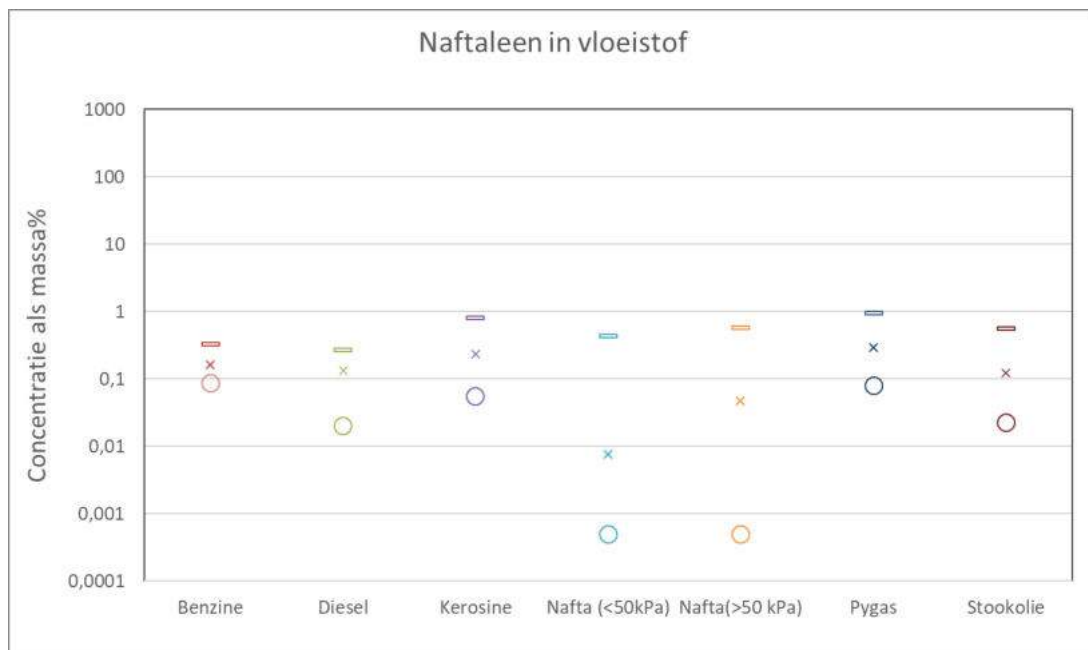
Figuur 3.1 MWW, P10 en P90 van de benzeenconcentratie in de vloeistof



Figuur 3.2 MWW, P10 en P90 van de 1,3-butadienconcentratie in de vloeistof



Figuur 3.3 MWW, P10 en P90 van de isopreenconcentratie in de vloeistof



Figuur 3.4 MWW, P10 en P90 van de naftaleenconcentratie in de vloeistof

3.8 Bespreking

3.8.1 Vergelijking van de vloeistof- en dampresultaten

Er is een verband tussen de concentratie in de vloeistof en in de damp. Bij wijze van controle van de resultaten is nagegaan of de in de vloeistof gemeten concentratie in overeenstemming is met de concentratie die in de damp gemeten en andersom. De methode en de resultaten zijn in bijlage 5 aangegeven.

In de meeste gevallen dat er een stof is gedetecteerd in de vloeistof, is die ook in de damp gedetecteerd. De vergelijking bevestigt het verband tussen de gemeten concentratie in de vloeistof en de gemeten concentratie in de damp, waarmee meer zekerheid over de resultaten biedt. In de meeste gevallen is de in de damp gemeten concentratie hoger dan de waarde die is afgeleid van de concentratie in de vloeistof maar in enkele gevallen is dit andersom.

3.8.2 Vergelijking met API en EPA

De vergelijking met API 4723 A en EPA-420-R-11-018 laat zien dat de VOTOB resultaten voor benzine en diesel overeenstemmen op twee stoffen na, al zijn de resultaten voor deze stoffen niet in tegenspraak.

- 1,3-butadiëen wordt minder vaak aangetroffen in benzine (25% t.o.v. 42% van de monsters) en de meest waarschijnlijke waarde is een factor 35 lager (0,0007% t.o.v. 0,04% in de vloeistof). De door API gerapporteerde maximale waarde is een factor 7 hoger dan de maximale waarde van het VOTOB-onderzoek
- Benzeen wordt minder vaak aangetroffen in diesel (10% t.o.v. 67% van de monsters) en de meest waarschijnlijke waarde is een factor 4 lager (0,0057 t.o.v. 0,02% in de vloeistof). De door API gerapporteerde maximale waarde van meer dan 1% is een factor 50 hoger dan de maximale waarde van het VOTOB-onderzoek

Er is de onderzoekers geen verklaring bekend voor deze verschillen.

Daarnaast is een vergelijking gemaakt tussen de overige VOTOB producten (nafta's, stookolie) en de raffinaderijstromen. Gelet op de grote variatie in nafta-achtige raffinaderijstromen en bij VOTOB opgeslagen nafta's is de vergelijking moeilijker te maken met de API stromen. De vergelijking voor stookolie laat zien dat de VOTOB resultaten niet in tegenspraak zijn met de beschouwde stookoliestroom, maar die laatste is sterk afhankelijk van het type 'gasolie' die met een residustroom wordt verdund en in welke mate.

3.8.3 Gevoeligheid van de resultaten voor de detectiegrens

In veel gevallen is de berekende waarde beïnvloed door monsters waarvan de concentratie lager is dan de rapportagegrens van de analyse. De berekende waarde kent dan een grotere onzekerheid ten opzichte van een geval waarbij de concentratie bekend is voor alle monsters. Het effect hiervan is onderzocht in bijlage 7.

Als de gemeten concentratie lager is dan de rapportagegrens dan geldt dat de werkelijke concentratie lager is dan 100% van de rapportagegrens, anders gesteld tussen 0% en 100% van de rapportagegrens kan zijn. Omdat in een aantal monsters de betreffende ZZS is aangetoond kan worden verwacht dat de ZZS in enige mate aanwezig is in de overige monsters. Als uiterste van de default waarden van de rapportage (DG-waarde) zijn 1% en 99% van de rapportagegrens vergeleken met de gehanteerde 50% van de rapportagegrens voor de monsters waarvan de concentratie lager is dan de rapportagegrens.

De MWW is daarbij berekend volgens de in paragraaf 2.5.2 aangegeven methode maar met 1% en 99% van de rapportagegrens in plaats van 50% als default waarde voor monsters waar de ZZS niet is gedetecteerd. De onzekerheid door de detectiegrens op de MWW is samengevat in de volgende tabel:

- 0% betekent dat bij alle monsters een concentratie is bepaald
- Groen is gebruikt als de onzekerheid door de detectiegrens klein is (<25%)
- Oranje is gebruikt als de onzekerheid aanzienlijk is (25%-75%)
- Rood is gebruikt als de onzekerheid door de detectiegrens groot is (>75%)

Tabel 3.11 Onzekerheid door de detectiegrens op de MWW

Product	Fase	1,3-Butadien	Benzeen	Isopreen	Naftaleen
Benzine	Vloeistof	81%	0%	47%	0%
	Damp	98%	0%	68%	98%
Nafta	Vloeistof	85%	0%	82%	43%
	Damp	93%	8%	98%	98%
Pygas	Vloeistof	0%	0%	0%	0%
	Damp	34%	0%	0%	-
Diesel	Vloeistof	-	91%	-	0%
	Damp	-	91%	-	91%
Kerosine	Vloeistof	-	-	-	0%
	Damp	-	-	-	-
Stookolie	Vloeistof	-	!	-	0%
	Damp	-	0%	-	0%

! : Alle meetwaarden lager dan de detectiegrens

In bijna alle gevallen kent de vloeistofanalyse minder onzekerheid, al zijn de verschillen in 2/3 van de gevallen klein. Alleen voor benzeen in stookolie geldt dat beduidende concentraties in de damp zijn gemeten in tegenstelling tot de vloeistofanalyse waar geen ZZS is gedetecteerd.

4 Samenvatting en conclusies

4.1 Conclusie en aanbevelingen

Doel en afbakening

Het onderzoek beoogt een representatief beeld te geven van het gehalte aan benzeen, 1,3-butadien, isopreen en naftaleen in de vloeistof en verzadigde damp van benzine, diesel, kerosine, nafta, pygas en stookolie bij de VOTOB-leden. Daarnaast is, in beperkte mate, ook benzine voor distributie in Nederland beschouwd.

Resultaten en conclusie

Van de meest voorkomende producten bij de tankopslagbedrijven, te weten benzine, nafta, diesel en gasolie, zijn een twintigtal monsters geanalyseerd. Van de minder voorkomende producten, kerosine, stookolie en pygas, zijn een zestal monsters geanalyseerd.

In analogie van API 4723-A is de meest waarschijnlijke waarde (MWW) berekend. De MWW is bedoeld om de representatieve waarde zo goed mogelijk te benaderen voor meerdere partijen van een product. Daarnaast zijn de percentielwaarden P10 en P90 berekend. Deze zijn bedoeld om een individuele partij van een product te kunnen beoordelen⁴.

Door het substantiële aantal onderzochte monsters genomen bij een twaalfstal terminals kan worden gesteld dat er een representatief beeld is verkregen. De resultaten van de vloeistof- en dampanalyse zijn onderling in overeenstemming en de resultaten zijn in lijn of ten minste niet in tegenspraak met de referentiedocumenten API 4723 A en EPA-420-R-11-018.

De resultaten voor nafta met een vluchtigheid die vergelijkbaar is met die van benzine (vanaf 50 kPa) en voor nafta met lagere vluchtigheid (lager dan 50 kPa) zijn vergelijkbaar. Een nader onderscheid in deze nafta's heeft geen toegevoegde waarde, ook omdat beide worden gemengd om tot benzine te komen.

Aanbeveling

1. Voor het berekenen van de werkelijke uitstoot van een ZZS wordt aanbevolen de meest waarschijnlijke waarde, aangeduid met MWW te kiezen. De methode voor het bepalen van de MWW houdt rekening met resultaten lager dan de rapportagegrens. In enkele gevallen is de MWW lager dan de rapportagegrens. Niettegenstaande dat dan de exacte waarde minder zeker is, is het wel zeker dat de ZZS aanwezig is in het product op brancheniveau
2. Indien in geen van de monsters de betreffende ZZS is gedetecteerd, aangeduid met 'ND', wordt aanbevolen om te veronderstellen dat het gehalte verwaarloosbaar is
3. Indien de MWW niet beschikbaar is voor damp maar wel voor de vloeistof wordt aanbevolen de concentratie in de damp te berekenen op basis van de concentratie in de vloeistof

⁴ Tachtig percent van de resultaten ligt binnen de P10- en P90-waarde.

4. Voor een lage of hoge concentratiewaarde kan de P10- respectievelijk P90-waarden worden gebruikt. De P10- en P90-waarde zijn gebaseerd op de gehele dataset en daarmee representatiever dan de absoluut laagste, respectievelijk hoogste gemeten waarde, die bijvoorbeeld een uitbijter kan zijn
5. De gepresenteerde waarden voor benzeen in de damp van diesel en stookolie zijn gebaseerd op twee respectievelijk zes aanvullende monsters met een detectiegrens die een factor 100 lager is dan die van de VOTOB analyses. Aanbevolen wordt om de dataset voor benzeen in diesel en stookolie uit te breiden met analyseresultaten waarbij de detectiegrens ca. 1 mg/m^3 of lager is.
6. Butaan is een gas dat aan benzine kan worden toegevoegd. Butaan kan een lage concentratie 1,3-butadien bevatten. Het is niet bekend in hoeverre butaan bijdraagt aan het 1,3-butadien-gehalte in benzine. Aanbevolen wordt om butaan die in benzine wordt gemengd te analyseren op de concentratie 1,3-butadien en dan te bepalen of dit significant bijdraagt aan het 1,3-butadien-gehalte in benzine.

4.2 Achtergrond en afbakening

Op verzoek van een aantal leden heeft de VOTOB besloten om het gehalte aan ZZS in de opgeslagen producten te analyseren. Een aantal tankopslagbedrijven die niet bij VOTOB zijn aangesloten hebben aan het onderzoek meegewerkt. Het doel van het ZZS-onderzoek is een representatief beeld geven van de aanwezigheid en het gehalte van een aantal ZZS in aardolieproducten bij tankopslagbedrijven in Nederland.

De beschouwde aardolieproducten zijn de belangrijkste commerciële brandstoffen en componenten die ZZS bevatten, namelijk benzine, diesel, kerosine, nafta, pygas en stookolie. De beschouwde ZZS zijn benzeen, 1,3-butadien, isopreen en naftaleen.

4.3 Onderzoeksmethode

4.3.1 Monsternamen en analyse van vloeistof en damp

Het onderzoeksmethode is uitgevoerd volgens gebruikelijke internationale standaarden voor monsternamen en analyse, waarbij zowel de vloeistof als de verzadigde damp zijn geanalyseerd. De methode voor het analyseren van de verzadigde damp is gebaseerd op de aanpak van EPA-420-R11-018 gevolgd met een passende temperatuur voor de verzadigde damp, te weten 15°C voor onverwarmde opslagtanks en 50°C voor producten in verwarmde opslagtanks (stookolie).

4.3.2 Rapportage- en detectiegrens

De resultaten van de laboratoriumanalyse die met voldoende zekerheid kunnen worden gerapporteerd zijn in dit rapport gerapporteerd. Voor de monsters waarvan de concentratie niet met voldoende zekerheid kan worden aangegeven is de onderste rapportagegrens is aangegeven.

De onderste rapportagegrenzen voor analyse van de vloeistof zijn in de meeste gevallen:

- Kerosine, stookolie en diesel: < 0,01 m%
- Benzine, Nafta, Pygas: < 0,001 m%
- DVPE: < 1 kPa

De onderste rapportagegrenzen voor analyse van de damp zijn in de meeste gevallen:

- Benzeen: <100 mg/Nm³
- 1,3-butadien: <100 mg/Nm³
- Isopreen : <100 mg/Nm³
- Naftaleen: <200 mg/Nm³

4.3.3 Meest waarschijnlijke waarde en bandbreedte

Om een beeld te vormen van de bandbreedte zijn de gekozen percentielwaarden⁵ P10 en P90 aangegeven. Dit betekent dat 80% van de resultaten binnen P10 – P90 liggen.

Bij het berekenen van deze waarden moet een keuze worden gemaakt ten aanzien van de resultaten lager dan de rapportagegrens. In navolging van API 4723-A is 50% van de rapportagegrens gehanteerd als default waarde en is één van de twee methodes voor het berekenen van de meest waarschijnlijke waarde (MWW), namelijk logaritmisch optellen gekozen. In geval in een aantal monsters geen ZZS is gedetecteerd wordt het resultaat van de MWW mede beïnvloed door de keuze van defaultwaarde bij 'geen detectie'. De onzekerheid op de MWW door de monsters waar de ZZS niet is gedetecteerd, is onderzocht (bijlage 7). In bijna alle gevallen kent de vloeistofanalyse minder onzekerheid, al zijn de verschillen in 2/3 van de gevallen klein. Alleen voor benzeen in stookolie geldt dat beduidende concentraties in de damp zijn gemeten in tegenstelling tot de vloeistofanalyse waar geen ZZS is gedetecteerd.

4.3.4 Beschouwde dataset

De geanalyseerde benzines bestaan uit benzine voor de Europese markt, benzine voor export buiten de EU en uit benzines die worden samengesteld en dus nog niet aan de specificaties voldoen. Het betreft dus geen benzine die bij Nederlandse tankstations verkocht wordt, maar de benzines die bij op- en overslagbedrijven voorkomen. Van twee monsters kan duidelijk worden gesteld dat die voldoet aan de Europese specificaties en geschikt zijn voor distributie in de EU, al dan niet na toevoegen van ethanol, MTBE of ETBE.

Pygas en stookolie waren minder voorradig dan de overige producten. Om toch een representatief beeld te kunnen verkrijgen zijn beschikbare analyseresultaten uit andere onderzoeken toegevoegd van met name benzeen.

⁵ P10 is een getal waarbij 10% van de resultaten kleiner is of eraan gelijk; P90 is een getal waarbij 90% van de resultaten kleiner is of eraan gelijk.

Daarnaast zijn de resultaten van een terminal die in 2021 op vergelijkbare wijze de producten (benzine, nafta, diesel, gasolie) heeft laten analyseren aan de dataset van het onderzoek toegevoegd. De volgende tabel geeft een overzicht van het aantal geanalyseerde monsters.

Tabel 4.1 Overzicht van geanalyseerde monsters en aanvullende analysecertificaten

Product	1,3-Butadien	Benzeen	Isopreen	Naftaleen
Benzine	16	16	16	16
Diesel	21	21*	21	21
Kerosine	7	7	7	7
Nafta (DVPE <50kPa)	11	11	11	11
Nafta (DVPE >50kPa)	15	15	15	15
Pygas	6	15 (vloeistof) 6 (damp)	6	6
Stookolie	6 (vloeistof) 7 (damp)	6 (vloeistof) 11 (damp)	6	6 (vloeistof) 10 (damp)

* Daarnaast zijn er 110 monsters waar geen benzeen is gedetecteerd boven 0,01% v/v; deze rapportagegrens is een factor 10 hoger dan die van het VOTOB-onderzoek. De afgesproken default waarde van 50% (indien lager dan de rapportagegrens) van 0,01% is beduidend hoger dan de resultaten van de andere monsters. De 110 monsters zijn niet beschouwd omdat anders de andere resultaten zouden worden overschaduwd.

4.4 Samenvatting van de resultaten

Hierna volgt een samenvattend overzicht van de resultaten. Voor een toelichting van deze resultaten wordt verwezen naar hoofdstuk 3. De berekende waarden groter dan 1 zijn afgerond op drie significante cijfers.

De volgende aanduiding is gebruikt als de berekende waarde lager is dan de rapportagegrens:

- <RG: gedetecteerd in beperkt aantal monsters (MWW sterk beïnvloed door gehanteerde waarde van 50% van de rapportagegrens)
- ND: niet gedetecteerd
- 1M: gebaseerd op één monster met concentratie hoger dan de rapportagegrens
- 2M: gebaseerd op twee monsters met concentratie hoger dan de rapportagegrens
- AV: concentratie in de damp afgeleid van de concentratie in vloeistof
- AVD: concentratie in de damp afgeleid van de concentratie in vloeistof en de damp

Tabel 4.2 geeft de resultaten van de vloeistofanalyse weer en de daarvan afgeleide concentratie in de damp.

