



Postadres Postbus 24044, 2490 AA Den Haag

Aanvrager Technische Recherche Amsterdam-
Amstelland
Postbus 2287
1000 CG AMSTERDAM

Bezoekadres
Laan van Ypenburg 6
2497 GB Den Haag
Telefoon (070) 888 66 66
Fax (070) 888 65 55

Zaaknummer 2006.07.05.024
Datum aanvraag 4 juli 2006
Uw kenmerk -
Verbalisant J. van der Kamp
Verdachte Amsterdam Port Services B.V. (APS)
Onderwerp Stankincident APS Amsterdam
Rapportdatum 29 januari 2007

Stuur het origineel van dit
rapport in zijn geheel mee
met het proces-verbaal dat
naar het Openbaar Ministerie
wordt gezonden.

Bijlagen 1. Onderzoeksmateriaal
2. Uitbesteed onderzoek Omegam Laboratoria
3. Uitbesteed onderzoek ITS Caleb Brett Nederland B.V.
4. Uitbesteed onderzoek Saybolt Nederland BV

Telefonische inlichtingen Algemeen, kopieën en stukken van overtuiging
Frontdesk, (070) 888 68 88

Inhoudelijk
1. Milieuhygiënisch
2. Analytisch-chemisch onderzoek

INHOUDSOPGAVE**VOORBLAD**

INHOUDSOPGAVE	2
MILIEUHYGIËNISCH ONDERZOEK	4
1. Aanleiding	4
2. Vraagstelling	6
Inleiding	7
De waterzuiveringsinstallatie van APS	7
3. Monsters	9
3.1. Ontvangen	
3.2 Kwaliteit en Representativiteit van de monsters	9
4. Samenstelling afval uit de sloptanks van de Probo Koala	11
4.1 De aanpak van het onderzoek	11
4.1.1 Welke stoffen kunnen zijn vrijgekomen?	11
4.1.2 De bronsterkte	12
4.2 Resultaten onderzoek samenstelling Probo Kola afval	15
4.3 Conclusies	16
5. Vergelijking afvalwater Probo Koala vs Main VII en Probo Koala/Main VII vs DAF	17
5.1 Opzet van het onderzoek	17
5.2 Resultaten van het onderzoek	17
5.3 Conclusies	17
6. Eural-code afval Probo Koala	19
6.1 Aanpak van het onderzoek	19
6.2 Resultaat	19
6.3 Conclusies	20
7. MARPOL	21
7.1 Aanpak	21
7.2 Resultaat	21
7.3 Conclusie	21
8. Verhouding concentraties van stoffen in DAF en afvalwater Probo Koala/Main VII?	22
8.1 Onderzoek	22
8.2 Resultaat	22
8.3 Conclusie	23
9. Gevaar voor de volksgezondheid	24
9.1 Aanpak van het onderzoek	24
9.2 Resultaten	25

9.2.1	Welke stoffen kunnen zijn vrijgekomen?	25
9.2.2	De bronsterkte	25
9.2.3	Modellen	28
9.2.4	De belangrijkste modelparameters	28
9.2.5	Interventiewaarden	28
9.2.6	Meteorologische gegevens	29
9.2.7	Resultaten van de modelberekeningen	31
9.3	Conclusies	33
10	Conclusies	35
ANALYSERAPPORT		38
1.	Oriënterend vooronderzoek	38
1.1	Monsters afkomstig van de Probo Koala en de Main VII	38
1.2	Monsters afkomstig van de installaties van APS	40
2.	Analytisch-chemisch onderzoek	41
2.1	Samenstellingsonderzoek van de monsters van de Probo Kola	42
2.1.1	Onderzoek aan de organische fasen	42
2.1.2	Onderzoek aan de waterige fase	43
2.1.3	Conclusies betreffende de samenstelling van de monsters afkomstig van de Probo Koala	45
2.2	Vergelijkingsonderzoek	47
2.2a	Vergelijking monsters van de Probo Kola en de Main VII	47
2.2b	Vergelijkingsonderzoek monsters van de Probo Koala/ Main VII monsters afkomstig van de installaties van APS	
2.2b.1	Organisch onderzoek	48
2.2b.2	Anorganisch onderzoek	55
2.2b.3	Vergelijkingsonderzoek Probo Koala/Main VII vs Installaties APS	56
2.4	Analytisch onderzoek ten behoeve van toetsing aan het Marpol	59
2.5	Concentratieverhoudingen in Main VII versus de DAF-inrichting	60
2.5.1	Anorganisch onderzoek	60
2.5.2	Organisch onderzoek	60
2.5.3	Discussie	61
BIJLAGEN		
1.	Onderzoeksmateriaal	
2.	Uitbesteed onderzoek Omegam Laboratoria	
3.	Uitbesteed onderzoek ITS Caleb Brett Nederland B.V.	
4.	Uitbesteed onderzoek Saybolt Nederland BV	