Tabel 4.2 Samenvatting van de analyseresultaten voor de vloeistof

Product	Stof	Vloeistof	Vloeistof	Vloeistof	Damp	Damp	Damp
		MWW	P10	P90	MWW	P10	P90
		[%m/m]	[%m/m]	[%m/m]	[mg/m ³]*	[mg/m ³]*	[mg/m ³]*
Benzine	1,3-Butadien	<RG (0,001) 0,0007	ND	0,0014	38	ND	76
	Benzeen	0,79	0,47	1,16	1.636	973	2.404
	Isopreen	0,0059	<RG (0,001)	0,043	78	<RG	568
	Naftaleen	0,16	0,085	0,32	0,66	0,35	1,3
Nafta	1,3-Butadien	<RG (0,001) 0,0009	ND	0,0040	51	ND	227
	Benzeen	0,58	0,075	2,5	1.259	163	5.436
	Isopreen	<RG (0,001) 0,0007	ND	0,0015	9,7	ND	21
	Naftaleen	0,0164	<RG (0,001)	0,43	0,07	ND	1,9
Pygas	1,3-Butadien	0,061	0,014	0,22	3.930	903	14.000
	Benzeen	26,1	17,3	37,3	63.800	42.400	91.000
	Isopreen	0,710	0,216	1,90	11.100	3.400	29.700
	Naftaleen	0,257	0,080	0,955	1,26	0,39	4,71
Diesel	1,3-Butadien	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Benzeen	<RG (0,01) 2M: 0,0057	ND	< RG (0,01)	145	ND	< RG
	Isopreen	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Naftaleen	0,13	0,02	0,27	1,1	0,16	2,2
Kerosine	1,3-Butadien	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Benzeen	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Isopreen	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Naftaleen	0,23	0,056	0,79	1,7	0,41	5,8
Stookolie	1,3-Butadien	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Benzeen	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Isopreen	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Naftaleen	0,12	0,022	0,56	14	2,5	62

* Concentratie berekend voor het gehalte in de vloeistof bij 15°C voor benzine, nafta, pygas, diesel en kerosine en bij 50°C voor stookolie (en uitgedrukt volgens 'genormaliseerde' omstandigheden, 0°C en 101,325 kPa)

Tabel 4.3 geeft de resultaten van de dampanalyse weer.

Tabel 4.3 Samenvatting van de analysesresultaten voor de damp

Product	Stof	Damp	Damp	Damp
		MWW	P10	P90
		[mg/m ³]*	[mg/m ³]*	[mg/m ³]*
Benzine	1,3-Butadieen	<RG (100) AV: 38	ND	< RG (100) AV: 76
	Benzeen	3.220	1.560	5.140
	Isopreen	111	<RG (100)	355
	Naftaleen	<RG (200) AV: 0,66	<RG (200) AV: 0,35	< RG (200) AV: 1,3
Nafta	1,3-Butadieen	<RG (100) 76	ND	150
	Benzeen	2.730	526	10.700
	Isopreen	<RG (100) AV: 18	ND	< RG (100) AV: 39
	Naftaleen	<RG (200) AV: 0,07	ND	< RG (200) AV: 1,9
Pygas	1,3-Butadieen	2.840	< RG (100) AVD: 652	17.500
	Benzeen	50.385	13.400	122.000
	Isopreen	16.754	3.850	51.200
	Naftaleen	<RG (200) AV: 1,3	< RG (200) AV: 0,39	< RG (200) AV: 4,71
Diesel	1,3-Butadieen	ND	ND	ND
	Benzeen	31	ND	<RG (100)
	Isopreen	ND	ND	ND
	Naftaleen	3,6	ND AVD:0,69	<RG (200) AVD: 9,3
Kerosine	1,3-Butadieen	ND	ND	ND
	Benzeen	ND	ND	ND
	Isopreen	ND	ND	ND
	Naftaleen	<RG (200) AV: 1,7	< RG (200) AV: 0,41	< RG (200) AV: 5,8
Stookolie	1,3-Butadieen	ND	ND	ND
	Benzeen**	25	6	65
	Isopreen	ND	ND	ND
	Naftaleen**	22	24	49

* Bij 15°C voor benzine, nafta, pygas, diesel en kerosine; bij 50°C voor stookolie

** Gebaseerd op de monsters met een detectiegrens lager dan 100 mg/Nm³

Bijlage 1 Tankopslagbedrijven die hebben bijgedragen

De volgende VOTOB-leden hebben het onderzoek gefinancierd en hebben monsters ter beschikking gesteld:

- Aircraft Fuel Supply (AFS)
- Eurotank Amsterdam (ETA)
- Evos:
 - Evos Amsterdam West
 - Evos Amsterdam East
- Exolum Amsterdam
- Koninklijke Vopak
 - VOPAK Terminal Europoort
 - VOPAK Terminal Eemshaven
- Koole Terminals
 - Koole Terminal Minerals (KTM)
 - Koole Terminal Botlek (KTB)

Het volgende VOTOB-lid heeft analyseresultaten ter beschikking gesteld voor het onderzoek:

- Zenith Energy

De volgende tankopslagbedrijven hebben het onderzoek mede gefinancierd en hebben monsters ter beschikking gesteld:

- Alkion Terminal Amsterdam (ATA)
- ENVIEM Oil Nederland (ENVIEM), terminal in Nigtevecht

Het volgende tankopslagbedrijf heeft analyseresultaten ter beschikking gesteld voor het onderzoek:

- VARO Energy Netherlands (VARO)
 - VARO Amsterdam
 - VARO Geertruidenberg
 - VARO Hengelo
 - VARO Utrecht
 - VARO Zwolle

DCMR heeft analyseresultaten van dampconcentratie metingen in stookolietanks ter beschikking gesteld voor het onderzoek.

Bijlage 2 Resultaat per monster

De analyseresultaten per monster zijn in de volgende tabel aangegeven. De verklaring is als volgt:

- DVPE: dampspanning (DVPE) bij 15°C, behalve voor stookolie (bij 50°C)
- VI_1,3-b: gehalte 1,3-butadien in de vloeistof
- VI_benz: gehalte benzeen in de vloeistof
- VI_isopr: gehalte isopreen in de vloeistof
- VI_naftal: gehalte naftaleen in de vloeistof
- Da_1,3-b: gehalte 1,3-butadien in de damp bij 15°C, behalve voor stookolie (bij 50°C)
- Da_benz: gehalte benzeen in de damp bij 15°C, behalve voor stookolie (bij 50°C)
- Da_isopr: gehalte isopreen in de damp bij 15°C, behalve voor stookolie (bij 50°C)
- Da_naftal: gehalte naftaleen in de damp bij 15°C, behalve voor stookolie (bij 50°C)
- ID: identificatienummer van het monster
- ND: niet gedetecteerd (lager dan de rapportagegrens)
- Nafta li: nafta met een dampspanning (DVPE) > 50kPa
- Nafta zw: nafta met een dampspanning (DVPE) < 50kPa

Tabel B2.1 – Analyseresultaat per monster

ID	Product	DVPE [kPa]	VI_1,3-b [%m/m]	VI_benz [%m/m]	VI_isopr [%m/m]	VI_naftal [%m/m]	Da_1,3-b [mg/m ³]	Da_benz [mg/m ³]	Da_isopr [mg/m ³]	Da_naftal [mg/m ³]
4	Benzine	54	ND	0,742	0,001	0,243	ND	3670	ND	ND
22	Benzine	50,4	0,001	1,218	0,024	0,27	ND	4630	360	ND
23	Benzine	52,9	0,001	1,1	0,009	0,205	ND	4090	140	ND
41	Benzine	93,6	ND	1,098	0,014	0,406	ND	3660	210	ND
113	Benzine	56,6	ND	0,252	ND	0,112	ND	1130	ND	ND
114	Benzine	53,2	ND	0,742	0,04	0,157	ND	3270	350	ND
115	Benzine	52,9	ND	1,069	ND	0,082	ND	3160	ND	ND
487	Benzine	84,2	ND	1,074	0,006	0,208	ND	6950	ND	ND
488	Benzine	58,6	ND	1,101	ND	0,053	ND	3760	ND	ND
491	Benzine	51,3	ND	0,364	ND	0,24	ND	1800	ND	ND
506	Benzine	82,1	0,006	1,467	0,082	0,195	ND	5700	1940	ND
524	Benzine	58,1	ND	0,644	0,018	0,153	ND	3630	340	ND
525	Benzine	58,3	ND	0,766	0,018	0,109	ND	3690	340	ND
526	Benzine	59,3	0,002	0,605	0,004	0,089	ND	2950	ND	ND
541	Benzine	52,9	ND	0,8404	0,0456	0,0895	ND	3127,5	ND	ND
542	Benzine	52,6	ND	0,6555	ND	0,3815	ND	1356,6	ND	ND
2	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,2	ND	ND	ND	ND
3	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,17	ND	ND	ND	ND
7	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,27	ND	ND	ND	ND
8	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,25	ND	ND	ND	ND
9	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,49	ND	ND	ND	ND
25	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,21	ND	ND	ND	ND

ID	Product	DVPE [kPa]	VI_1,3-b [%m/m]	VI_benz [%m/m]	VI_isopr [%m/m]	VI_naftal [%m/m]	Da_1,3-b [mg/m³]	Da_benz [mg/m³]	Da_isopr [mg/m³]	Da_naftal [mg/m³]
26	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,19	ND	ND	ND	ND
44	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,23	ND	ND	ND	ND
92	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,09	ND	ND	ND	ND
93	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,14	ND	ND	ND	ND
94	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,08	ND	ND	ND	ND
116	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,23	ND	ND	ND	ND
117	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,13	ND	ND	ND	ND
118	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,26	ND	ND	ND	ND
484	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,22	ND	ND	ND	ND
485	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,16	ND	ND	ND	ND
527	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND
528	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND
529	Diesel	<1	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND
545	Diesel	7,75	ND	0,0208	ND	0,0467	ND	40,6	ND	7,5
546	Diesel	7,75	ND	0,0205	ND	0,4002	ND	23,2	ND	1,7
1	Kerosine	1,4	ND	ND	ND	0,48	ND	ND	ND	ND
71	Kerosine	<1	ND	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	ND
72	Kerosine	<1	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	ND
73	Kerosine	<1	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	ND
119	Kerosine	<1	ND	ND	ND	0,89	ND	ND	ND	ND
120	Kerosine	<1	ND	ND	ND	0,73	ND	ND	ND	ND
121	Kerosine	<1	ND	ND	ND	0,64	ND	ND	ND	ND
13	Nafta li	38,5	ND	4,238	ND	0,02	ND	17700	ND	ND
32	Nafta li	9	0,002	0,338	0,005	0,572	ND	1380	ND	ND
40	Nafta li	5,4	ND	0,082	ND	0,48	ND	740	ND	ND
123	Nafta li	27,7	ND	1,429	ND	ND	ND	6260	ND	ND
125	Nafta li	25,6	ND	0,314	ND	0,338	ND	990	ND	ND
492	Nafta li	8,1	0,003	0,345	0,005	0,521	ND	1320	ND	ND
504	Nafta li	47,1	0,019	0,035	ND	0,966	2200	ND	ND	ND
515	Nafta li	48,7	ND	1,02	ND	ND	ND	6630	ND	ND
516	Nafta li	43,9	ND	0,762	ND	ND	ND	4590	ND	ND
517	Nafta li	29,4	ND	1,172	ND	0,356	ND	4700	ND	ND
543	Nafta li	45,9	ND	1,5726	ND	0,057	ND	2155,1	ND	ND
10	Nafta zw	61,2	ND	2,23	0,002	0,005	ND	10500	ND	ND
14	Nafta zw	110,3	0,013	1,032	ND	0,317	ND	3940	ND	ND
28	Nafta zw	86,3	ND	2,162	0,001	0,001	ND	8130	ND	ND
29	Nafta zw	86	ND	2,241	ND	0,001	ND	9110	ND	ND
31	Nafta zw	57,4	ND	0,696	0,001	0,008	ND	2910	ND	ND
52	Nafta zw	82,5	ND	0,067	ND	0,724	ND	490	ND	ND
77	Nafta zw	63,8	ND	0,089	ND	ND	ND	1506	ND	ND
78	Nafta zw	70,6	ND	0,089	ND	ND	ND	564	ND	ND

ID	Product	DVPE [kPa]	VI_1,3-b [%m/m]	VI_benz [%m/m]	VI_isopr [%m/m]	VI_naftal [%m/m]	Da_1,3-b [mg/m ³]	Da_benz [mg/m ³]	Da_isopr [mg/m ³]	Da_naftal [mg/m ³]
79	Nafta zw	73,3	ND	3,691	ND	0,091	ND	19271	ND	ND
122	Nafta zw	81,8	ND	2,242	0,011	0,008	ND	8580	ND	ND
124	Nafta zw	56,4	ND	0,669	ND	ND	ND	2910	ND	ND
126	Nafta zw	118	0,072	0,797	ND	0,536	6370	2940	ND	ND
502	Nafta zw	93,8	ND	2,712	ND	ND	ND	10880	ND	ND
503	Nafta zw	71,9	ND	0,029	ND	0,02	ND	390	ND	ND
544	Nafta zw	74,8	ND	0,5397	ND	0,0035	ND	2116,5	ND	ND
34	Pygas	79,5	0,007	1,353	0,114	0,409	ND	4450	1660	ND
490	Pygas	50,6	0,072	36,291	2,57	0,065	4560	75800	73700	ND
505	Pygas	69,1	0,133	13,898	0,905	0,229	10000	70400	26800	ND
507	Pygas	23,7	0,04	36,003	0,562	1,68	3200	142000	13600	ND
530	Pygas	-	-	47,2	-	-	-	-	-	-
531	Pygas	-	-	29	-	-	-	-	-	-
532	Pygas	-	-	35,62	-	-	-	-	-	-
533	Pygas	-	-	36,59	-	-	-	-	-	-
534	Pygas	41,3	-	31,68	-	-	-	-	-	-
535	Pygas	20,2	-	32,65	-	-	-	-	-	-
536	Pygas	-	-	33,88	-	-	-	-	-	-
537	Pygas	-	-	34,3	-	-	-	-	-	-
538	Pygas	18,1	-	37,62	-	-	-	-	-	-
539	Pygas	39	0,304	35,001	1,209	0,109	25500	96300	29600	ND
128	Pygas laag aromaten	2,1	ND	0,043	0,007	0,556	110	250	ND	ND
48	Stookolie	<1	ND	ND	ND	1,14	ND	ND	ND	ND
98	Stookolie	<1	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND
99	Stookolie	<1	ND	ND	ND	0,2	ND	ND	ND	ND
100	Stookolie	<1	ND	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	ND
439	Stookolie	-	-	-	-	-	ND	13	-	-
513	Stookolie	<1	ND	ND	ND	0,27	ND	ND	ND	ND
128	Pygas laag aromaten	2,1	ND	0,043	0,007	0,556	110	250	ND	ND



Kenmerk R001-1282274MCP-V05-nnc-NL

Bijlage 3 Analyserapport Saybolt

Report Number 12002/00028470/21, dated 21 December 2021



ZZS Study

for



Report Number: **12002/00028470/21**
Work Order Number: **P001-1282274MCP-V01**
Final Report

Please be advised that all information provided through this email and any attachment is subject to the Confidentiality Policy of Core Lab. Saybolt complies with all applicable data protection laws and respect information and privacy rights of individuals when processing, transmitting, storing any personal or otherwise sensitive data. Uncertainties, available on request, apply in the evaluation of the test results. All tests are conducted according to the latest version of the methods unless another version is specifically indicated. Where available and for convenience purposes, the tested sample has been checked for compliance with supplied specifications, without accepting any liability. In case of dispute or concern, we refer to the interpretation of test results as defined in ASTM D3244, IP 367, ISO 4259 or GOST 33701. This report shall not be partially copied and reproduced without the written permission of the laboratory.

SAYBOLT NEDERLAND B.V.
StoomLoggerweg 12
Vlaardingen, 3133 KT
Phone: +31 (0) 10 460 9911
Fax: +31 (0) 10 435 3600

January 8, 2022

Attention: Mr. M. Schoonheim, Mr. R.van der Auweraert & Mr. M. Pessemier
Subject: ZZS Study
Project number: 1282274
Quotation Number: AS.RvR.21.2178

Dear Sirs,

Saybolt has been requested to sampled different shoretanks/products (Gasoline, Reformate, Diesel/Gasoil, Kerosene, Naphtha, Pygas and Fuel Oil) at several terminals in the Amsterdam area and Rotterdam area. Sample was taken in triplicate in order to conducted the following analysis:

- Vapour Pressure
- Analysis ZZS in fluid phase
- Analysis ZZS in vapor phase

All analysis for vapour pressure and ZZS in fluid phase were measured at our Saybolt Facility in Vlaardingen. The third container was shipped to Kiwa Technology in Apeldoorn for ZZS in the vapor phase analysis.

Yours Sincerely,

Ted Windhorst
Account Manager
ted.windhorst@corelab.com
+31 10 460 9259
saybolt.nl.as@corelab.com

Within this report:

- I. Task Description
- II. Summary Method Description
- III. Results
- IV. Quality Control Results

I. Task Description

The objective of this study was to determine the vapor pressure and ZZS compounds (1,3 butadiene, Benzene, Isoprene and Naphthalene) of several products sampled on terminals/tanks in Amsterdam and Rotterdam area:

- Aircraft Fuel Supply (AFS)
- Eurotank Amsterdam (ETA)
- EVOS Amsterdam (EVOS)
- Exolum Amsterdam (Exolum)
- Oiltanking Amsterdam (OTA)
- Koninklijke Vopak Terminal Europoort (Vopak)
- Koole Terminal Minerals (KTM)
- Koole Terminal Botlek (KTB)
-

The vapour pressure was measured using EN 13016-1 using Grabner Minivap instrument. The ZZS compounds were measured using two methods ASTM D 6729 (for naphtha, gasoline, reformate and pygas) and ASTM D 7900 modified (diesel/gas oil, kerosene and fuel oil).

II. Summary Method Description

NEN-EN 13016-1: Vapour pressure – Determination of air saturated vapour pressure (ASVP) and calculated dry vapour pressure equivalent (DVPE)

A cooled air saturated sample of known volume is injected into a thermostatically controlled evacuated chamber, or into a chamber that is evacuated by means of moveable piston after sample introduction, the internal volume of which is five times that of the total portion introduced into the chamber. After injection into the chamber, the sample is allowed to reach thermal equilibrium at the test temperature of 37.8°C. The resulting total pressure is equivalent to the vapour pressure of the sample and the partial pressure of the dissolved air and is measured using a pressure sensor and indicator. The measured total vapour pressure can be converted to a dry vapour pressure equivalent (DVPE) by use of a correlation formula.

ASTM D 6729: Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography.

Representative samples of the petroleum liquid are introduced into a gas chromatograph equipped with an open tubular (capillary) column coated with the specified stationary phase. Helium carrier gas transports the vaporized sample through the column, in which it is partitioned into individual components which are sensed with a flame ionization detector as they elute from the end of the column. The detector signal is recorded digitally by way of an integrator or integrating computer. Each eluting component is identified by comparing its retention time to that established by analyzing reference standards or samples under identical conditions. The concentration of each component in mass percent is determined by normalization of the peak areas after correction of selected components with detector response factors. The unknown components are reported individually and as a summary total.

ASTM D 7900: Determination of Light Hydrocarbons in Stabilized Crude Oils by Gas Chromatography.