Milieuhygiënisch Onderzoek

I. Aanleiding

*De volgende informatie is verkregen van de verbalisant:*¹

Naar aanleiding van ernstige stankklachten op 3 juli 2006 's-morgens, onder meer in de omgeving van de petroleumhaven in het Amsterdamse Westelijk havengebied, heeft de brandweer een onderzoek ingesteld naar de herkomst en de vermoedelijke oorzaak van de stankgolf.

Omstreeks 11.00 uur die dag, heeft de brandweer vastgesteld dat de geuroverlast door Amsterdam Port Services (APS) werd veroorzaakt. Uit de DAF installatie (Dissolved Air Flotation: onderdeel van de waterzuivering) en mogelijk uit acceptatietank-9 op het terrein van APS ontwijken gassen met de geur van mercaptaan. Uit interne analyseformulieren en dagrapporten van APS blijkt dat er die ochtend 316 m³ afvalwater uit acceptatietank 9 (verder ook Tank-9) in de DAF is verwerkt. Waarbij door medewerkers van APS is vastgesteld dat er meer dan 500 ppm zwavelwaterstof (H₂S) in de DAF aanwezig was.

Vastgesteld is, dat op 3 juli, vanaf 2.30 uur ongeveer 500 m³ afvalwater gelost is uit inzamelvaartuig Main VII in Tank-9 van APS. De lading is daarvóór, rond 2.00 uur, bemonsterd en tijdens het nemen van monsters uit de stuurboord- en bakboordtanks 1 en 3 van de Main VII klaagden medewerkers van APS over de stank die van de monsterflessen afkomt.

De inhoud van de stuur- en bakboordtanks 1 en 3 van de Main VII blijkt afkomstig van het zeeschip Probo Koala. Op 2 juli is 250 m³ waswater/slops van de Probo Koala, bestaande uit benzine/caustic soda in stuur- en bakboordtanks 1 en 3 van de Main VII gepompt.

De inhoud van de overige 6 tanks van de Main VII bestaat uit waswater van andere ontdoeners.

Het afvalwater uit de Probo Koala is door APS geaccepteerd als laag risico materiaal. Normaal wordt het waterdeel van laag risico materiaal in acceptatietank 9 gelost (zoals om 2.30 uur de 500 m³ afvalwater uit de Main VII; zie hierboven).

In de nacht van 3 op 4 juli 2006 heeft dhr. R. de Vrij (Nationale Recherche), vier tanks van de Main VII en de hoofdtank van de DAF bemonsterd. Dit heeft geresulteerd in 4 running samples van de tanks van de Main VII (stuurboord 1 en 3 en bakboord 1 en 3) één running sample van de DAF en een tapmonster van de bodem van de DAF. Alles in tweevoud. Daarnaast zijn de op 3 juli door APS genomen monsters van de bak- en stuurboordtanks 1 en 3 van de Main VII in beslag genomen. Deze kunnen verschillen van de door de dhr. de Vrij genomen monsters, omdat vermoed wordt dat een deel van het Probo Koala afvalwater dat al gelost was, teruggepompt is in de Main VII. Het is onwaarschijnlijk dat het teruggepompte materiaal dezelfde samenstelling heeft als het oorspronkelijk geloste materiaal.

¹ Zie svo 2.007, ontvangen op 18 juli 2006; en NFI-verslag van de mondelinge toelichting tijdens overleg op die datum.

Bij monsternamen aan boord van de Probo Koala is gebleken dat de Main VII uit twee sloptanks heeft geladen van onderuit de tanks. Dat de monsters voornamelijk uit water bestaan is daarmee in de lijn der verwachting. Na het waterdeel zou de Main VII nog terugkomen voor nog eens 250 m³ afval, maar dat is er niet van gekomen. Deze 250 m³ is door ons op 4 juli bemonsterd en bestond uit een groter oliedeel.

2. Vraagstelling

Over de onderzoeksvragen is enkele malen overleg geweest met leden van het onderzoeksteam (dhr. J. van der Kamp, KLPD en mw. S. Spoor en dhr. L. Bogert, beide Officier van Justitie). De definitieve onderzoeksvragen zijn:

1. Wat is de samenstelling van het afval in de sloptanks van de Probo Koala?
2. Vergelijkingsonderzoek
 - a. Komt de samenstelling van het afval in de stuurboord- en bakboordtanks I en 3 van de Main VII overeen met de samenstelling van het afval in de sloptanks van de Probo Koala?
 - b. Zijn stoffen uit de sloptanks van de Probo Koala aangetroffen in de installatie van APS; met name acceptatietank 9, DAF en buffertank B2?
3. Komt de afvalstof uit de sloptanks van de Probo Koala voor op de Europese afvalstoffen lijst? Zo ja, met welke codering?
4. Bevat de afvalstof uit de sloptanks van de Probo Koala klasse A stoffen van annex II van het Marpol verdrag in concentraties hoger dan 0,1%?
5. Wat is de verhouding tussen de concentraties van stoffen in het water van de DAF en de concentraties van die stoffen in het afval van de Probo Koala/Main VII?
Kan hier uit bepaald worden met welke factor het Probo Koala afvalwater mogelijk verdund is?
6. Is er gevaar voor de volksgezondheid te duchten als afval uit de sloptanks van de Probo Koala in de waterzuivering van APS wordt verwerkt?

Inleiding

De waterzuiveringsinstallatie van APS

In deze paragraaf wordt in het kort ingegaan op de waterzuiveringsinstallatie van APS. Dit is noodzakelijk voor een goed begrip van het onderzoek en de onderzoeksresultaten. Daarbij is gebruik gemaakt van informatie verkregen tijdens het onderzoek bij APS op 27 oktober 2006².

Verwerking afvalwater

Als Haven Ontvangst Installatie (HOIST) verwerkt APS een breed scala aan vloeibare afvalstoffen, onder meer ladingrestanten, waswater van tankreiniging etc. Na controle of het afval aan de acceptatiecriteria voldoet wordt het in acceptatietanks opgeslagen. Vanuit die tanks wordt het verder verwerkt, of naar derden afgevoerd.

De waterfase van de afvalstoffen mag op het riool worden geloosd als ze aan bepaalde eisen voldoet. Vanwege de herkomst bevat afvalwater van APS resten van oliën en vetten. Om aan de lozingseisen te kunnen voldoen moeten die stoffen zoveel mogelijk uit het water worden verwijderd. APS gebruikt daar het proces Dissolved Air Flotation voor.

Dissolved Air Flotation³ is gebaseerd op het principe dat in water, dat onder druk met lucht is verzadigd, zeer kleine belletjes ontstaan als de overdruk plotseling wegvalt (vergelijk champagne). De luchtbelletjes stijgen naar het oppervlak, waarbij ze vet- en oliedeeltjes meenemen. De aan het oppervlak verzamelde olie- en vetdeeltjes vormen een sliblaag. Op de bodem van de tank vormt zich ook een sliblaag. Deze bestaat uit uitgezakte zware deeltjes.

Om het rendement van de zuivering te verbeteren worden diverse hulpstoffen toegevoegd zoals coagulanten en flocculanten. Een optimale zuurgraad (pH 7 a 8) is van belang.

Een DAF-unit komt in verschillende uitvoeringen voor. De installatie bij APS bestaat uit drie tanks elk met een verschillende functie: de neutralisatie/flocculatietank, de flotatietank en de schoonwatertank.

De eerste stap in het proces, optimaliseren van de zuurgraad (neutraliseren) en uitvlokken van de vuildeeltjes, wordt in de neutralisatie/flocculatietank uitgevoerd. Deze bestaat uit een tank met een inhoud van 20 m³ (diameter 2,6 m, hoogte van 4,1m), die in twee compartimenten is verdeeld: een neutralisatiecompartiment van 8 m³ en een flocculatiecompartiment van 12 m³. Beide compartimenten worden geroerd. Het geneutraliseerde water stroomt van het neutralisatiecompartiment boven over de scheidingswand naar het flocculatiecompartiment. Van daar wordt het naar de flotatietank gevoerd.