An amount of internal standard is quantitatively added to an aliquot of the stabilized crude oil. A portion of this mixture is injected into a pre-column in series via a splitter with a capillary analytical column. When the n-nonane has quantitatively passed to the analytical column, the pre-column is back-flushed to vent the higher boiling components. The individual components are identified by comparison with reference chromatograms and a database of hydrocarbon compounds. The boiling point distribution up to and including n-nonane (n-C9) is calculated. This method is modified by extending the back flush time to be sure naphthalene eluted completely.

ASTM D 4057: Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

The preferred manual sampling devices and processes are those that do not require the sample to be transferred from the primary sample container to an intermediate container. Sampling devices shall be designed, constructed, and maintained to ensure that they perform the purpose or function for which they are intended. They shall be of sufficient strength to withstand pressures likely to be generated and sufficiently robust to withstand normal handling. Liquid sampling devices shall be leak-tight to maintain the initial characteristics of the sample. Materials of construction for sampling devices and their accessories should be compatible with the product sampled and ensure that there will be no interaction between the product and the sampling device that would affect the integrity of either.

If there is any question regarding the applicability of the sampling device to a specific product, testing should be performed to verify compatibility. Table 2 contains a listing of commonly used manual sampling devices for liquid products; categorized by the method by which the sampler is filled.

TABLE 2 Commonly Used Manual Sampling Devices for Liquid Products

Top Fill	Flow Through/Trap	Bottom Fill
Cage/weighted bottle	Zone/Core	Dead bottom sampler (Bacon Bomb)
Weighted beaker	Core/interface	Tube
Tap	Bottom water and ROB/OBQ High pressure cylinders	

Example of sampling containers:



III. Main Results

Product	Number	Sampled Date	1,3 butadiene	Benzene	Isoprene	Naphthalene	ASVP	DVPE
Kerosine	33	2021-09-23	<0.01	<0.01	<0.01	0.48	4.2	<1.0
Diesel	45	2021-10-19	<0.01	<0.01	<0.01	0.22	<4.0	<1.0
Diesel	46	2021-10-19	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	<4.0	<1.0
Gasoline	26	2021-09-22	<0.001	0.742	0.001	0.243	59.9	54.0
Naphtha	27	2021-09-22	<0.001	2.230	0.002	0.005	67.4	61.2
Reformate	28	2021-09-22	<0.001	4.238	<0.001	0.020	43.8	38.5
Diesel	29	2021-09-22	<0.01	<0.01	<0.01	0.25	<4.0	<1.0
Diesel	32	2021-09-23	<0.01	<0.01	<0.01	0.27	<4.0	<1.0
Diesel	39	2021-09-27	<0.01	<0.01	<0.01	0.49	<4.0	<1.0 **
Naphtha	40	2021-09-27	0.013	1.032	<0.001	0.317	118.2	110.3
Naphtha	41	2021-10-15	<0.001	2.712	<0.001	<0.001	101.1	93.8
Gasoline	48	2021-10-21	<0.001	1.074	0.006	0.208	91.4	84.2
Gasoline	49	2021-10-25	<0.001	1.101	<0.001	0.053	64.7	58.6
Naphtha	50	2021-10-25	<0.001	0.029	<0.001	<0.001	78.4	71.9
Reformate	55	2021-11-14	<0.001	1.172	<0.001	0.356	34.4	29.4
Pygas	62	2021-12-17	0.304	35.001	1.209	0.109	44.3	39.0
Diesel	21	2021-09-17	<0.01	<0.01	<0.01	0.21	<4.0	<1.0
Naphtha	22	2021-09-17	<0.001	2.162	0.001	0.001	93.4	86.3
Gasoline	23	2021-09-17	0.001	1.218	0.024	0.270	56.2	50.4
Reformate	24	2021-09-17	<0.001	0.696	0.001	0.008	63.4	57.4
Pygas	25	2021-09-17	0.007	1.353	0.114	0.409	86.3	79.5
Naphtha	35	2021-09-25	<0.001	2.241	<0.001	0.001	93.1	86.0
Diesel	36	2021-09-25	<0.01	<0.01	<0.01	0.19	4.2	<1.0
Gasoline	37	2021-09-25	0.002	0.338	0.005	0.572	13.3	9.0
Gasoline	38	2021-09-26	0.001	1.100	0.009	0.205	58.8	52.9
Pygas	51	2021-10-27	0.072	36.291	2.570	0.065	56.4	50.6
Gasoline	16	2021-09-14	<0.001	0.082	<0.001	0.480	9.5	5.4
Naphtha	17	2021-09-14	<0.001	0.067	<0.001	0.724	89.4	82.5
Diesel	18	2021-09-15	<0.01	<0.01	<0.01	0.23	<4.0	<1.0
Fuel Oil	19	2021-09-15	<0.01	<0.01	<0.01	1.14	<4.0	<1.0
Gasoline	20	2021-09-16	<0.001	1.098	0.014	0.406	100.9	93.6
Gasoline	44	2021-10-16	<0.001	0.364	<0.001	0.240	57.1	51.3
Gasoline	47	2021-10-21	0.003	0.345	0.005	0.521	12.3	8.1
Naphtha	52	2021-10-29	0.019	0.035	<0.001	0.966	52.8	47.1
Gasoline	53	2021-10-29	0.006	1.467	0.082	0.195	89.0	82.1
Gasoline	54	2021-10-30	0.133	13.898	0.905	0.229	75.5	69.1
Kerosine	1	2021-09-13	<0.01	<0.01	<0.01	0.89	4.5	<1.0
Gasoline	2	2021-09-13	<0.001	0.742	0.040	0.157	59.1	53.2
Kerosine	3	2021-09-13	<0.01	<0.01	<0.01	0.64	4.4	<1.0
Diesel	4	2021-09-13	<0.01	<0.01	<0.01	0.23	<4.0	<1.0
Naphtha	5	2021-09-13	<0.001	1.429	<0.001	<0.001	32.6	27.7
Diesel	6	2021-09-13	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	<4.0	<1.0
Diesel	7	2021-09-13	<0.01	<0.01	<0.01	0.26	<4.0	<1.0
Reformate	8	2021-09-13	<0.001	0.314	<0.001	0.338	30.5	25.6
Naphtha	9	2021-09-13	<0.001	2.242	0.011	0.008	88.7	81.8
Naphtha	10	2021-09-13	<0.001	0.669	<0.001	<0.001	62.4	56.4
Reformate	11	2021-09-13	0.072	0.797	<0.001	0.536	126.2	118.0
Gasoline	12	2021-09-14	<0.001	0.252	<0.001	0.112	62.6	56.6
Gasoline	13	2021-09-14	<0.001	1.069	<0.001	0.082	58.8	52.9
Pygas	14	2021-09-14	<0.001	0.043	0.007	0.556	6.1	2.1
Kerosine	15	2021-09-14	<0.01	<0.01	<0.01	0.73	4.5	<1.0

Product	Number	Sample Date	1,3 butadiene	Benzene	Isoprene	Naphthalene	ASVP	DVPE
Diesel	30	2021-09-22	<0.01	<0.01	<0.01	0.20	<4.0	<1.0
Diesel	31	2021-09-22	<0.01	<0.01	<0.01	0.17	<4.0	<1.0

Product	Number	Sample Date	1,3 butadiene	Benzene	Isoprene	Naphthalene	ASVP	DVPE
Gasoline	56	2021-11-17	<0.001	0.644	0.018	0.153	64.1	58.1
Gasoline	57	2021-11-17	<0.001	0.766	0.018	0.109	64.4	58.3
Gasoline	58	2021-11-17	0.002	0.605	0.004	0.089	65.4	59.3
Diesel	59	2021-11-17	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<4.0	<1.0
Diesel	60	2021-11-17	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<4.0	<1.0
Diesel	61	2021-11-17	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<4.0	<1.0

Product	Report Number	Sample Date	1,3 butadiene	Benzene	Isoprene	Naphthalene	ASVP	DVPE
Diesel	91722	2021-09-24	<0.01	<0.01	<0.01	0.09	<4.0	<1.0
Diesel	91722	2021-09-24	<0.01	<0.01	<0.01	0.08	<4.0	<1.0
Diesel	91722	2021-09-24	<0.01	<0.01	<0.01	0.14	<4.0	<1.0
Fuel Oil	91722	2021-09-24	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	c.n.b.d.	c.n.b.d.
Fuel Oil	91722	2021-09-24	<0.01	<0.01	<0.01	0.20	<4.0	<1.0
Fuel Oil	91722	2021-09-25	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	<4.0	<1.0
Kerosine	91732	2021-10-06	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	4.5	<1.0
Kerosine	91732	2021-10-06	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	4.7	<1.0
Kerosine	91732	2021-10-07	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	4.8	<1.0
Pygas	91732	2021-11-08	0.040	36.003	0.562	1.680	28.5	23.7
Naphtha	91732	2021-10-11	<0.001	3.691	<0.001	0.091	79.9	73.3
Naphtha	91732	2021-10-11	<0.001	0.089	<0.001	<0.001	77.1	70.6
Naphtha	91732	2021-10-11	<0.001	0.089	<0.001	<0.001	70.1	63.8
Fuel Oil	93006	2021-11-15	<0.01	<0.01	<0.01	0.27	<4.0	<1.0
Fuel Oil	93006	2021-11-16	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	<4.0	<1.0
Naphtha	93006	2021-11-17	<0.001	1.020	<0.001	<0.001	54.7	48.7
Naphtha	93006	2021-11-19	<0.001	0.762	<0.001	<0.001	49.4	43.9

*c.n.b.d. can not be done (matrix too heavy for method)
Sample dilution with AMN 1:4 showed <1.0 kPa*

IV. Quality Control

a. Vapour Pressure - NEN-EN 13016-1

Repeatability: $r = 0.90 \text{ kPa}$

ISO 5725 repeatability $r = 2 \sigma_r \sqrt{2}$. ($\approx 2.8 \times \sigma_r$)

	Gasoline	Naphtha	Crude
Number of Observation	10	10	10
Average	77.1	16.4	34.7
Standard Deviation σ_r	0.21	0.28	0.42
Outliers	0	0	0
Standard deviation repeatability σ_r (ASTM D 5191 repeatability $r/2.8$)	0.53	0.53	0.89
Standard deviation repeatability σ_r (EN13016-1 repeatability $r/2.8$)	0.32	0.32	
Ratio σ_r / σ_r ASTM D 5191	0.40	0.53	0.47
Ratio σ_r / σ_r En 13016-1	0.66	0.88	

Reproducibility: $R = 1.58 \text{ kPa}$

ISO 5725 reproducibility $R = 2 \sigma_R \sqrt{2}$. ($\approx 2.8 \times \sigma_R$)

	Gasoline	Naphtha
Number of Observation	10	10
Average	76.27	15.71
Standard Deviation σ_R	0.34	0.24
Outliers	0	0
Standard deviation reproducibility σ_R ASTM D 5191 reproducibility $R/2.8$	0.98	0.98
Standard deviation reproducibility σ_R EN 13016-1 reproducibility $R/2.8$	0.56	0.56
Ratio σ_R / σ_R ASTM D 5191	0.35	0.24
Ratio σ_R / σ_R EN 13016-1	0.61	0.43

Quantification limit

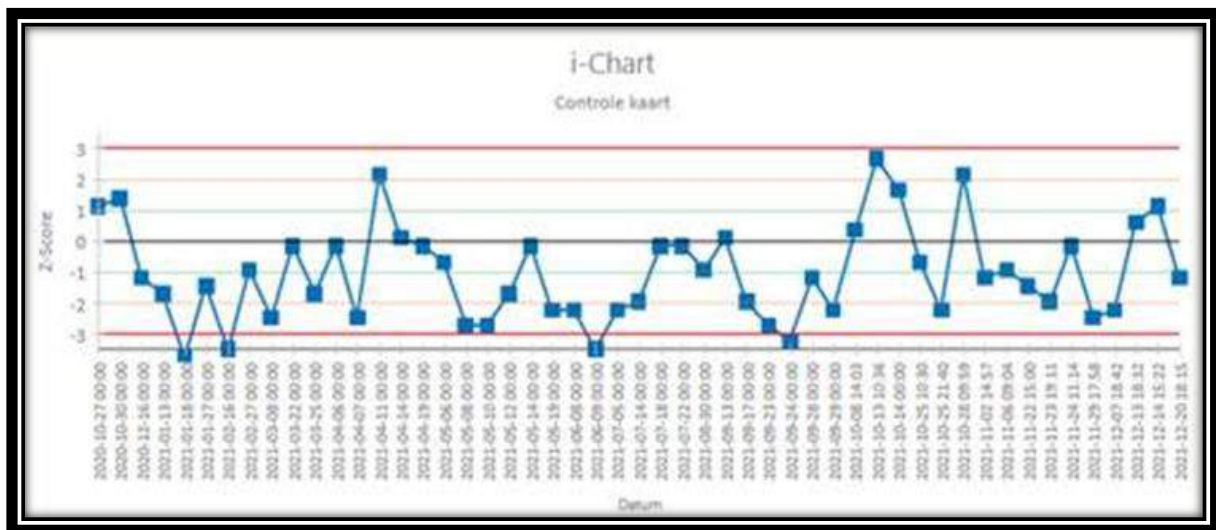
Result	Naphtha	Crude
Number of Observation	10	10
Measured standard deviation σ_r	0.28	0.42

Outliers	0	0
Reporting limit (=6* σ_r)	1.65	2.55

Control chart:

Period	2018-05-07 to Current
Expected Value	
Average	104.56
Standard Deviation	0.5613
Quantity	195
Summation of all data	20388.32
Summation of all data (^2)	2131771.52

Period	2018-05-07 to Current
Average	104.56
Expected Value	105.07
Standard Deviation	0.5613
Number of Observation	195



Round robin results:

Matrix	Method	Parameter	Vlaardingen	ASTM Average Result	Method Reproducibility					
Jet Fuel	ASTM D 5191	DVPE	46.0	46.2	1.6	1.1	0.3	0.9	0.5	0.4
Jet Fuel	ASTM D 5191	DVPE	45.75	46.4	1.6	1.9	0.6	0.8	0.1	0.1
Jet Fuel	ASTM D 5191	DVPE	43.9	44.7	1.6	1.6	0.5	0.7	0.4	0.4
Gasoline	ASTM D 5191	TVP	9.41	9.393	0.3	0.7	0.2	0.1	0.2	0.1
Gasoline	ASTM D 5191	DVPE	8.53	8.529	0.2	0.3	0.0	0.1	0.0	0.0
Gasoline	ASTM D 5191	DVPE EPA	8.75	8.637	0.2	0.3	0.2	0.8	0.1	0.1
Naphtha	ASTM D 5191	TVP	7.0	7.043	0.2	0.2	0.1	0.4	0.5	0.5

Matrix	Method	Parameter	Vlaardingen	ASTM Average Result	Method Reproducibility	1	2	3	4	5	6	7	8
Naphtha	ASTM D 5191	DVPE		6.2	6.2253	0	0	0	0	0	0	0	0
Jet Fuel	ASTM D 5191	DVPE	46.0	46.2	1.611	0	0	0	0	0	0	0	0
Jet Fuel	ASTM D 5191	DVPE	45.75	46.4	1.698	0	0	0	0	0	0	0	0
Jet Fuel	ASTM D 5191	DVPE	43.9	44.7	1.667	0	0	0	0	0	0	0	0
Gasoline	ASTM D 5191	TVP	9.41	9.393	0.338	0	0	0	0	0	0	0	0
Gasoline	ASTM D 5191	DVPE	8.53	8.529	0.323	0	0	0	0	0	0	0	0
Gasoline	ASTM D 5191	DVPE EPA	8.75	8.637	0.3283	0	0	0	0	0	0	0	0
Napht ha	ASTM D 5191	TVP	7.0	7.043	0.232	0	0	0	0	0	0	0	0

						8	.	.
						6	4	5
Napht ha	ASTM D 5191	DVPE	6.2	6.225	0.2 3	0	-	-
						3	0	0
						3	1	.
						3	2	2
						3	2	3

b. Gas Chromatography ASTM D 6729

Repeatability and Reproducibility of IHA Determinations:

Component	r _{min}	r _{est}	r _{max}	R _{min}	R _{est}	R _{max}	C _{min}	C _{max}
1.3 Butadiene*	4.5	10.2	19.6	22.1	31.1	42.2	0.01	0.05
Benzene	2.6	4.7	7.8	11.5	13.8	16.5	0.15	1.86
isoprene*	4.5	10.2	19.6	22.1	31.1	42.2	0.01	0.05
Naphthalene	4.9	6.7	8.9	15.3	25.8	40.3	0.12	0.52

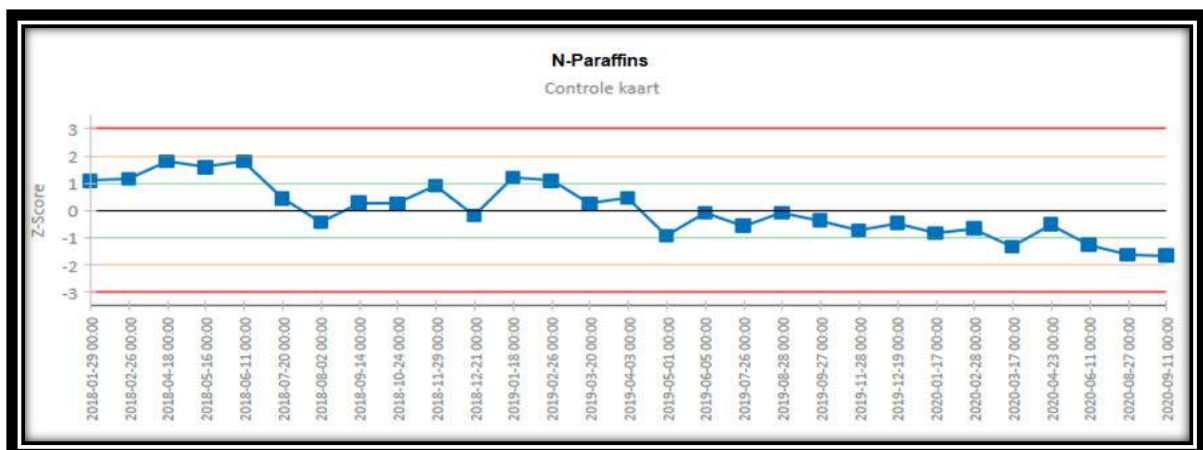
* No details for 1.3 butadiene and Isoprene, numbers based on other diene component