Stap twee in het proces bestaat uit het met behulp van luchtbelletjes scheiden van vuil en water. Dit vindt plaats in de flotatietank. Deze tank heeft een inhoud van

² Eigen waarnemingen, concept Procesverbaal van bevindingen mbt het technisch onderzoek op de locatie APS van 27 oktober 2006 van P. Kruijthof (zie Mail van dhr. P. Kruijthof aan dhr. F. Bakker NFI van 7 december 2006) en gegevens ontleend aan APS documenten die op de DAF-unit op het terrein van APS betrekking hebben (svo 2.018).

³ Zie svo (2.018) document LURGI Project No.: TFR-21147-40 "covering the supply of equipment, erection, start-up and engineering services of a Dissolved Air Flotation for Tank cleaning Rotterdam B.V."

54 m³ (diameter 4,7 m, hoogte 3,4 m). Het mengen van het voorbehandelde water met het met lucht verzadigde water vindt plaats in een buis onder in de flotatie-tank. De belletjes met vuil stijgen naar het oppervlak, het gezuiverde water wordt via pijpen naar de derde tank, de schoonwatertank gevoerd. Oppervlakte- en bodemslib wordt met een skimmer respectievelijk schraper verzameld en via daarvoor bestemde pijpen afgevoerd om verder te worden verwerkt.

De schoonwatertank heeft een inhoud van 4 m³ (diameter 1,25 m, hoogte 3,4 m). Een deel van het water in deze tank wordt afgetapt en na verzadiging met lucht onder overdruk teruggevoerd naar de flotatietank. De rest gaat, als het aan de specificaties voldoet, naar één van de buffertanks, van waaruit het op het riool wordt geloosd.

3. Monsters

3.1. Ontvangen

Het NFI heeft op 4 juli 2006 de volgende monsters ontvangen:

- 6 monsters in enkelvoud van de vloeistoffen in de sloptanks van de Probo Koala: [1-SB-BM], [1-SB-CM], [1-SB-TM], [1-BB-BM], [1-BB-CM], [1-BB-TM] (svo's 1.001 t/m 1.006).
- 4 monsters in tweevoud van de vloeistoffen in de stuur- en bakboordtanks 1 en 3 van de Main VII: [2-SB1-A/B], [2-BB1-A/B], [2-SB3-A/B], en [2-BB3-A/B] (svo's 1.007 t/m 1.014).
- 4 monsters van de stuur- en bakboordtanks 1 en 3 van de Main VII genomen door APS: [3-SB1], [3-BB1], [3-SB3], [3-BB3] (svo's 1.015 t/m 1.018).
- 2 monsters van de DAF, beide in tweevoud: 4-1A/B en 4-2A/B (svo's 1.019 t/m 1.022).

Op 20 juli 2006 heeft het NFI ontvangen:

- 1 monster uit Tank-9 in drievoud (IMD10070601A/C svo's 2.001 t/m 2.003)
- 1 monster uit de flotatietank van de DAF in drievoud (IMD10070602A/C (svo's 2.004 t/m 2.006).

Op 1 augustus 2006 heeft het NFI ontvangen:

- 8 kratten met monsters, hoofdzakelijk van door APS in de periode 20 juni t/m 13 juli 2006 geaccepteerde partijen afvalstoffen gelost in Tank-9. Deze monsters zijn op verzoek van het NFI veiliggesteld voor eventueel onderzoek naar de samenstelling van de inhoud van Tank-9.

Zie Bijlage 1 en figuur 1 voor aanvullende informatie over herkomst, omschrijving en codering van de monsters en de overige stukken van overtuiging.

Alleen de A-monsters zijn onderzocht, tenzij anders aangegeven. De B- en C-monsters zijn bedoeld voor contra-analyse.

3.2 Kwaliteit en Representativiteit van de monsters

Op 3 juli 2006 heeft het NFI (dhr. F. Bakker) de politie (dhr. J. vd Kamp) geadviseerd over de monsterneming. Door het NFI is voorgesteld om, indien praktisch mogelijk, monsters te nemen over de gehele diepte van de te bemonsteren tank (zogenaamde running samples), omdat een running sample in principe een completer beeld van de samenstelling van de lading geeft dan de combinatie van een top-, midden-, en bodemonster.

Er is vervolgens bij het onderzoek van uitgegaan dat de monsters representatief zijn voor de inhoud van de tanks op het tijdstip van bemonstering. Dat blijft echter een momentopname. Of de monsters representatief zijn voor de inhoud van de bemonsterde tank in de tijd is niet zeker, omdat niet altijd bekend is wie wat, wanneer met een partij in een bepaalde scheeps- of landtank heeft uitgevoerd. Hieronder volgt een overzicht van de informatie over dergelijke handelingen waarover het NFI beschikt. Kort is ook vermeld wat dat betekend voor het onderzoek.

- De (flotatietank van de) DAF is in de nacht van 3 op 4 juli bemonsterd door de politie. Buffertank B2 is (door APS) bemonsterd op 11 juli en op 10 juli is in opdracht van de Dienst Milieu- en Bouwtoezicht van de gemeente Amsterdam, Dhr. B.J. Hunsche, Tank-9 en de (flotatietank van de) DAF door het RIVM bemonsterd (zie bijlage 1).

- Volgens het politieteam is het mogelijk dat een deel van de lading uit de stuurboord-, en bakboordtanks 1 en 3 van de Main VII gelost is in acceptatie-tank(s) van APS (waaronder Tank-9) en dat een deel daarvan vóór de monsterneming door de Politie in de nacht van 3 op 4 juli terug is gepompt in een of meer van de genoemde tanks van de Main VII (svo 2.007).
- APS heeft na het incident van alles geprobeerd om de installatie schoon te krijgen⁴. Men heeft onder meer chemicaliën gebruikt. Welke handelingen wanneer met welke tank(s) zijn uitgevoerd is niet exact bekend, maar op 7 juli 2006 heeft APS de inhoud van alle drie tanks van de DAF (circa 80 m³), geleegd in Tank-9 en op 11 juli is men begonnen buffertank B2 leeg te pompen naar Tank-9. Dat duurde 3 dagen: van 11 tot en met 13 juli. Tenslotte is op 13 juli 2006 een deel van de inhoud van buffertank B2 naar Tank-10 gepompt (mail J. van der Kamp aan F.Bakker NFI van 12-12-2006).
- Tank B2 was na het incident gevuld met circa 2500 m³ water, Tank-9 met circa 8600 m³ (svo 2.007 tab 4 productierapporten APS 3-4 juli). De maximale inhoud van Tank-9 is 10000 m³. Het is dus niet mogelijk de gehele inhoud van B2 over te pompen in Tank-9 zonder ook water uit Tank-9 te halen.

Ben overzicht van de consequenties van deze handelingen per lading:

- Lading Probo Koala: geen aanwijzingen dat de samenstelling van de lading veranderd is in de periode tussen overpompen naar de Main VII en de monsterneming op 3 juli.
- Lading Main VII: Geen informatie over wijze van bemonstering door APS. Afgezien daarvan geen reden om aan te nemen dat deze monsters niet representatief zijn voor de lading in de stuur- en bakboordtanks 1 en 3.
- Het is mogelijk dat de samenstelling van de monsters van de Main VII genomen door de politie afwijkt van de oorspronkelijke samenstelling als gevolg van terugpompen van eerder uit de Main VII gelost materiaal.
- De op 10 juli genomen monsters zijn door alle handelingen in de dagen na het incident waarschijnlijk niet representatief voor de samenstelling van de inhoud van de DAF en Tank-9 ten tijde van het incident.
- Het kan niet worden uitgesloten dat de samenstelling van het water in de DAF is veranderd door schoonmaakactiviteiten in de periode tussen het stopzetten van de DAF op 3 juli rond 11.00 uur en de bemonstering van de DAF in de nacht van 3 op 4 juli.
- Het kan niet worden uitgesloten dat de samenstelling van het water in buffertank B2 is veranderd door schoonmaakactiviteiten in de periode tussen het stopzetten van de DAF op 3 juli rond 11.00 uur en de bemonstering van de tank B2 op 11 juli door APS.

⁴ svo 2.007; verklaring van dhr. Leenknecht 13 juli 2006 PV 2005186838-22; dhr. J. vd Kamp KLPD, mondeling.

4 Samenstelling afval uit de sloptanks van de Probo Koala

4.1 De aanpak van het onderzoek

Om deze vraag te kunnen beantwoorden is niet alleen gebruik gemaakt van de monsters van de sloptanks van de Probo Koala, maar ook van de monsters van de tanks van de Main VII.⁵

Er is eerst een vooronderzoek uitgevoerd om vast te stellen om wat voor materiaal het gaat. Zie voor de resultaten het analyserapport.