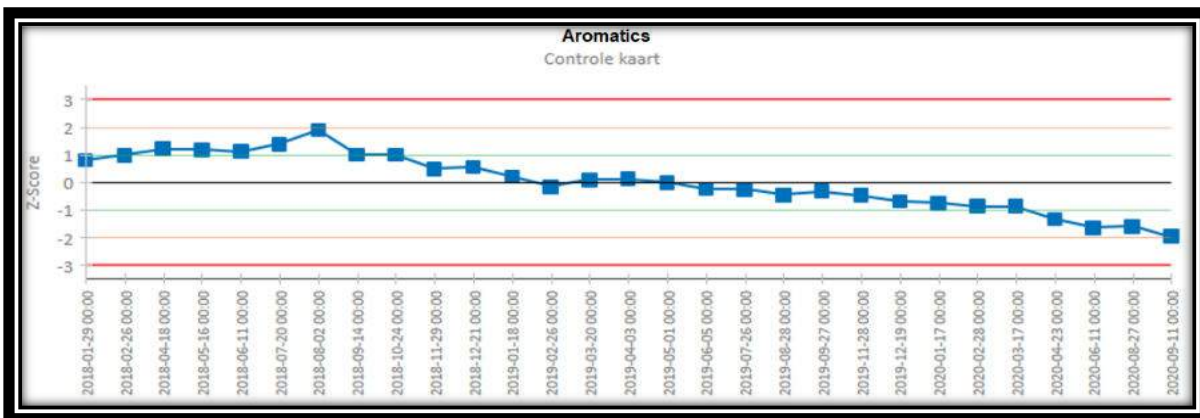
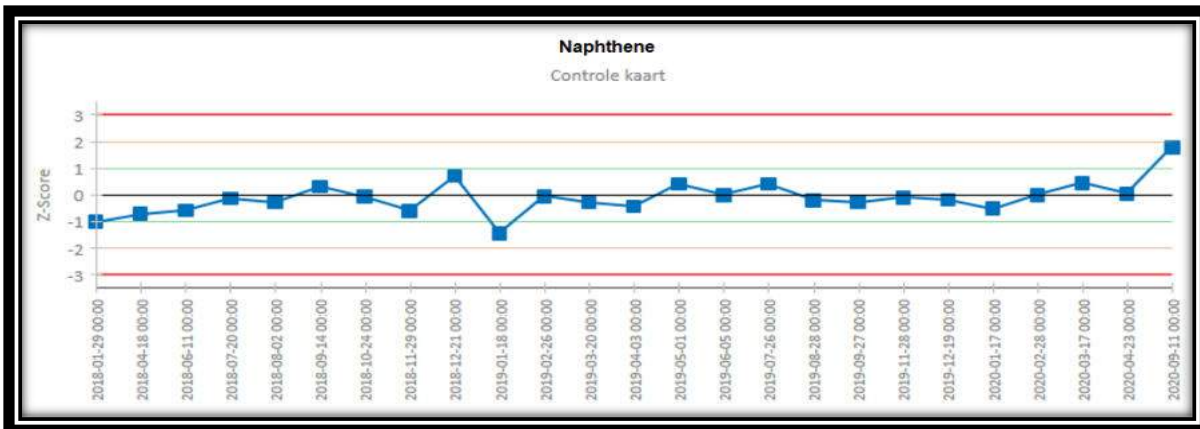
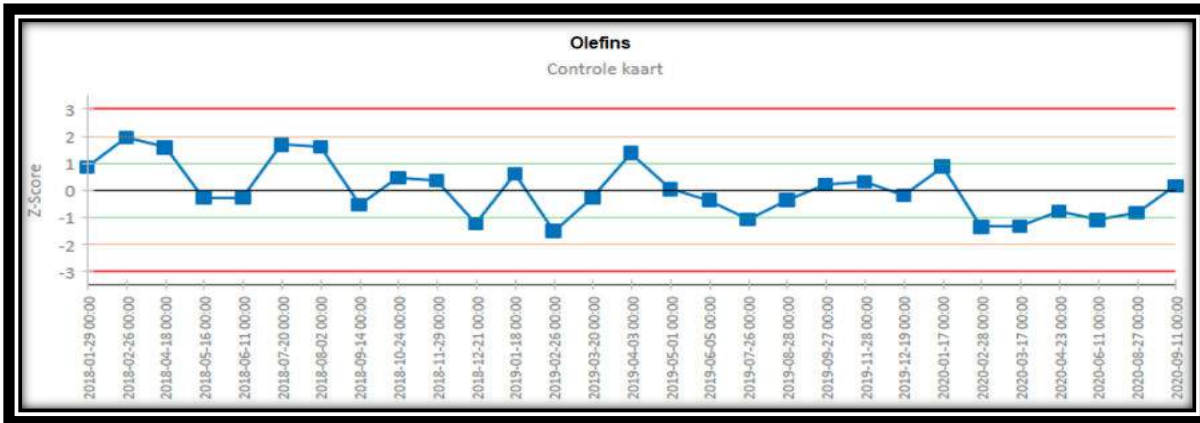
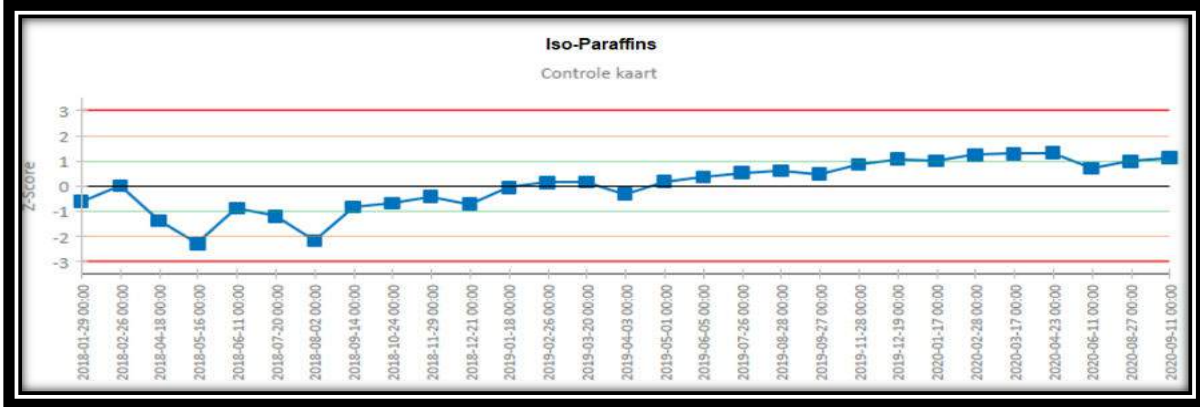
r_{min} lower 95 % confidence limit of r_{est}

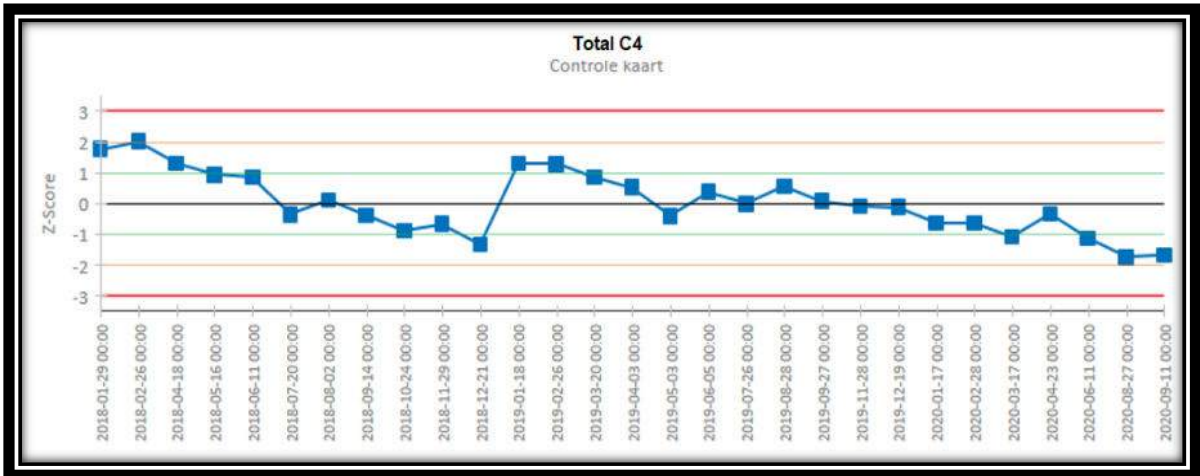
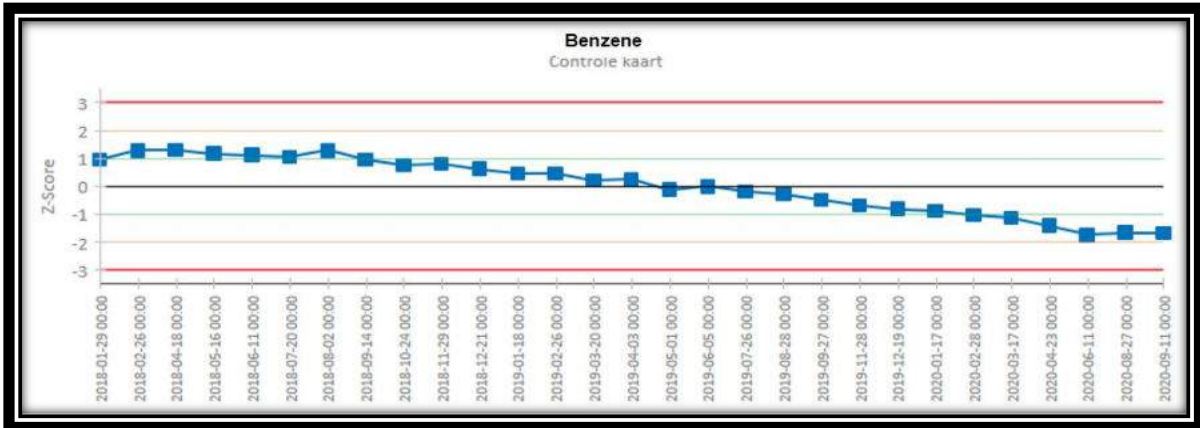
r_{est} repeatability estimate in percent of concentration
 r_{max} upper 95 % confidence limit of r_{est}
 C_{min} lower concentration limit that r_{est} , R_{est} is applicable
 C_{max} upper concentration limit that r_{est} , R_{est} is applicable
 R_{min} , R_{est} , R_{max} same as above except for reproducibility

Control chart:

Period	2018-05-07 to Current						
Expected Value							
Average	104.56						
Standard Deviation	0.5613						
Quantity	195						
Summation of all data	20388.32						
Summation of all data (^2)	2131771.52						
	N-Paraffins	Iso-Paraffins	Olefins	Naphthene	Aromatics	Benzene	Total C4
Average	30.7059	35.3829	0.9137	23.4079	9.3535	4.1398	2.8336
Standard Deviation	0.2098	0.2739	0.1093	0.1670	0.1814	0.1460	0.1381
Number of Observation	29	29	29	29	29	29	29







Round robin results:

Parameter	Vlaardingen	ASTM Average Result	Method Reproducibility	Reproducibility of this research	Calc Z-score RR (ASTM)	Z-Score method (Shell)
Benzene	0.770	0.7521	0.076	0.0863	0.6	0.7
Heptane	0.020	0.0205	0.0043	0.0064	-0.2	-0.3
Pentane	15.870	15.856	0.892	0.6300	0.1	0.0

c. ASTM D 7900:

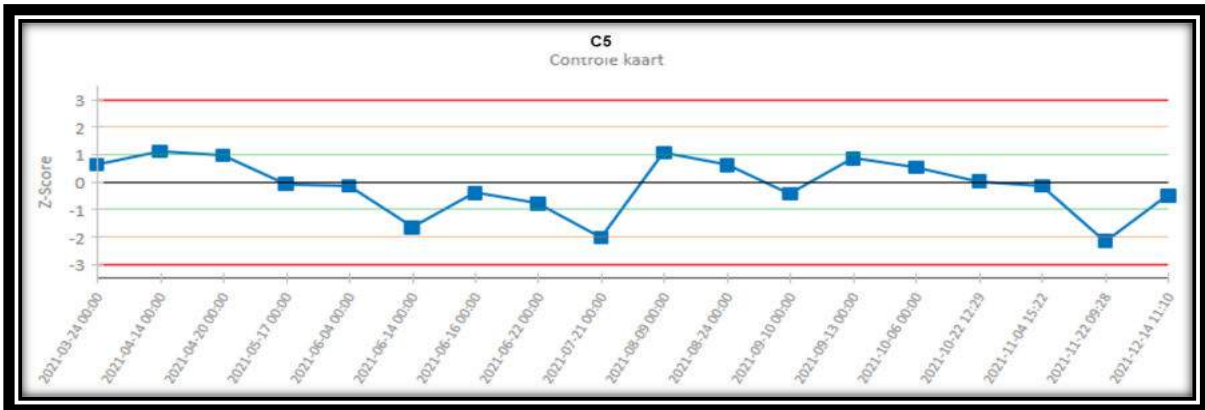
Repeatability $r = 0.01982(x+8)$

Reproducibility $R = 0.1267(x+8)$

Control chart:

	Benzene	Nonane	C1-C4	C5	C8-C9
Average	0.1035	0.2193	1.1313	1.7957	6.3046
Standard Deviation	0.0023	0.0085	0.0901	0.0354	0.2060
Number of Observation	46	46	46	46	46





End of Report



Kenmerk R001-1282274MCP-V05-nnc-NL

Bijlage 4 Analyserapport KIWA

Project 21-0572, 16 december 2021

ANALYSERAPPORT

Blad 1 van 5

Datum rapport : 16 december 2021
Projectnummer : 21-0572 Headspace brandstofmonsters

Gegevens opdrachtgever

Naam : Tauw BV
Adres : Postbus 133
Woonplaats : 7400AC Deventer
T.a.v. : Dhr. Michiel Pessemier

Doel analyse

Het bepalen van het gehalte aan 1,3-butadien, isopreen, benzeen en naftaleen in de headspace van een brandstofmonster.

Werkwijze

Het monster wordt gekoeld in een klimaatkast van 0 °C gedurende tenminste 25 minuten. Hierna wordt 25 ml gepipetteerd in een erlenmeyer met septum. Deze wordt in een klimaatkast van 15 °C geplaatst (voor stookolie geldt 50 °C). Na minimaal 20 minuten wordt 1 ml van de headspace geïnjecteerd in een Tedlarbag die kwantitatief is gevuld met 2,0 liter zuivere stikstof (verdunningsfactor is 2000).

De analyse wordt gedaan met behulp van een temperatuurgeprogrammeerde gaschromatograaf met een capillaire kolom en een massaselectieve detector (GC-MS).

De gerapporteerde waarden betreffen de concentraties die aanwezig zijn in de headspace.

Toegepast meetsysteem

Fabrikant	GC	Massaspectrometer
Type	Interscience Thermo Scientific	Interscience Thermo Scientific
Serienummer	Trace 1300 Gas Chromatograph	ISQ QD SQMS
Bouwjaar	s/n 714000002	
	2014	2014

Analyse gegevens

Analyse door : T. Koopman, M. Veldkamp
Resultaat analyse : Zie blad 4 en 5
Paraaf analist :

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "T. Koopman".

Paraaf lab coördinator :
Ing B.J. Gerritsen

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "B.J. Gerritsen".

ANALYSERAPPORT

Monsternr	Product
Tauw01	Kerosine
Tauw02	Benzine
Tauw03	Diesel
Tauw04	Diesel
Tauw05	Benzine
Tauw06	Nafta (zwaar)
Tauw07	Benzine
Tauw08	Diesel
Tauw09	Nafta (licht)
Tauw10	Nafta (licht)
Tauw11	Diesel
Tauw12	Pygas
Tauw13	Nafta (zwaar)
Tauw14	Stookolie
Tauw15	Nafta (licht)
Tauw16	Kerosine
Tauw17	Nafta (zwaar)
Tauw18	Nafta (licht)
Tauw19	Kerosine
Tauw20	Stookolie
Tauw21	Stookolie
Tauw22	Stookolie
Tauw23	Benzine
Tauw24	Benzine
Tauw25	Benzine
Tauw26	Benzine
Tauw27	Benzine
Tauw28	Nafta (licht)
Tauw29	Nafta (licht)
Tauw30	Pygas
Tauw31	Nafta (zwaar)
Tauw32	Nafta (licht)
Tauw33	Nafta (zwaar)
Tauw34	Kerosine
Tauw35/41	Diesel
Tauw36	Diesel
Tauw37/38	Diesel
Tauw39	Diesel
Tauw40	Diesel

ANALYSERAPPORT

	Product
Tauw42	Diesel
Tauw43	Diesel
Tauw44	Diesel
Tauw45	Diesel
Tauw46	Diesel
Tauw47	Kerosine
Tauw48	Kerosine
Tauw49	Kerosine
Tauw50	Nafta (licht)
Tauw51	Nafta (licht)
Tauw52	Nafta
Tauw53	Nafta
Tauw54	Benzine
Tauw55	Benzine
Tauw56	Nafta
Tauw57	Diesel
Tauw58	Benzine
Tauw59	Diesel
Tauw60	Benzine
Tauw61	Pygas
Tauw62	Benzine
Tauw63	Nafta
Tauw64	Benzine
Tauw65	Benzine
Tauw66	Pygas
Tauw67	Reformate
Tauw68	Nafta
Tauw69	Nafta
Tauw70	Diesel
Tauw71	Benzine
Tauw72	Benzine
Tauw73	Benzine
Tauw74	Diesel
Tauw75	Diesel
Tauw76	Stookolie
Tauw77	Stookolie
Tauw78	Pygas

ANALYSERAPPORT

Projectnummer : 21-0572 Headspace brandstofmonsters

Resultaat

Monsternummer	1,3-butadien mg/m ³	Isopreen mg/m ³	Benzeen mg/m ³	Naftaleen mg/m ³
Tauw01	<100	<100	<100	<200
Tauw02	<100	<100	1130	<200
Tauw03	<100	<100	<100	<200
Tauw04	<100	<100	<100	<200
Tauw05	<100	<100	3160	<200
Tauw06	<100	<100	740	<200
Tauw07	<100	350	3270	<200
Tauw08	<100	<100	<100	<200
Tauw09	<100	<100	490	<200
Tauw10	6370	<100	2940	<200
Tauw11	<100	<100	<100	<200
Tauw12	110	<100	250	<200
Tauw13	<100	<100	6260	<200
Tauw14	<100	<100	<100	<200
Tauw15	<100	<100	2910	<200
Tauw16	<100	<100	<100	<200
Tauw17	<100	<100	990	<200
Tauw18	<100	<100	8580	<200
Tauw19	<100	<100	<100	<200
Tauw20	<100	<100	<100	<200
Tauw21	<100	<100	<100	<200
Tauw22	<100	<100	<100	<200
Tauw23	<100	140	4090	<200
Tauw24	<100	210	3660	<200
Tauw25	<100	<100	3670	<200
Tauw26	<100	360	4630	<200
Tauw27	<100	<100	2910	<200
Tauw28	<100	<100	9110	<200
Tauw29	<100	<100	8130	<200
Tauw30	<100	1660	4450	<200
Tauw31	<300	<100	1380	<200
Tauw32	<100	<100	10500	<200
Tauw33	<100	<100	17700	<200
Tauw34	<100	<100	<100	<200
Tauw35/41	<100	<100	<100	<200
Tauw36	<100	<100	<100	<200
Tauw37/38	<100	<100	<100	<200
Tauw39	<100	<100	<100	<200
Tauw40	<100	<100	<100	<200
Tauw42	<100	<100	<100	<200

ANALYSERAPPORT

Projectnummer : 21-0572 Headspace brandstofmonsters

Resultaat

Monsternr	1,3-butadien mg/m ³	Isopreen mg/m ³	Benzeen mg/m ³	Naftaleen mg/m ³
Tauw43	<100	<100	<100	<200
Tauw44	<100	<100	<100	<200
Tauw45	<100	<100	<100	<200
Tauw46	<100	<100	<100	<200
Tauw47	<100	<100	<100	<200
Tauw48	<100	<100	<100	<200
Tauw49	<100	<100	<100	<200
Tauw50	<100	<100	19270	<200
Tauw51	<100	<100	560	<200
Tauw52	<100	<100	3940	<200
Tauw53	<100	<100	1510	<200
Tauw54	<300	<100	1320	<200
Tauw55	<100	<100	1800	<200
Tauw56	<100	<100	10880	<200
Tauw57	<100	<100	<300	<200
Tauw58	<100	<100	6950	<200
Tauw59	<100	<100	<300	<200
Tauw60	<100	<100	390	<200
Tauw61	3200	13600	142000	<200
Tauw62	10000	26800	70400	<200
Tauw63	2200*	<100	<200	<200
Tauw64	<100	1940	5700	<200
Tauw65	<100	<100	3760	<200
Tauw66	4560	73700	75800	<200
Tauw67	<100	<100	4700	<200
Tauw68	<100	<100	6630	<200
Tauw69	<100	<100	4590	<200
Tauw70	<100	<100	<200	<200
Tauw71	<100	<100	2950	<200
Tauw72	<100	340	3630	<200
Tauw73	<100	340	3690	<200
Tauw74	<100	<100	<100	<200
Tauw75	<100	<100	<200	<200
Tauw76	<100	<100	<100	<200
Tauw77	<100	<100	<100	<200
Tauw78	25500	29600	96300	<200

Rapportagegrenzen zijn voor 1,3-butadien, isopreen en benzeen <100 mg/m³(n) en voor naftaleen is de rapportagegrens <200 mg/m³(n). Echter bij sommige monsters/componenten is de rapportagegrens verhoogd door storende effecten inzake de analyse.