De monsters blijken:

- een waterige vloeistof met een zuurgraad (pH) van circa 14 te bevatten of
- een organische vloeistof of
- een combinatie van beide, in duidelijk gescheiden lagen.

Op basis van deze resultaten is besloten de verschillende lagen afzonderlijk te onderzoeken.

4.1.1. *Onderzoek naar de samenstelling van de organische fasen (olieachtige vloeistof) van de Probo Koala en de Main VII.*

Kwantitatief

- Op monster [1-BB-TM] is het totaalzwavelgehalte bepaald met XRF (röntgenfluorescentiespectrometrie).
 - Om de organische fase nader te kunnen karakteriseren is het gehalte aan verschillende typen koolwaterstoffen bepaald op monster [1-SB-BM] (PIONA⁶ onderzoek).
 - Van een mengmonster van de monsters [1-SB-BM], [1-SB-CM], [1-SB-TM]) [1.001 t/m 1.003] uit de stuurboordtank is microcoulometrisch het EOX-gehalte bepaald (Extraheerbaar Organische Halogeenverbindingen⁷); in verband met eventuele toetsing aan de acceptatiecriteria van APS.
- Bovenstaande analyses zijn onder verantwoordelijkheid van het NFI uitgevoerd door ITS Caleb Brett Nederland B.V.
- Van de monsters [1-SB-CM], [1-SB-TM]), [1-BB-CM], [1-BB-TM], svo's [1.002], [1.003], [1.005] en [1.006]) is het gehalte aan alkylbenzenen bepaald in verband met toetsing aan Marpol (zie vraag 4).

Kwalitatief

- Om te bepalen welke vluchtige verbindingen de monsters bevatten, zijn de organische fasen van de monsters ([1-SB-TM] en [1-BB-TM]) van de Probo Koala en [2-SB3-A] en [2-BB3-A] van de Main VII met headspace gaschromatografie onderzocht (headspace GCMS).
- Om te bepalen welke organische verbindingen de monsters bevatten, is de organische fase van de monsters [1-SB-TM] en [1-BB-TM] aansluitend met gaschromatografie (GCMS) onderzocht.

⁵ Zie vraag twee voor de onderbouwing, dat dit is geoorloofd.

⁶ PIONA = Paraffine (alkanen), Isoparaffine (vertakte alkanen), Olefinen (onverzadigde verbindingen), Naftenen (cyclische alkanen), Aromaten.

⁷ Halogenen: broom, chloor en fluor

4.1.2. Onderzoek naar de samenstelling van de waterfase van de Probo Koala en de Main VII.

Kwantitatief

Op basis van de resultaten van het vooronderzoek is besloten de concentratie van een aantal verbindingen, of, als dat niet mogelijk was, van een groep van verbindingen te (laten) bepalen in monster [1-BB-BM] (SVO 1.004) van de Probo Koala:

- het totaal-zwavelgehalte met behulp van XRF.
 - het gehalte *mercaptaan-zwavel* volgens ASTM⁸ methode D3237.
 - het gehalte *zwavelwaterstof* bepaald volgens methode UOP⁹ 163.
- Bovenstaande analyses zijn onder verantwoordelijkheid [1-SB-BM], [1-SB-CM], [1-SB-TM]) van het NFI uitgevoerd door ITS Caleb Brett Nederland B.V.
- het chemisch zuurstofverbruik (CZV) volgens NEN-6633 door Omegam Laboratoria onder verantwoordelijkheid van het NFI.
 - het zuurverbruik, nodig om de vloeistof te neutraliseren tot pH 7 (een maat voor de zuurgraad (pH) en het gehalte aan pH bufferende zouten).

Omdat er van monster [1-BB-BM] slechts een beperkte hoeveelheid beschikbaar is, is er voor gekozen de kwantitatieve analyse op fenolen en thiofenolen niet op monster [1-BB-BM], maar op monster [2-SB1-A] (Main VII) uit te voeren. De analyse is onder verantwoordelijkheid van het NFI uitgevoerd door Saybolt Nederland BV met methode UOP 262¹⁰.

Daarnaast heeft Omegam Laboratoria in monster [2-SB3-A] van de Main VII [svo 1.011] het Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV) bepaald volgens NEN 6633, onder verantwoordelijkheid van het NFI. Het onderzoek is uitgevoerd in verband met eventuele toetsing aan de acceptatiecriteria van APS. Het is ook gebruikt bij de vergelijking Main VII vs Probo Koala (vraag 2).

Tevens is in monster [2-SB1-A] van de Main VII het gehalte aan enkele elementen, waaronder natrium, kalium en calcium, bepaald met ICP-OES¹¹ en ICP-MS¹².

Naast de informatie over de samenstelling van de waterlaag dienden de resultaten als input bij de berekening van de verdunningsfactor (zie vraag 5) en om vast te stellen welk loog de hoge zuurgraad veroorzaakt.

Kwalitatief

Uit het vooronderzoek is gebleken dat de monsters van de waterfasen complex van samenstelling zijn. Om een zo compleet mogelijk beeld van de samenstelling te krijgen zijn de waterlagen van de monsters [1-BB-BM], [2-SB1-A], [2-BB1-A], [2-SB3-A], [2-BB3-A], [3-SB1], [3-BB1], [3-SB3] en [3-BB3] uitgebreid onderzocht:

- met gaschromatografie (GCMS) na zure extractie van de monsters, ter bepaling van polaire organische verbindingen;
- met headspace GCMS voor de vluchtige verbindingen (zoals zwavelwaterstof (H₂S) en waterstofcyanide (HCN of blauwzuur). (Bij gasmetingen uitgevoerd tijdens de bemonstering van de Probo Koala op 4 juli 2006 zou mogelijk zwavelwaterstof (H₂S) en waterstofcyanide (HCN; blauwzuurgas) zijn aangetoond).

Zie figuur 1 en tabel 4.1 voor een overzicht van de uitgevoerde analyses.

⁸ ASTM is de 'American Society for Testing and Materials'.

⁹ UOP methoden zijn ontwikkeld door 'Universal Oil Products'.

¹⁰ Deze bepaling is eerder ook door ITS Caleb Brett uitgevoerd (zie bijlage 3). Het resultaat is verworpen op grond van de (NFI) GCMS-resultaten.

¹¹ ICP-OES = Inductief gekoppeld plasma met optische emissiespectrometrische detectie.

¹² ICP-MS = Inductief gekoppeld plasma met massaspectrometrische detectie.

Tabel 4.1 Samenstellingsonderzoek

Monster	Parameters					
Probo Koala						
1-SB-BM	O	PIONA	EOX			
1-SB-CM	O		EOX		Alkylbenzenen	
1-SB-TM	O		EOX	GCMS	Alkylbenzenen	
1-BB-BM	W	titratie		GCMS-z	zwavel	Mercaptaan-S Fenolen H ₂ S CZV
1-BB-CM	O/W					Alkylbenzenen
1-BB-TM	O			GCMS	Zwavel	Alkylbenzenen
Main VII						
2-SB1-A	W	Titratie		GCMS-z	ICP	Fenolen
2-BB1-A	W			GCMS-z		
2-SB3-A	W			GCMS-z		CZV
2-SB3-A	O			GCMS		
2-BB3-A	W	Titratie		GCMS-z		Fenolen
2-BB3-A	O			GCMS		
Main VII APS						
3-SB1	W			GCMS-z		
3-BB1	W			GCMS-z		
3-SB3	W	Titratie		GCMS-z		
3-BB3	W			GCMS-z		
DAF						
4-1A	W			GCMS-z	ICP	XRF CZV
4-2A	W			GCMS-z	ICP	XRF
IMD10070602A	W			GCMS-z		CZV
TANK-9						
IMD10070601A	W			GCMS-z		CZV
TANK B2						
B2 11/7 8.00	W			GCMS-z		

Toelichting O = Organische fase; W = Water

TITRATIE = zuurverbruik = alkaliniteit zie toelichting tabel 4.2

PIONA = Alkanen, iso-alkanen, onverzadigde alkanen, cycloalkanen en aromaten

EOX = Extraheerbaar organisch halogeen. Een (meng)monster van de stuurboord top-, midden-, en bodemonsters

CZV = Chemische Zuurstof Verbruik (maat voor verontreiniging van het water)

GCMS = gaschromatografie screening

GCMS-z = gaschromatografie screening na zure extractie

Mercaptaan-S = Mercaptaan-zwavel

Fenolen = som van alle (alkyl)fenolen

ICP = ICP-OES of ICP-MS zie voetnoten 10 en 11

4.2 Resultaten onderzoek samenstelling Probo Kola afval

Voor de uitvoering van het analytisch onderzoek en de resultaten daarvan wordt verwezen naar het analyserapport en de bijlagen met de rapporten Omegam Laboratoria, ITS Caleb Brett Nederland B.V. en Saybolt Nederland BV.