*Tauw63 1,3-butadien is een geschatte waarde, een grote stoepiek bemoeilijkte de kwantificatie.

Bijlage 5 Vergelijking van vloeistof- en dampresultaten

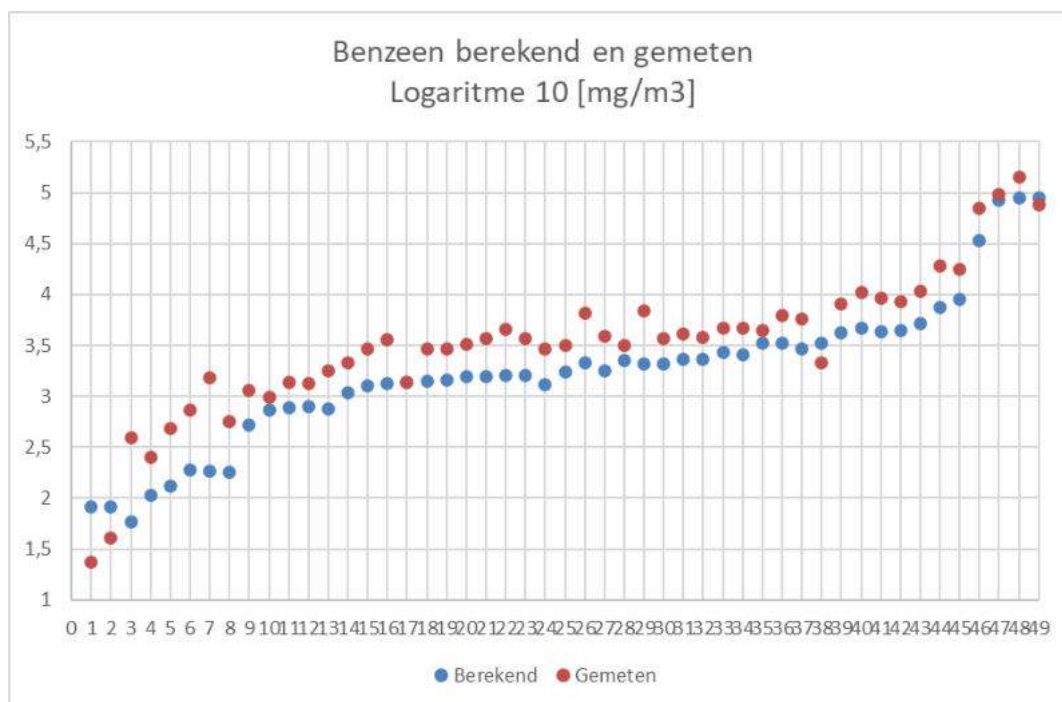
Wijze van vergelijken

Er is uiteraard een verband tussen de concentratie in de vloeistof en in de damp. Bij wijze van controle van de resultaten is nagegaan of de in de vloeistof gemeten concentratie in overeenstemming is met de concentratie die in de damp gemeten en andersom. De berekening van dampconcentratie op basis van de concentratie in de vloeistof is uitgevoerd overeenkomstig MilieuMonitor 14. Deze is gebaseerd op 1) de partiële dampspanning en 2) de ideale gaswet. De methode en de resultaten zijn in respectievelijk bijlage 5a en bijlage 5b aangegeven.

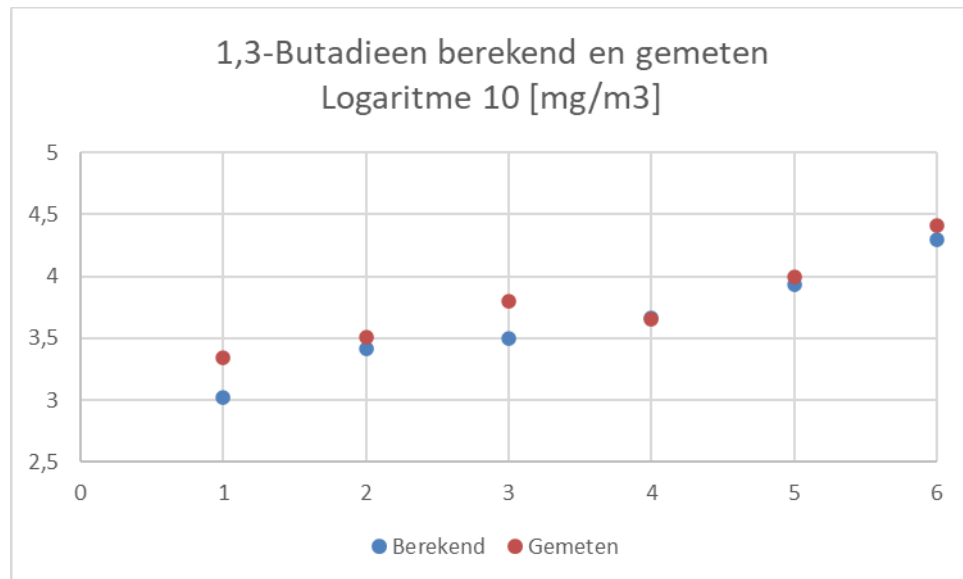
Gedetecteerd stof in zowel vloeistof als damp

In de meeste gevallen dat er een stof is gedetecteerd in de vloeistof is die ook in de damp gedetecteerd. Hierna volgen grafieken met een vergelijking tussen de berekende en de gemeten waarden van de stof in de damp.

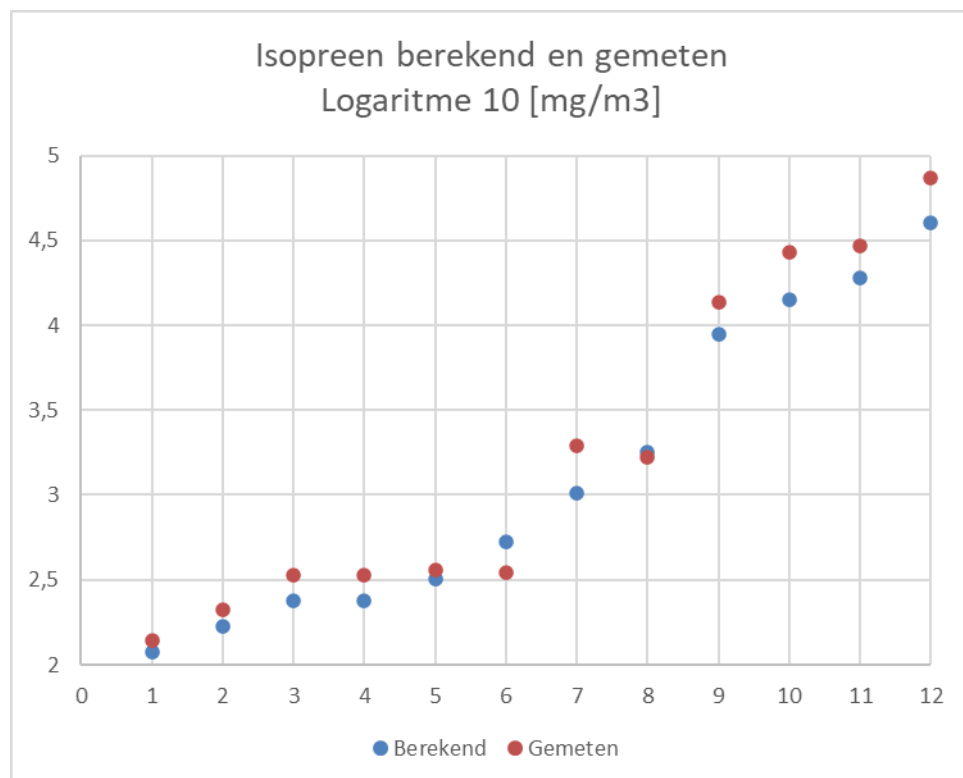
De vergelijking bevestigt het verband tussen de concentratie in de vloeistof en de concentratie in de damp. In de meeste gevallen is de in de damp gemeten concentratie hoger dan de waarde die is afgeleid van de concentratie in de vloeistof maar in enkele gevallen is dit andersom.



Figuur B5.1 Vergelijking van concentratie in de damp volgens analyse van de vloeistof en de damp voor benzeen



Figuur B5.2 Vergelijking van concentratie in damp volgens analyse van de vloeistof en de damp voor 1,3 butadien



Figuur B5.3 Vergelijking van concentratie in de damp volgens analyse van de vloeistof en de damp voor isopreen

Er is geen naftaleen gemeten in een concentratie hoger dan de rapportagegrens waardoor er geen vergelijking kan worden gemaakt tussen gemeten en berekend in de damp.

Gedetecteerd in alleen vloeistof of damp

In onderstaande tabel zijn de resultaten weergegeven waarbij de analyse enkel in vloeistof of damp wordt gedetecteerd en waarbij dat wordt verwacht.

Tabel B5.1 Berekend hoger dan 100 mg/m³ maar geen dampresultaat

Stof	ID	Product	Vloeistof [%m/m]	Damp berekend [mg/Nm ³]	Damp analyse [mg/Nm ³]
1,3-Butadien	506	Benzine	0,006	309	<100
1,3-Butadien	526	Benzine	0,002	108	<100
1,3-Butadien	14	Nafta (RVP >50kPa)	0,013	590	<100
1,3-Butadien	34	Pygas	0,007	451	<100
1,3-Butadien	128	Pygas	<0,001	-	110
Isopreen	541	Benzine	0,0456	607	<100
Isopreen	122	Nafta (RVP >50kPa)	0,011	138	<100
Isopreen	128	Pygas laag aromaten	0,007	110	<100
Naftaleen	48	Stookolie	1,14	127	<200

Een aantal resultaten liggen dicht bij de rapportagegrens van de dampanalyse respectievelijk de vloeistofanalyse. Hierbij dient rekening worden gehouden met een verhoogde onzekerheid voor de resultaten waardoor het resultaat mogelijk onder de rapportagegrens van de dampanalyse valt.

Daarnaast blijkt uit nadere beschouwing door KIWA van de gekwantificeerde resultaten dat de piek van 1,3-butadien vaak voorkomt als 'schouder' op de voorgaande piek in het gaschromatogram. Het is mogelijk dat voor een aantal monsters de piek van 1,3-butadien onder de uitloop van de voorgaande piek valt en bijgevolg niet kan worden gedetecteerd.

Daarnaast kan worden opgemerkt dat verschillen zich met name voordoen bij 1,3-butadien en isopreen, twee stoffen die minder gangbaar zijn in analyses en waarvan de concentraties laag zijn ten opzichte van bijvoorbeeld benzeen.

Bijlage 5a Berekening van partiële dampspanning

Methode

De partiële dampspanning is berekend als de molverhouding maal de dampspanning van zuivere vloeistof. De molverhouding is afgeleid van de massaverhouding. De dampspanning is berekend met de vergelijking van Antoine.

Molverhouding

Voor de berekening van de molverhouding moet de gemiddelde molmassa van vloeistof bekend zijn. Voor benzine kan het molecuulgewicht in de damp berekend worden met de formule van bijlage A van Milieumonitor 14.

Molecuulgewicht

Het gemiddelde molecuulgewicht kan eveneens worden afgeleid van de RVP. Hiervoor kan de volgende formule [ref.11] worden gehanteerd:

$$M = -0,0023 \cdot RVP^2 + 0,1758 \cdot RVP + 64,942$$

Waarbij RVP gegeven is in kPa en M in g/mol. Deze formule geldt⁶ voor benzines (RVP van 90 kPa tot 48 kPa) maar hier in het onderzoek ook toegepast op nafta's met een dampspanning hoger dan 38 kPa.

Voor de overige producten is met de volgende kenmerkende waarde gerekend:

- Diesel: 130 g/mol
- Kerosine: 120 g/mol
- Nafta (DVPE <38kPa): 75 g/mol
- Pygas: 80 g/mol
- Stookolie: 190 g/mol

Dampspanning

De volgende formule (ook bekend als Antoines vergelijking) is gebruikt voor het bepalen van de dampspanning van een zuivere vloeistof als functie van de temperatuur.

$$P_t = 10^{(A - \frac{B}{T+C})}$$

P_t = dampspanning [bar] van vloeistof

T = opslagtemperatuur [K]

A, B en C zijn stofafhankelijke constanten (zie volgende tabel)

⁶ De formule is overgenomen uit EC-DGE/AEA Technology Environment, 'Measures to Reduce Emissions of VOCs during Loading and Unloading of Ships in the EU', AEAT/ENV/R/0469; August 2001.

Tabel B5.2 Antoine constanten

Stof	MW [g/mol]	A [-]	B [-]	C [-]
Benzeen	78,11	4,01814	1203,835	-53,226
1,3-Butadieen	54,09	3,99798	941,662	-32,753
Isopreen	68,12	4,08822	1108,151	-35,731
Naftaleen	128,17	4,27117	1831,571	-61,329

Bijlage 5b Resultaten

De volgende tabel laat de afgeleide concentratie en de gemeten concentratie zien voor elk monster waarvan een concentratie gemeten is hoger die is dan de rapportagegrens in zowel de vloeistof als in de damp. Er is geen naftaleen gemeten in een concentratie hoger dan de rapportagegrens waardoor er geen vergelijking kan worden gemaakt tussen gemeten en berekend in de damp.

Tabel B5.3 Gemeten en berekende dampconcentratie

Stof	Product	Monster-ID	Concentratie in vloeistof [% m/m]	Afgeleide concentratie in damp [mg/m ³]	Gemeten in damp [mg/m ³]
1,3-Butadieen	Nafta (RVP <50kPa)	504	0,019	1043	2200
1,3-Butadieen	Pygas	507	0,04	2579	3200
1,3-Butadieen	Nafta (RVP >50kPa)	126	0,072	3114	6370
1,3-Butadieen	Pygas	490	0,072	4641	4560
1,3-Butadieen	Pygas	505	0,133	8570	10000
1,3-Butadieen	Pygas	539	0,304	19573	25500
Benzeen	Diesel	546	0,0205	82	23
Benzeen	Diesel	545	0,0208	83	41
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	503	0,029	59	390
Benzeen	Pygas laag aromaten	128	0,043	106	250
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	52	0,067	132	490
Benzeen	Nafta (RVP <50kPa)	40	0,082	189	740
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	77	0,089	183	1506
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	78	0,089	180	564
Benzeen	Benzine	113	0,252	524	1130
Benzeen	Nafta (RVP <50kPa)	125	0,314	725	990
Benzeen	Nafta (RVP <50kPa)	32	0,338	780	1380
Benzeen	Nafta (RVP <50kPa)	492	0,345	796	1320
Benzeen	Benzine	491	0,364	761	1800
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	544	0,5397	1084	2117
Benzeen	Benzine	526	0,605	1253	2950
Benzeen	Benzine	524	0,644	1336	3630
Benzeen	Benzine	542	0,6555	1369	1357
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	124	0,669	1391	2910
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	31	0,696	1446	2910
Benzeen	Benzine	114	0,742	1549	3270
Benzeen	Benzine	4	0,742	1548	3670
Benzeen	Nafta (RVP <50kPa)	516	0,762	1601	4590
Benzeen	Benzine	525	0,766	1589	3690
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	126	0,797	1319	2940

Stof	Product	Monster-ID	Concentratie in vloeistof [% m/m]	Afgeleide concentratie in damp [mg/m ³]	Gemeten in damp [mg/m ³]
Benzeen	Benzine	541	0,8404	1755	3128
Benzeen	Nafta (RVP <50kPa)	515	1,02	2138	6630
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	14	1,032	1794	3940
Benzeen	Benzine	115	1,069	2233	3160
Benzeen	Benzine	487	1,074	2100	6950
Benzeen	Benzine	41	1,098	2074	3660
Benzeen	Benzine	23	1,1	2298	4090
Benzeen	Benzine	488	1,101	2285	3760
Benzeen	Nafta (RVP <50kPa)	517	1,172	2706	4700
Benzeen	Benzine	22	1,218	2551	4630
Benzeen	Pygas	34	1,353	3329	4450
Benzeen	Nafta (RVP <50kPa)	123	1,429	3299	6260
Benzeen	Benzine	506	1,467	2891	5700
Benzeen	Nafta (RVP <50kPa)	543	1,5726	3305	2155
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	28	2,162	4207	8130
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	10	2,23	4617	10500
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	29	2,241	4366	9110
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	122	2,242	4428	8580
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	502	2,712	5136	10880
Benzeen	Nafta (RVP >50kPa)	79	3,691	7479	19271
Benzeen	Nafta (RVP <50kPa)	13	4,238	8953	17700
Benzeen	Pygas	505	13,898	34092	70400
Benzeen	Pygas	539	35,001	85424	96300
Benzeen	Pygas	507	36,003	87849	142000
Benzeen	Pygas	490	36,291	88545	75800
Isopreen	Benzine	23	0,009	120	140
Isopreen	Benzine	41	0,014	168	210
Isopreen	Benzine	524	0,018	238	340
Isopreen	Benzine	525	0,018	238	340
Isopreen	Benzine	22	0,024	320	360
Isopreen	Benzine	114	0,04	532	350
Isopreen	Benzine	506	0,082	1028	1940
Isopreen	Pygas	34	0,114	1790	1660
Isopreen	Pygas	507	0,562	8820	13600
Isopreen	Pygas	505	0,905	14194	26800
Isopreen	Pygas	539	1,209	18952	29600
Isopreen	Pygas	490	2,57	40191	73700
Naftaleen	Diesel	545	0,0467	0,37	7,5
Naftaleen	Diesel	546	0,4002	3,2	1,7

Bijlage 6 API- en EPA-referenties en vergelijking VOTOB-resultaten

Achtergrond van de API- en EPA-documenten

Het document van het American Petroleum Institute (API) met referentie 4723-A ⁷ wordt door de Nederlandse aardolieraffinaderijen gebruikt als referentiedocument voor de samenstelling van raffinaderijproducten (alleen vloeistof). Het document is tevens gebruikt door veel VOTOB-leden voor de ZSS-inventarisaties van afgelopen jaar. Daarnaast is ook gebruik gemaakt van het document van United States Environmental Protection Agency (US EPA) met referentie EPA-420-R-11-018 ⁸ voor de samenstelling van benzine (vloeistof en damp).

Ondanks dat raffinaderijprocessen wereldwijd redelijk vergelijkbaar zijn en de VOTOB-leden in hoofdzaak raffinaderijproducten opslaan is de nodige omzichtigheid vereist. Er zijn een aantal factoren waardoor API 4223-A niet representatief voor de praktijk van de VOTOB-leden hoeft te zijn, zoals:

- De meeste beschouwde raffinaderijstromen worden niet bij de leden opgeslagen
- De 'halfproducten' (nafta, gasolie, stookolie) die bij de leden worden opgeslagen zijn slecht te duiden in de raffinaderijstromen die in API 4223-A zijn beschouwd
- Pygas is niet beschouwd evenmin als de invloed van de vraag van de petrochemische industrie op de raffinaderijstromen
- Benzinespecificatie in de VS verschilt op enkele punten van die van Europa

Dat laatste geldt ook voor referentie EPA-420-R-11-018.

Bovenstaande onderstreept dat de API en EPA documenten alleen dienst kunnen doen als indicatie. Vanuit een voorzorggedachte hebben de omgevingsdiensten gesteld dat de 'halfproducten' moesten worden beschouwd door een combinatie van verschillende raffinaderijstromen met de meest ongunstige samenstelling van elke raffinaderijstroom afzonderlijk. Deze aanpak leidt tot een hypothetische samenstelling die niet representatief is voor de werkelijkheid.

Vergelijking

In de volgende alinea's zijn de resultaten van het VOTOB-onderzoek vergeleken met genoemde Amerikaanse referentiedocumenten. In bijlage 6a zijn de waarden van de vergelijkbare productenstromen van API 4723 A opgenomen. In bijlage 6b zijn de waarden van benzine van EPA-420-R-11-018 opgenomen.

⁷ API; 4723-A; Refinery Stream Composition Data; 1 december 2018

⁸ US EPA; EPA-420-R-11-018 Hydrocarbon Composition of Gasoline Vapor Emissions from Enclosed Fuel Tanks; december 2011

De resultaten van het VOTOB-onderzoek zijn hierna vergeleken met de raffinaderijstromen 'conventional gasoline' (Table 57) en 'diesel fuel' (Table 32).

Tabel B6.1 Vergelijking met gerapporteerde concentraties in de API- en EPA-rapporten voor de vloeistof

Product	Stof	API MLV	EPA MWW	VOTOB MWW	Conclusie
Benzine	1,3-Butadien	0,0258 Max. 0,04 ND=38%	-	0,00071 Max. 0,006 ND=75%	VOTOB factor 35 lager maar niet in tegenspraak met API gelet dat er geen butadien is gedetecteerd in een derde van API-monsters (<0,01%)
	Benzeen	0,78	0,96	0,79	Vergelijkbaar met API en EPA
	Isopreen	-	0,012	0,0059	VOTOB factor 2 lager maar EPA binnen bandbreedte van VOTOB
	Naftaleen	0,133	*	0,161	Vergelijkbaar, API binnen bandbreedte van VOTOB
Diesel	1,3-Butadien	-	-	ND (0,01)	Vergelijkbaar met API
	Benzeen	0,022 Max. 1,05 ND = 33%	-	0,0057 Max. 0,02 ND = 90%	VOTOB factor 4 lager maar niet in tegenspraak met API gelet dat er geen benzeen is gedetecteerd in een derde van API-monsters (<0,01%)
	Isopreen	-	-	ND (0,01)	Vergelijkbaar met API
	Naftaleen	0,156	-	0,133	Vergelijkbaar, API binnen bandbreedte van VOTOB

* Wel gedetecteerd in de damp van twee van de zes monsters

De vergelijking met API 4723 A en EPA-420-R-11-018 laat zien dat de VOTOB resultaten voor benzine en diesel overeenstemmen op twee stoffen na, al zijn de resultaten voor deze stoffen niet in tegenspraak.

- 1,3-butadien wordt minder vaak aangetroffen in benzine (25% t.o.v. 42% van de monsters) en de meest waarschijnlijke waarde is een factor 35 lager (0,0007 t.o.v. 0,04% in de vloeistof). De door API gerapporteerde maximale waarde is een factor 7 hoger dan de maximale waarde van het VOTOB-onderzoek
- Benzeen wordt minder vaak aangetroffen in diesel (10% t.o.v. 67% van de monsters) en de meest waarschijnlijke waarde is een factor 4 lager (0,0057 t.o.v. 0,02% in de vloeistof). De door API gerapporteerde maximale waarde van meer dan 1% is een factor 50 hoger dan de maximale waarde van het VOTOB-onderzoek

Er is de onderzoekers geen verklaring bekend voor deze verschillen.

In bijlage 6 is daarnaast een vergelijking gemaakt tussen de overige VOTOB producten (nafta's, stookolie) en de raffinaderijstromen. Gelet op de grote variatie in nafta-achtige raffinaderijstromen

en bij VOTOB opgeslagen nafta's is de vergelijking moeilijker te maken met de API stromen. De vergelijking voor stookolie laat zien dat de VOTOB resultaten niet in tegenspraak zijn met de beschouwde stookoliestroom, maar die laatste is sterk afhankelijk van het type 'gasolie' die met een residustroom wordt verdund en in welke mate.

Bijlage 6a API-4725 A

De verklaring van de API-stromen is na de onderstaande tabel gegeven, waarbij:

- Median = mediaan van de meetwaarden groter dan de onderste rapportagegrens (~ geeft de meeste voorkomende waarde)
- MLV = meest waarschijnlijke waarde volgens een statistische benadering gebaseerd op regressie
- ND = Niet gedetecteerd (lager dan onderste rapportagegrens)
- N Quantified = Aantal met meetwaarde hoger dan onderste rapportagegrens

De raffinaderijstromen zijn als volgt.

Product	API Tabel	API Stroom
Benzine	Table 56	GASOLINE BLENDING–Aviation Gasoline
Benzine	Table 57	GASOLINE BLENDING–Conventional Gasoline
Benzine	Table 58	GASOLINE BLENDING–Reformulated Gasoline
Diesel	Table 51	DISTILLATE BLENDING–Diesel Fuel
Diesel	Table 59	HYDRODESULFURIZATION–Diesel
Kerosine	Table 63	KEROSENE TREATING–Commercial Jet Fuel
Nafta	Table 08	ALKYLATION–Alkylate/NOT C4 Olefin Feed
Nafta	Table 32	CATALYTIC HYDROCRACKER–Light H/C Naphtha
Nafta	Table 36	CATALYTIC ISOMERIZATION–Isom Naphtha/Isomerate
Nafta	Table 38	CATALYTIC REFORMER–Reformate
Nafta	Table 53	FLUID CATALYTIC CRACKER–Cracked Gasoline
Nafta	Table 62	HYDRODESULFURIZATION–Naphtha
Nafta (zwaar)	Table 30	CATALYTIC HYDROCRACKER–Heavy H/C Naphtha
Stookolie component	Table 55	FLUID CATALYTIC CRACKER–Light Cat Gas Oil
Stookolie component	Table 72	VACUUM DISTILLATION–Vacuum Residue

Stookolie wordt gemodelleerd als een mengsel van Vacuum residue met FCC Light Cat Gas Oil. Er wordt uitgegaan van een verhouding van 90%/10%.

In de volgende tabel zijn voor de in dit rapport beschouwde ZZS de onderzoeksresultaten van de API voor bovengenoemde stromen weergegeven. Het betreft hier het aantal genomen monsters (N Data) het aantal monsters waar een concentratie boven , en concentraties uitgedrukt als massa% in de vloeistoffase.

Stof	API Tabel	API	N Data	N	Min	Max	MLV	Median
	Stroom		Quantified		(massa%)	(massa%)	(massa%)	MDL
1,3-butadieen	Benzine	Table 57	8	5	ND	0,0368	0,0258	0,01
1,3-butadieen	Benzine	Table 58	2	0	ND	ND	ND	0,012
1,3-butadieen	Diesel	Table 59	8	0	ND	ND	ND	0,1
1,3-butadieen	Nafta (licht)	Table 08	2	0	ND	ND	ND	0,01
1,3-butadieen	Nafta (licht)	Table 32	6	0	ND	ND	ND	0,0409
1,3-butadieen	Nafta (licht)	Table 38	16	3	ND	1,25	0,00629	0,0784
1,3-butadieen	Nafta (licht)	Table 53	32	13	ND	5,91	0,0117	0,0817
1,3-butadieen	Nafta (licht)	Table 62	2	1	ND	3,2	0,364	0,0663
1,3-butadieen	Nafta (zwaar)	Table 30	3	0	ND	ND	ND	0,005
1,3-butadieen	Stookolie component	Table 55	10	0	ND	ND	ND	0,1
Benzeen	Benzine	Table 56	17	6	ND	0,567	0,0362	0,121
Benzeen	Benzine	Table 57	83	82	ND	3,13	0,78	0,1
Benzeen	Benzine	Table 58	38	38	0,308	1,69	0,584	0,119
Benzeen	Diesel	Table 51	6	4	ND	1,05	0,022	0,0104
Benzeen	Diesel	Table 59	15	7	ND	0,96	0,0046	0,1
Benzeen	Kerosine	Table 63	4	2	ND	0,184	0,00975	0,0108
Benzeen	Nafta (licht)	Table 08	18	17	ND	0,73	0,242	0,0702
Benzeen	Nafta (licht)	Table 32	39	39	0,00976	5,46	0,704	0,115
Benzeen	Nafta (licht)	Table 36	15	14	ND	3,63	0,661	0,01
Benzeen	Nafta (licht)	Table 38	109	108	ND	21,5	2,81	0,108
Benzeen	Nafta (licht)	Table 53	43	40	ND	5,32	0,786	0,0116
Benzeen	Nafta (licht)	Table 62	27	27	0,172	2,71	0,769	0,0116
Benzeen	Nafta (zwaar)	Table 30	29	28	ND	1,09	0,228	0,112
Benzeen	Stookolie component	Table 55	14	10	ND	1,7	0,00999	0,1
Isopreen	Diesel	Table 59	6	0	ND	ND	ND	0,1
Isopreen	Nafta (licht)	Table 08	4	0	ND	ND	ND	0,01
Isopreen	Nafta (licht)	Table 32	1	1	0,0984	0,0984	0,0984	0,00895
Isopreen	Nafta (licht)	Table 38	9	4	ND	0,0255	0,00549	0,0085
Isopreen	Nafta (licht)	Table 53	21	21	0,018	0,573	0,111	0,01
Isopreen	Nafta (licht)	Table 62	2	1	ND	0,0219	0,011	0,011
Isopreen	Nafta (zwaar)	Table 30	4	0	ND	ND	ND	0,00872
Isopreen	Stookolie component	Table 55	6	0	ND	ND	ND	0,1
Naftaleen	Benzine	Table 57	5	5	0,118	0,161	0,133	0,01
Naftaleen	Benzine	Table 58	3	3	0,167	0,26	0,19	0,01
Naftaleen	Diesel	Table 51	2	2	0,0071	3,41	0,156	0,0553
Naftaleen	Diesel	Table 59	14	14	0,0242	0,13	0,0451	0,00875
Naftaleen	Kerosine	Table 63	14	14	0,022	3,59	1,89	0,115
Naftaleen	Nafta (licht)	Table 08	6	6	0,012	0,104	0,0508	0,01

Stof	API Tabel	API	N Data	N	Min	Max	MLV	Median
		Stroom		Quantified	(massa%)	(massa%)	(massa%)	MDL
Naftaleen	Nafta (licht)	Table 32	5	1	ND	0,01	0,0033	0,005
Naftaleen	Nafta (licht)	Table 36	3	3	0,009	0,226	0,0265	0,002
Naftaleen	Nafta (licht)	Table 38	14	12	ND	0,679	0,223	0,0143
Naftaleen	Nafta (licht)	Table 53	20	17	ND	0,892	0,124	0,01
Naftaleen	Nafta (licht)	Table 62	3	3	0,0013	0,031	0,0152	0,001
Naftaleen	Nafta (zwaar)	Table 30	3	0	ND	ND	ND	0,0149
Naftaleen	Stookolie	Table 55	13	13	0,27	0,945	0,513	0,0275
	component							
Naftaleen	Stookolie	Table 72	2	0	ND	ND	ND	0,005
	component							

In Vacuum Residue zijn benzeen, 1,3-butadien en isopreen niet onderzocht. Naftaleen is niet gedecteerd. Eventueel aanwezige concentraties zullen uit Light Cat Gas Oil komen. In onderstaande tabel zijn de gebruikte waarden voor stookolie als mengsel gegeven waarbij 10% van Light Cat Gas Oil is aangehouden voor de concentraties.

Stof	API Tabel	N Data	N	Min	Max	MLV (massa%)	Median MDL
			Quantified	(massa%)	(massa%)		
1,3-butadien	Stookolie	10	0	ND	ND	ND	0,1
Benzeen	Stookolie	14	10	ND	0,17	0,000999	0,1
Isopreen	Stookolie	6	0	ND	ND	ND	0,1
Naftaleen	Stookolie	13	13	0,027	0,0945	0,0513	0,005

Bijlage 6b EPA-420-R-11-018

Hierna volgt de tabel met de analysesresultaten van EPA-420-R-11-018 (benzines met verschillend ethanolgehalte).

Ethanol	Monster	Stof	Vloeistof (massa%)	Damp (massa%)
E00	Fuel13	Benzeen	0,842	0,784
E00	Fuel13	Isopreen	0,011	0,024
E00	Fuel13	Naftaleen	0	0
E00	Fuel14	Benzeen	0,86	0,76
E00	Fuel14	Isopreen	0,01	0,027
E00	Fuel14	Naftaleen	0	0
E10	Fuel06	Benzeen	1,15	0,949
E10	Fuel06	Isopreen	0,01	0,032
E10	Fuel06	Naftaleen	0	0
E10	Fuel10	Benzeen	0,95	0,793
E10	Fuel10	Isopreen	0,01	0,022
E10	Fuel10	Naftaleen	0	0,02
E15	Fuel27	Benzeen	1,04	1,148
E15	Fuel27	Isopreen	0,03	0,025
E15	Fuel27	Naftaleen	0	0,004
E15	Fuel28	Benzeen	0,95	1,021
E15	Fuel28	Isopreen	0,01	0,029
E15	Fuel28	Naftaleen	0	0

De gemiddelde waarde en het minimum en maximum zijn hieronder aangegeven.

Stof	Vloeistof (massa%)	Vloeistof_min	Vloeistof_max	Damp (massa%)	Damp_min	Damp_max
Benzeen	0,965	0,842	1,15	0,909	0,76	1,148
Isopreen	0,0135	0,01	0,03	0,0265	0,022	0,032
Naftaleen	0	0	0	0,004	0	0,02

Bijlage 6c Vergelijking met VOTOB-resultaten

De volgende tabel vergelijkt de resultaten van het VOTOB-onderzoek met de voorgenoemde API- en EPA-referentiedocumenten voor benzine en nafta's.

Tabel B6.2 Samenvatting en vergelijking van de resultaten voor benzine en nafta's

Stof	Product	VOTOB	API + EPA	VOTOB t.o.v. API + EPA
1,3-butadien	Benzine	<p>1,3-Butadien is in ongeveer 1/4 van de benzinemonsters aangetroffen met 0,0009% als MWW in de vloeistof.</p> <p>In de damp is de concentratie in alle gevallen lager dan de rapportagegrens van 100 mg/Nm³.</p> <p>Bij de benzine voor de Europese markt is geen 1,3-butadien gedetecteerd (0,001%)</p>	<p>1,3-Butadien is in ongeveer 1/2 van de benzinemonsters aangetroffen in concentratie tot 0,04% in de vloeistof. met 0,0258% als MLV.</p>	<p>API: MWW is factor 35 lager dan MLV</p> <p>Bij de benzine voor de Europese markt is geen 1,3-butadien gedetecteerd (0,001%). De helft van de API monsters bevat geen 1,3-butadien.</p>
	Nafta's	<p>1,3-Butadien is in ongeveer 1/5 van de naftamonsters aangetroffen in concentratie van 0,002 - 0,07% in de vloeistof, met 0,0009% als MWW.</p> <p>In de damp is de concentratie bij 2 monsters hoger dan de rapportagegrens van 100 mg/Nm³.</p>	<p>1,3-Butadien is in 3/5 lichte 'naftastromen' bij een deel van de monsters aangetroffen met 0,00629 – 0,0117 – 0,364% als MLV.</p>	<p>API: MWW is factor 7 tot 400 lager dan MLV afhankelijk van de gekozen raffinaderijstroom</p>
Benzeen	Benzine	<p>Benzeen is in alle monsters aangetroffen met 0,79% als MWW.</p> <p>De concentratie in damp is ca. 3.000 mg/Nm³ als MWW.</p>	<p>Benzeen is in alle monsters aangetroffen met:</p> <p>API: 0,6-0,8% als MLV</p> <p>EPA: 0,965 als gemiddelde</p>	<p>API: MWW is vergelijkbaar tot 25% hoger lager dan MLV afhankelijk van de gekozen raffinaderijstroom</p> <p>EPA: MWW is 20% lager</p>
	Nafta's	<p>Benzeen is in alle monsters aangetroffen met 0,5% - 0,6% als MWW.</p> <p>De concentratie in damp is ca. 2.000 en 3.000 mg/Nm³ als MWW voor respectievelijk zware en lichte nafta's.</p>	<p>Benzeen is in alle 'naftastromen' bij een deel van de monsters aangetroffen met 0,2 – 0,7% voor 5/6 stromen* en 3,8% als 'Catalytic Reformer-Reformate'</p>	<p>API: MWW is vergelijkbaar met MLV behalve voor reformaat waar de MLV een factor 6 hoger is.</p>

Stof	Product	VOTOB	API + EPA	VOTOB t.o.v. API + EPA
Isopreen	Benzine	Isopreen is in ongeveer 3/4 van de monsters aangetroffen met 0,006% als MWW. De concentratie in damp is berekend 111 mg/Nm ³ als MWW.	Niet geanalyseerd in API; wel in EPA: 0,01% als gemiddelde	EPA: vergelijkbaar
	Nafta's	Isopreen is in 1/4 van de monsters aangetroffen met 0,0007% als MWW In de damp is de concentratie in alle gevallen lager dan de rapportagegrens van 100 mg/Nm ³ .	Isopreen is in 4/5 van de lichte 'naftastromen' bij de meeste monsters aangetroffen met 0,006 – 0,1% als MLV.	API: MWW is factor 10 tot 140 lager dan MLV afhankelijk van de gekozen raffinaderijstroom
Naftaleen	Benzine	Naftaleen is in alle monsters aangetroffen met 0,16% als MWW. In de damp is de concentratie in alle gevallen lager dan de rapportagegrens van 200 mg/Nm ³ .	API: Naftaleen is in alle benzines bij alle monsters aangetroffen met 0,2% als MLV. EPA: niet gedetecteerd	API: MWW is vergelijkbaar met MLV
	Nafta's	Naftaleen is in de meeste monsters aangetroffen met 0,05 en 0,008% als MWW in respectievelijk lichte en zware nafta. In de damp is de concentratie in alle gevallen lager dan de rapportagegrens van 200 mg/Nm ³ .	Naftaleen is in alle lichte 'naftastromen' bij de meeste monsters aangetroffen met 0,003 – 0,2% als MLV.	MWW is factor 2 hoger tot factor 4 hoger dan MLV afhankelijk van de gekozen raffinaderijstroom

* Alkylation-Alkylate/Not C4 Olefin Feed, Catalytic Hydrocracker–Light H/C Naphtha, Catalytic Isomerization–Isom Naphtha/Isomrate, Fluid Catalytic Cracker–Cracked Gasoline, Hydrodesulfurization–Naphtha En (Zwaar) Catalytic Hydrocracker–Heavy H/C Naphtha

De volgende tabel vergelijkt de resultaten van het VOTOB-onderzoek met de voorgenoemde API- en EPA-referentiedocumenten voor diesel en kerosine.

Tabel B6.3 Samenvatting en vergelijking van de resultaten voor diesel en kerosine

Stof	Product	VOTOB	API	VOTOB t.o.v. API
Benzeen	Diesel	Benzeen komt gebruikelijk (90%) niet in detecteerbare hoeveelheid (0,01%) in diesel voor; voor zover benzeen voorkomt, is een concentratie van 0,006% gemeten	Benzeen is in 2/3 van de monsters aangetroffen met 0,022% als MLV en 1,05% als maximum.	Eerder zondering (10%) dat er benzeen (>0,01%) aanwezig is. Voor zover aanwezig is MWW een factor 4 lager dan MLV.

Stof	Product	VOTOB	API	VOTOB t.o.v. API
				De 110 monsters van VARO (0,1% RG) bevestigen het algemene beeld.
Naftaleen	Diesel	Naftaleen is in alle monsters aangetroffen met 0,13% als MWW. In de damp is geen naftaleen gedetecteerd (RG 100 mg/Nm ³).	Naftaleen is in alle (2) monsters aangetroffen met 0,16% als MLV.	MWW is vergelijkbaar met MLV
	Kerosine	Naftaleen is in alle monsters aangetroffen met 0,23% als MWW.	Naftaleen is in alle monsters aangetroffen met 1,9% als MLV.	MWW is factor 8 lager dan MLV

De volgende tabel vergelijkt de resultaten van het VOTOB-onderzoek met de voorgenoemde API- en EPA-referentiedocumenten voor stookolie.

Tabel B6.4 Samenvatting en vergelijking van de resultaten voor stookolie

Stof	Product	VOTOB	API*	VOTOB t.o.v. API
Benzeen	Stookolie	Benzeen is wel gedetecteerd in de monsters maar niet boven de rapportagegrens (0,01%). In de damp van 1 monster is benzeen gedetecteerd (13 mg/Nm ³)	Benzeen is in 10/14** van de monsters aangetroffen met 0,000999% als MLV	MWW is vermoedelijk vergelijkbaar met het gemodelleerde stookolie
Naftaleen	Stookolie	Naftaleen is in alle monsters aangetroffen met 0,12% als MWW.	Naftaleen is in alle monsters** aangetroffen met 0,0513% als MLV.	MWW is factor 2 hoger dan MLV van het gemodelleerde stookolie

* Gemodelleerd als een mengsel van Vacuum residue met FCC Light Cat Gas Oil met een verhouding van 90%/10%.

** Gebaseerd op FCC Light Cat Gas Oil

Bijlage 7 Gevoeligheid van de MWW voor de default waarde van de rapportagegrens

Als de gemeten concentratie lager is dan de rapportagegrens dan geldt dat de werkelijke concentratie lager is dan 100% van de rapportagegrens, anders gesteld tussen 0% en 100% van de rapportagegrens kan zijn. Omdat in een aantal monsters de betreffende ZZS is aangetoond kan worden verwacht dat de ZZS in enige mate aanwezig is in de overige monsters. Als uiterste van de default waarden van de rapportage (DG-waarde) zijn 1% en 99% van de rapportagegrens vergeleken met de gehanteerde 50% van de rapportagegrens voor de monsters waarvan de concentratie lager is dan de rapportagegrens.

De MWW is daarbij berekend volgens de in paragraaf 2.5.2 aangegeven methode maar met 1% en 99% van de rapportagegrens in plaats van 50% als default waarde voor monsters waar de ZZS niet is gedetecteerd. De onzekerheid door de detectiegrens op de MWW is samengevat in de volgende tabel:

- 0% betekent dat bij alle monsters een concentratie is bepaald
- Groen is gebruikt als de onzekerheid door de detectiegrens klein is (<25%)
- Oranje is gebruikt als de onzekerheid aanzienlijk is (25%-75%)
- Rood is gebruikt als de onzekerheid door de detectiegrens groot is (>75%)

Tabel B7.1 Onzekerheid door de detectiegrens op de MWW

Product	Fase	1,3-Butadien	Benzeen	Isopreen	Naftaleen
Benzine	Vloeistof	81%	0%	47%	0%
	Damp	98%	0%	68%	98%
Nafta	Vloeistof	85%	0%	82%	43%
	Damp	93%	8%	98%	98%
Pygas	Vloeistof	0%	0%	0%	0%
	Damp	34%	0%	0%	-
Diesel	Vloeistof	-	91%	-	0%
	Damp	-	91%	-	91%
Kerosine	Vloeistof	-	-	-	0%
	Damp	-	-	-	-
Stookolie	Vloeistof	-	!	-	0%
	Damp	-	0%	-	0%

!-: Alle meetwaarden lager dan de detectiegrens

In bijna alle gevallen kent de vloeistofanalyse minder onzekerheid, al zijn de verschillen in 2/3 van de gevallen klein. Alleen voor benzeen in stookolie geldt dat beduidende concentraties in de damp zijn gemeten in tegenstelling tot de vloeistofanalyse waar geen ZZS is gedetecteerd.

De volgende tabellen geven de onzekerheid van de rapportagegrens aan ten opzichte van de MWW berekend met 50% van de rapportagegrens. De meest waarschijnlijke waarde (MWW) is weergegeven voor 1%, 50% en 99% van de rapportagegrens aan te houden voor de betreffende monsters.

Tabel B7.2 Effect van de gehanteerde default ND-waarde op de MWW (vloeistofanalyse)

Product	Stof	Vloeistof	Vloeistof	Vloeistof	Onzekerheid [+/- t.o.v. 50%DG]	
		bij 1%DG*	bij 50%DG*	bij 99%DG*		
		[%m/m]	[%m/m]	[%m/m]		
Benzine						
	1,3-Butadieen	0,00004	0,00071	0,00118	81%	
	Benzeen	0,7892	0,7892	0,7892	0%	
	Isopreen	0,0017	0,0059	0,0073	47%	
	Naftaleen	0,1611	0,1611	0,1611	0%	
Nafta						
	1,3-Butadieen	0,00004	0,00091	0,00157	85%	
	Benzeen	0,5799	0,5799	0,5799	0%	
	Isopreen	0,0000	0,0007	0,0012	82%	
	Naftaleen	0,0057	0,0164	0,0197	43%	
Pygas						
	1,3-Butadieen	0,06	0,06	0,06	0%	
	Benzeen	26	26	26	0%	
	Isopreen	0,71	0,71	0,71	0%	
	Naftaleen	0,26	0,26	0,26	0%	
Diesel						
	1,3-Butadieen	ND	ND	ND	Nvt	
	Benzeen	0,0002	0,0057	0,0106	91%	
	Isopreen	ND	ND	ND	Nvt	
	Naftaleen	0,133	0,133	0,133	0%	
Kerosine						
	1,3-Butadieen	ND	ND	ND	Nvt	
	Benzeen	ND	ND	ND	Nvt	
	Isopreen	ND	ND	ND	Nvt	
	Naftaleen	0,232	0,232	0,232	0%	
Stookolie						
	1,3-Butadieen	ND	ND	ND	nvt	
	Benzeen	ND	ND	ND	nvt	
	Isopreen	ND	ND	ND	nvt	
	Naftaleen	0,123	0,123	0,123	0%	

* Percentage van de rapportagegrens

ND = niet gedetecteerd

Nvt = niet van toepassing (alle meetwaarden zijn lager dan de rapportagegrens)

Tabel B7.3 Effect van de gehanteerde default ND-waarde op de MWW (dampanalyse)

Product	Stof	Vloeistof	Vloeistof	Vloeistof	Onzekerheid [+/- t.o.v. 50%DG]
		bij 1%DG* [%m/m]	bij 50%DG* [%m/m]	bij 99%DG* [%m/m]	
Benzine	1,3-Butadien	1	50	99	98%
	Benzeen	3.220	3.220	3.220	0%
	Isopreen	12	111	163	68%
	Naftaleen	2	77	153	98%
Nafta	1,3-Butadien	2	76	142	93%
	Benzeen	2.347	2.728	2.801	8%
	Isopreen	1	48	95	98%
	Naftaleen	2	85	169	98%
Pygas	1,3-Butadien	1.301	2.844	3.260	34%
	Benzeen	50.385	50.385	50.385	nvt
	Isopreen	16.754	16.754	16.754	nvt
	Naftaleen	ND	ND	ND	nvt
Diesel	1,3-Butadien	ND	ND	ND	nvt
	Benzeen	1,6	56,6	105	91%
	Isopreen	ND	ND	ND	nvt
	Naftaleen	2,1	72,8	135	91%
Kerosine	1,3-Butadien	ND	ND	ND	nvt
	Benzeen	ND	ND	ND	nvt
	Isopreen	ND	ND	ND	nvt
	Naftaleen	ND	ND	ND	nvt
Stookolie	1,3-Butadien	ND	ND	ND	nvt
	Benzeen	4	36	53	67%
	Isopreen	ND	ND	ND	nvt
	Naftaleen	5	54	82	71%

* Percentage van de rapportagegrens

ND = niet gedetecteerd

Nvt = niet van toepassing (of alle meetwaarden zijn hoger dan de rapportagegrens of alle meetwaarden zijn lager dan de rapportagegrens)

Bijlage 8**1,3-Butadien in butaan**

Notitie

Aan	VOTOB	Opgesteld door
Datum	1 maart 2023	Reinoud van der Auweraert
Kenmerk	N002-1282274RAX-V01	Email
Onderwerp	ZZS in butaan	reinoud.vanderauweraert@tauw.com

Gehalte van 1,3-butadien in butaan bij VOTOB-leden

1 Aanleiding en doel

In VOTOB-verband is het gehalte aan vier zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) gemeten in een vijftal aardolieproducten, waaronder 1,3-butadien. Na afloop van het meetonderzoek hebben vertegenwoordigers van Milieudienst Rijnmond (DCMR) en de Omgevingsdienst Noordzeekanaalgebied gevraagd om inzicht te geven in het gehalte van 1,3-butadien in butaan.

Het doel van deze notitie is het gehalte 1,3-butadien in butaan aan te geven gebaseerd op de beschikbare analyserapporten. De leden van VOTOB is gevraagd om de beschikbare analyserapporten ter beschikking te stellen voor dit doel.

2 Resultaten

2.1 Aard van de monsters

Drie VOTOB-leden hebben in totaal 22 analyserapporten ter beschikking gesteld. De benamingen van butaan als lading (vaak aangeduid onder UN-nummer 1965) zijn:

- Butaan, Butane, Butaan NL, Commercial butane
- C4EUR (03507)
- BF LPG C4 Chemical Feed Germany
- Kohlenwasserstoffgas, Gemisch Verflüssigt, N.A.G. (Gemisch A1)

In een aantal gevallen was de lading rechtstreeks afkomstig van een aardolieraffinaderij:

- BP Raffinaderij Rotterdam
- Gunvor Petroleum Rotterdam
- Rheinland Raffinerie
- Whitegate Refinery
- Zeeland Refinery

De monsters zijn genomen in de periode oktober 2019 – februari 2023.

2.2 Analyse

De samenstelling van butaanmonsters is geanalyseerd middels gaschromatografie door verschillende laboratoria volgens:

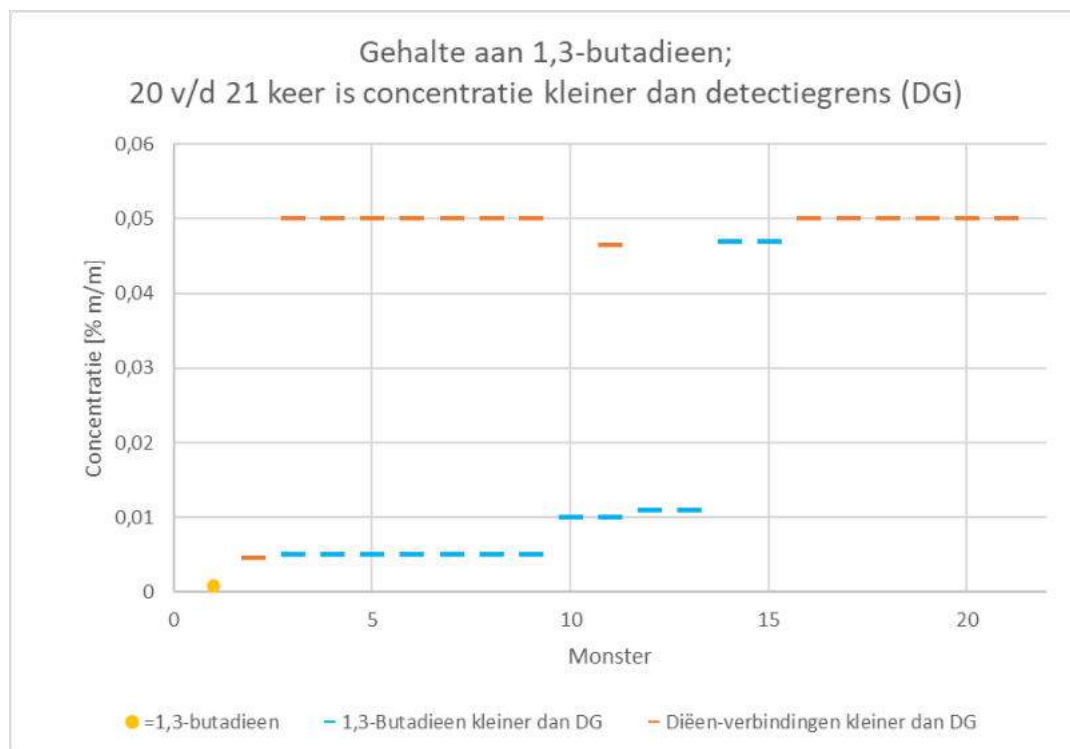
- ASTM D2163
- DIN 51619
- EN-ISO 7941

In 14 van de 22 analyserapporten is 1,3-butadien als geanalyseerde stof aangegeven. In de overige analyserapporten is alleen de som van de diëen-verbindingen of de som van de diëen- en alkyenverbindingen aangegeven. 1,3-butadien is één van de diëen-verbindingen.

2.3 Resultaten

De gerapporteerde eenheden zijn massa %, mol % en volume % & ppm. De resultaten zijn omgerekend naar massa% ⁽¹⁾ voor onderlinge vergelijking. Bij 21 van de 22 butaanmonsters is de concentratie 1,3-butadien lager dan de detectiegrens van de methode. In 1 monster met een lagere detectiegrens is een concentratie van 0,00087 % m/m 1,3-butadien gemeten. Het monster waarvan enkel van de som van de diëen- en alkyenverbindingen bekend is, heeft een hogere detectiegrens (0,1 % m/m) dan overige monsters en is buiten beschouwing gelaten voor de conclusies.

De resultaten zijn in de volgende figuur aangegeven.



¹ 1 % mol komt overeen met 0,93 % massa; 1 % volume komt overeen met 1,08 % massa gebaseerd op een dichtheid van 640 kg/m³ voor 1,3-butadien en 590 kg/m³ voor butaan

3 Conclusie

De resultaten kunnen als volgt worden samengevat voor de concentratie 1,3-butadien in de geanalyseerde butaanmonsters:

- Het is onduidelijk of 0,00087 % m/m representatief is als kenmerkende concentratie
(gebaseerd op het enige monster met een beduidende waarde)
- Het is aannemelijk dat de concentratie lager is dan 0,005 % m/m
(gebaseerd op 8 van de 14 monsters waar 1,3-butadien is gerapporteerd + 1 monster met gerapporteerde diëen-verbindingen)
- Het is zeker dat de concentratie lager is dan 0,05 % m/m
(gebaseerd op de 21 monsters waar 1,3-butadien of diëen-verbindingen zijn gerapporteerd)

De in totaal 22 analyserapporten zijn afkomstig van drie tankopslagbedrijven, het geanalyseerde butaan was afkomstig ten minste vijf verschillende raffinaderijen over een periode van ca. drie jaar. Het is aannemelijk dat deze analyserapporten en de daaruit afgeleide conclusies een representatief beeld geven van het gehalte 1,3-butadien in commerciële butaan zoals aanwezig bij VOTOB-leden.

Bijlage 9**Werkwijze bepalen van (p)ZZS in
aardolieproducten**

Notitie

Aan	VOTOB
Datum	2 maart 2023
Kenmerk	N001-1282274-001RAX-V03
Opgesteld door	Reinoud van der Auweraert
Nagekeken	Michiel Pessemier

Bepalen van (p)ZZS in aardolieproducten

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en achtergrond

Deze notitie gaat over het bepalen van het gehalte van zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) en potentieel zeer zorgwekkende stoffen (p-ZZS) in aardolieproducten; hierna geschreven als (p)ZZS. De aanleiding is het onderzoek van de VOTOB naar de aanwezigheid van een viertal ZZS in de meest gangbare aardolieproducten, dat uitgevoerd is in het najaar van 2021.

Het bepalen van ZZS-emissies naar de lucht en rapporteren hierover is een wettelijke¹ verplichting voor bedrijven. Omdat het gehalte aan (p)ZZS in de aardolieproducten van partij tot partij wisselt en slechts incidenteel bekend is, hebben DCMR en de toenmalige Vereniging Nederlandse Petroleum Industrie (VNPI), die eind 2022 omgevormd is naar de Vereniging Energie voor Mobiliteit en Industrie (VEMOBIN) in 2020 onderling afspraken gemaakt over de berekeningswijze². Die berekeningswijze is gebaseerd op informatie van veiligheidsinformatiebladen (SDS) en het referentiedocument³ van het American Petroleum Institute (API 4723-A). In VOTOB-verband is het gehalte aan benzeen, 1,3-butadien, isopreen en naftaleen in benzine, nafta, kerosine, diesel/gasolie en pygas bij tankopslagbedrijven gemeten in het najaar van 2021.

1.2 Doel en gebruik

1.2.1 Doel

Deze notitie beschrijft de methode voor de identificatie en het bepalen van het gehalte van (p)ZZS in aardolieproducten in vluchtige organische stoffen (VOS) die vrijkomen in de lucht bij op- en overslag van aardolieproducten bij tankopslagbedrijven. Daarbij gaat het om een representatief beeld volgens een uniforme aanpak en volgens de beste inzichten.

¹ Artikel 2.4 van het Activiteitenbesluit milieubeheer

² Werkwijze ZZS-inventarisatie VNPI, Beantwoording ZZS-uitvraag 2019; Royal HaskoningDHV referentie BG6580IBRP002F01 van 10-07-2020 in opdracht van VNPI

³ API; 4723-A; Refinery Stream Composition Data; 1 december 2018

Hierna volgt een toelichting over hoe het gehalte (concentratie) kan worden gebruikt voor het berekenen van de uitstoot naar de lucht. De wijze van (p)ZZS-identificatie is ook geschikt voor het bepalen van (p)ZZS in de lozingen van afvalwater.

1.2.2 Gebruik

Als over (p)ZZS-emissies wordt gerapporteerd, kan dat betrekking hebben op:

- de *werkelijke* uitstoot, bv. in een milieujaarverslag
- de *maximale* uitstoot, bv. voor een vergunningaanvraag, bepalen van een maatregel in het kader van minimalisatie of acceptatie van een nieuw product (zie VOTOB Richtlijn Productacceptatie)

Algemeen gesteld wordt de uitstoot berekend door het dampvolume naar de lucht te vermenigvuldigen met de concentratie van een stof in die damp.

1.2.3 Benadering van de werkelijke uitstoot

In de volgende tabel is het gebruik van literatuurwaarde voor berekening van de dampconcentratie/emissie uitgewerkt. Met werkelijk wordt bedoeld dat het volume, respectievelijk de concentratie gemeten zijn. Met gemiddeld wordt een gemiddelde meetwaarde (of meest waarschijnlijke waarde / most likely value) van een aantal representatieve metingen bedoeld, zoals een passende literatuurwaarde.

Tabel 1.1 – Benadering van de werkelijke uitstoot in een jaar

Aantal ladingen	Volume	Concentratie	Benadering van de uitstoot	Toelichting
Eén lading van een product	Werkelijk	x Werkelijk	= Werkelijke uitstoot	Representatief voor de ene lading; bruikbaar voor extrapolatie naar jaar maar <i>grote onzekerheid van de jaaremisse</i>
Meerdere ladingen in bv. een jaar	Werkelijk	x Gemiddeld	= Werkelijke uitstoot	Representatief <i>Kleine onzekerheid over concentratie en daarmee de werkelijke uitstoot</i>

1.2.4 Benadering van de maximale uitstoot

Het gebruik van een literatuurwaarde voor de berekening van maximale dampconcentratie is uitgewerkt in deze paragraaf. De begrippen werkelijk en maximaal zijn als volgt gehanteerd:

- Met werkelijk volume wordt bedoeld dat het volume gemeten is
- Met werkelijke concentratie wordt bedoeld dat de concentratie gemeten is
- Met maximaal volume wordt bedoeld dat het debiet beperkt is tot een vaste waarde, bv. als gevolg van maximaal pompdebiet, maximale verwerkingscapaciteit van een dampterugwinningsinstallatie (VRU) of vergunde debiet
- Met gemiddeld wordt een gemiddelde meetwaarde (of meest waarschijnlijke waarde / most likely value) van een aantal representatieve metingen bedoeld, zoals een passende literatuurwaarde.

Om de maximale concentratie te duiden moet onderscheid worden gemaakt tussen de maximale concentratie op één enkele partij en in meerdere partijen over een periode van een jaar. Daarnaast moet een onderscheid gemaakt worden tussen en het al dan niet bewust toevoegen van een stof aan het product. Van de (p)ZZS wordt voor zover bekend alleen methyl-tertiair-butylether (MTBE) bewust toegevoegd aan benzine. Dit leidt tot het volgende onderscheid:

- Maximale concentratie in één partij:
Met maximale concentratie wordt bedoeld dat het gehalte lager (of gelijke aan) is dan een vastgestelde waarde, bv. 1%v/v benzeen in benzine als wettelijke⁴ grenswaarde of bv. de hoogste waarde van de bandbreedte die in het veiligheidsinformatieblad (SDS) is aangegeven
- Maximale concentratie van een stof die bewust aan een product wordt toegevoegd:
Met maximale concentratie wordt de hoogste concentratie bedoeld overeenkomstig de specificaties dat het gehalte lager is (of gelijk aan) dan een vastgestelde waarde, bv. 22%v/v MTBE in benzine als wettelijke⁵ grenswaarde of bv. de hoogste waarde van de bandbreedte die in het veiligheidsinformatieblad (SDS) is aangegeven.

Het is theoretisch mogelijk dat bv. elke partij benzine 22% MTBE bevat omdat dit bewust wordt toegevoegd. De 'worst case'-aannname voor de berekening van de maximale jaarvracht is dat de gemiddelde concentratie van alle partijen in een jaar gelijk is aan de maximale concentratie.

- Concentratie in meerdere partijen waarbij geen stof bewust aan het product wordt toegevoegd:
De concentratie van (p)ZZS in een product wisselt per partij door de variatie in de productie van aardolieproducten. Dit betekent dat niet alle partijen de hoogst mogelijke concentratie kunnen bevatten, ook niet theoretisch. Ter vergelijking, als de zwaarste Nederlander 150 kg weegt, kunnen in een groep van 20 Nederlanders niet alle twintig 150 kg wegen of het groepsgemiddelde 150 kg en het totale gewicht 3.000 kg bedragen. Een gemiddeld gewicht van 150 kg is bijgevolg een overschatting voor de groep en geen 'worst case' want niet mogelijk.

De concentratie voor de berekening van de maximale jaarvracht kan niet zonder meer eenduidig worden vastgesteld. Door de variatie zullen hoge en lage concentraties elkaar uitmiddelen over de langere termijn. De gemiddelde waarde (of mediaanwaarde als alternatief) kan worden gebruikt voor het benaderen van de concentratie voor de berekening van de maximale jaarvracht. Het gebruik van de maximale concentratie van een enkele partij leidt tot overschatting maar kan worden gekozen omwille van de eenvoud.

In de volgende tabel zijn de twee situaties voor het uitrekenen van de maximale dampconcentratie uitgewerkt.

⁴ Richtlijn 2009/30/EG van 23 april 2009, met betrekking tot o.a. de specificatie van benzine, dieselbrandstof en gasolie

⁵ Richtlijn 2009/30/EG van 23 april 2009, met betrekking tot o.a. de specificatie van benzine, dieselbrandstof en gasolie

Tabel 1.2 – Bepaling en benadering van de maximale uitstoot in een jaar

Aantal ladingen	Volume	Concentratie	Jaarvracht
Meerdere ladingen in een jaar	Maximaal	x Gemiddeld	= Benadering van de maximale uitstoot over een reeks van jaren (zekerheid neemt toe met aantal metingen van individuele ladingen)
	Maximaal	x Maximaal	= Vaak wel als dusdanig vergund maar feitelijk een overschatting van de maximale uitstoot in enig jaar mits er niet bewust (p)ZZS wordt bijgemengd tot aan de maximale concentratie

1.2.5 Benadering voor vergunningaanvraag

DCMR en de Omgevingsdienst Noordzeekanaalgebied hebben het volgende aangegeven voor het gebruik van de emissieberekeningen in het kader van vergunningverlening:

- Omwille van de vaststelling van de vergunde ruimte voor de op- en overslag van stoffen dient bij een vergunningaanvraag de emissiebepaling plaats te vinden op basis van de maximale uitstoot berekend op basis van de maximale vergunde doorzet (volumedebiet) en de maximale concentratie (volgens het veiligheidsinformatieblad - MSDS)
- Op basis van dezelfde berekening dient ook de emissiereductiemaatregel (minimalisatie) en daarmee de kosteneffectiviteit in geval van BBT+ maatregel te worden vastgesteld.

2 Gehalte van (p)ZZS in aardolieproducten

2.1 Algemene aanpak

De belangrijkste aardolieproducten van tankopslagbedrijven en raffinaderijen zijn gekenmerkt door een wisselend⁶ gehalte aan (p)ZZS. Met het oog op een representatief beeld van de emissies en een systematische werkwijze voor identificatie en bepalen van het gehalte geldt de volgende werkwijze voor de dataset in afnemende prioriteit:

- Methode 1: Specifiek voor een lading (één partij van een product)
- Methode 2: Specifiek voor product (meerdere partijen van hetzelfde product)
- Methode 3: Algemeen voor productgroep
- Methode 4: Vergelijking met andere productgroepen

Om een volledig beeld te krijgen zal het vaak nodig zijn om meerdere benaderingen te combineren. De specifieke informatie wordt dan stapsgewijs aangevuld met meer algemene informatie. Concreet betekent dit:

- Indien mogelijk wordt Methode 1 gebruikt, waarbij wordt nagegaan of Methode 2 en Methode 3 nog aanvullende informatie voor de overige niet-bemonsterde (p)ZZS bevatten, die vervolgens moet worden toegepast
- Vervolgens wordt Methode 2 gebruikt, waarbij wordt nagegaan of Methode 3 nog aanvullende informatie bevat voor de overige (p)ZZS, die vervolgens moet worden toegepast
- Methode 3 wordt toegepast als Methode 1 en Methode 2 niet mogelijk zijn of als aanvulling op Methode 1 en/of Methode 2

⁶ In REACH aangeduid als UVCB (producten met een onbekende of variabele samenstelling, complexe reactieproducten en biologische materialen).

- Methode 4 geldt alleen indien Methode 3 niet kan worden toegepast

DCMR en de Omgevingsdienst geven volledigheidshalve aan dat:

- Voor de vaststelling van de (p)ZZS dient de meest recente RIVM-lijsten te worden geraadpleegd.
- Ook kan een stof op basis van zelfclassificatie als een ZZS worden gezien.
- Tenslotte kan ook het bevoegd gezag een aanwijzing geven of een bepaalde stof behandeld moet worden als een (p)ZZS. Dit gebeurt alleen op basis van advies van het RIVM.

De emissie naar de lucht hangt in hoofdzaak samen met damp (verdringingsverliezen, ademverliezen en uitdampingsverliezen) en veel mindere mate met de vloeistof (uitpompverliezen, lekverliezen). De te beschouwen (p)ZZS kunnen worden beperkt tot stoffen met een partiële dampspanning van 10 Pascal (0,01 kPa) of meer bij 20°C of gebruikstemperatuur⁷.

2.2 Methode 1: specifiek voor een lading (monstername)

Methode 1 houdt in dat de emissieberekening is gebaseerd op metingen van het (p)ZZS-gehalte in product dat werkelijk wordt op- of overgeslagen bij het opslagbedrijf. Indien er sprake is van deelmetingen⁸ wordt het rekenkundig gemiddelde gebruikt. Als gebruik wordt gemaakt van een steekproef moet de omvang van die steekproef voldoende groot zijn om als representatief te kunnen worden aangenomen.

Het aantal gemeten productpartijen van de steekproef moet, ordegrootte, tenminste vergelijkbaar zijn dan het aantal dat is gemeten in de generieke studies. Dit is vooral van belang bij (p)ZZS die slechts incidenteel in een product meetbaar voorkomen, bv. 1,3-butadien in benzine/nafta en benzeen in diesel. Ter illustratie volgen hierna de aantallen van de generieke studies (voor benzeen, 1,3-butadien, isopreen en naftaleen):

- Benzine: 16
- Nafta: 26
- Diesel/gasolie: 21
- Pygas: 14 benzeen, 5 overige drie ZZS
- Kerosine: 7 (benzeen) en 14 (naftaleen)
- Stookolie: 6

2.3 Methode 2: specifiek voor product (MSDS)

Methode 2 houdt in dat de emissieberekening is gebaseerd op het (p)ZZS-gehalte dat is aangegeven in het [veiligheidsinformatieblad](#) (MSDS of SDS) voor product dat wordt op- of overgeslagen bij het opslagbedrijf. Het veiligheidsinformatieblad bevat o.a. informatie over de aanwezigheid van en gehalte aan ZZS voor zover het gehalte tenminste 0,1% bedraagt. Voor p-ZZS geldt in principe geen verplichting maar deze kunnen wel worden vermeld.

⁷ Overeenkomstig de definitie van vluchtige organische stof in de Richtlijn 2010/75 van 24-11-2010 inzake industriële emissies, artikel 3, lid 45: *een organische verbinding alsook de fractie creosoot die bij 293,15 K een dampspanning van 0,01 kPa of meer of onder de specifieke gebruiksomstandigheden een vergelijkbare vluchtigheid heeft*

⁸ Meerdere monsters van één lading of meerdere analyse van één monster

Het gehalte wordt meestal aangeduid als een bandbreedte met een onder- en bovengrens. Indien het gehalte alleen is aangeduid met een bovengrens (bv. lager dan 1%) dan moet gebruik worden gemaakt met methode 3 waarbij de bovengrens uiteraard blijft gelden.

Zie paragraaf 1.2.2 tot 1.2.5 voor gebruik van de bandbreedte.

2.4 Methode 3: generiek voor productgroep (literatuur)

Methode 3 houdt in dat de emissieberekening is gebaseerd op algemeen aanvaarde literatuurreferenties over het gehalte aan (p)ZZS in producten. Er zijn hiervoor recente drie literatuurreferenties bekend, chronologisch:

- EPA-420-R-11-018 ⁹: Amerikaanse benzine
- API 4723-A ¹⁰: Productstromen in Amerikaanse raffinaderijen
- VOTOB ¹¹: vijftal aardolieproducten bij tankopslag in Nederland (VOTOB-leden); beperkt tot 4 ZZS (*met DCMR en ODNZKG is afgesproken om alleen gebruik te maken van de vloeistofanalyse*)

Aanvullend kunnen ook andere onderzoeksrapporten, bv. CONCAWE, worden gebruikt, mits openbaar toegankelijk.

De voorkeursvolgorde is afhankelijk van het aardolieproduct en (p)ZZS en als volgt in afnemende voorkeur worden samengevat:

- a) VOTOB: benzine, nafta, pygas, diesel/gasolie en stookolie bestemd voor handel en/of blenden betreffende het gehalte aan benzeen, 1,3-butadien, isopreen en naftaleen (*met DCMR en ODNZKG is afgesproken om alleen gebruik te maken van de vloeistofanalyse*)
- b) API 4723-A: overige producten en overige (p)ZZS
- c) EPA-420-R-11-018: benzine bestemd voor handel betreffende overige (p)ZZS

In API 4723-A worden drie waarden gepresenteerd, laagste en hoogste gemeten waarde en de 'most likely value' waarbij 50% van de detectiegrens is gebruikt als er niets is gedetecteerd. In het VOTOB-onderzoek is vergelijkbaar de 'meest waarschijnlijke waarde' bepaald. Deze waarde is een maat voor een individuele partij.

Omdat de gemeten waarden niet 'normaal' verdeeld zijn, is de gemiddelde concentratie van een groep over een langere periode hoger dan de 'most likely value' respectievelijk de 'meest waarschijnlijke waarde'. API 4723-A geeft de gemiddelde concentratie niet aan zodat in de afspraak tussen DCMR en NVPI is overeengekomen om de 'most likely value' te hanteren voor de emissieberekeningen.

In het verlengde hiervan wordt uitgegaan van respectievelijk de 'meest waarschijnlijke waarde' (VOTOB), 'most likely value' (API 4723-A) en gemiddelde waarde (EPA-420-R-11-018) voor zowel de werkelijke als de maximale emissie. Overschatting van de emissies is mogelijk met de '90-percentielwaarde' (VOTOB), maximum waarde (API 4723-A) en hoogste waarde (EPA-420-R-11-018).

⁹ US EPA; EPA-420-R-11-018 Hydrocarbon Composition of Gasoline Vapor Emissions from Enclosed Fuel Tanks; december 2011

¹⁰ API; 4723-A; Refinery Stream Composition Data; 1 december 2018

¹¹ Vereniging van Nederlandse Tankopslagbedrijven; ZZS in aardolieproducten; TAUW R001-1282274MCP-V04; 10 augustus

2.5 Methode 4: vergelijking met andere productgroepen

Indien methoden 1, 2 en 3 niet mogelijk zijn, moet een vergelijking worden gemaakt met andere productgroepen. DCMR heeft hiervoor een methode in een notitie¹² uitgewerkt gebaseerd op kooktraject aardolieproducten. De uitwerking is in de volgende tabel samengevat. Voor uitbijters zoals in pygas en nafta's dient het gehalte te worden geanalyseerd.

Tabel 2.1 Verwachte fractie (%) van stoffen in de vloeistoffase met een fractie >0,1% en een dampspanning >0,01 kPa gerelateerd aan het kookpunt van aardolieproducten (UVCB).

Kooktraject [°C]	1,3-butadieen [% massa]	Benzeen [% massa]	Isopreen [% massa]	MTBE [% massa]	Naftaleen [% massa]
≤32	-	1,9	-	-	-
33 - 82	0,4	1,2	0,2	0,6	0,2
83 - 192	0,4	0,8	0,2	0,6	-
193 - 260	-	-	-	-	1,9
260 - 343	-	1,3	0,2	0,3	0,2
>343	-	0,2	-	-	-

¹² DCMR; Korsman, Han de Krom, Ronald van Ieperen, Hans van Gijlswijk; (p)ZZS in UVCBs: MSDS-data aanvullen met API-data o.b.v. kookpuntrajecten; documentnummer 22296765; 9 oktober 2020