Tabel 4.2 Samenstelling afval Probo Koala/Main VII Kwantitatief

Parameter	Gehalte	Eenheid	Monster
Water			
Alkaliniteit ^S	2,6	Mol/l	[1-BB-BM] [2-SB1-A] [2-BB3-A] [3-BB3]
Natrium	55000	mg/l	[2-SB1-A]
Calcium	14	mg/l	[2-SB1-A]
Kalium	26	mg/l	[2-SB1-A]
Nikkel	0,47	mg/l	[2-SB1-A]
Zink	2,7	mg/l	[2-SB1-A]
Kwik	0,91	mg/l	[2-SB1-A]
Barium	0,51	mg/l	[2-SB1-A]
Fenolen en thiofenolen (kwantitatief)			
Totaal zwavel	4,8 [#]	% m/m	[2-SB1-A]
Mercaptaan zwavel	6,8	% m/m	[1-BB-BM]
Zwavelwaterstof	3,5 [#]	% m/m	[1-BB-BM]
Chemisch zuurstof gebruik (CZV)	0,5	% m/m	[1-BB-BM]
	720000	mg/l	[1-BB-BM]
Organische fase			
PIONA (alkanen)	29,1	% m/m	[1-SB-BM]
iso-Alkanen	17,2	% m/m	
onverzadigde	36,2	% m/m	
cyclo-alkanen	10,9	% m/m	
Aromaten	6,2	% m/m	
Overig)	0,4	% m/m	
Totaal zwavel	1,3	% m/m	[1-BB-TM]
EOX	2,0	mg/kg	[1-SB-BM/CM/TM]

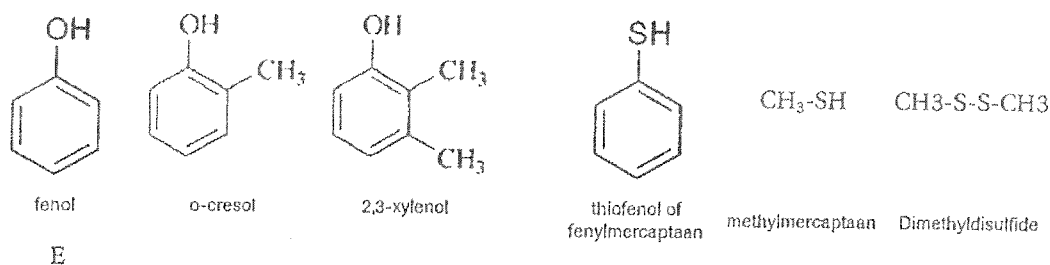
Toelichting S Alkaliniteit: Er is per liter afvalwater 2,8 mol zuur nodig om neutrale pH (zuurgraad = 7) te bereiken.
thiofenolen vallen (ook) onder de groep mercaptanen en zijn dubbel meegerekend. Dit is niet te voorkomen.

Kwantitatief

In tabel 4.2 is een overzicht opgenomen van de belangrijkste kwantitatieve resultaten. Op basis van het natriumgehalte en de alkaliniteit is berekend dat het afvalwater ongeveer 10% m/m natriumhydroxide per liter bevat.

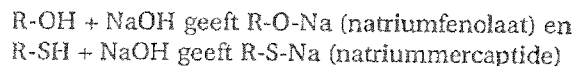
Kwalitatief

Met het gaschromatografisch onderzoek zijn zowel in het water- als in de organische fase van de monsters fenol, alkylfenolen (waaronder cresolen en xylenolen), mercaptanen (en thiofenolen) en disulfiden aangetroffen. In de figuren op deze pagina zijn enkele voorbeelden van deze stoffen opgenomen¹³.



E

Door de hoge zuurgraad zijn de fenolen en mercaptanen in de waterlaag aanwezig in de vorm van zouten: respectievelijk fenolaten en mercaptiden. Dit als gevolg van onderstaande reacties met natriumhydroxide als loog:

*Opmerking:*

Deze reactie is omkeerbaar. Na toevoegen van zuur, zoals bijvoorbeeld in de waterzuivering van APS gebeurt, worden weer fenolen en mercaptanen gevormd. De vluchtige mercaptanen zullen als gas vrijkomen.

4.3 Conclusies (zie ook analyserapport)*Waterfase*

Op basis van gegevens uit de literatuur, is geconcludeerd dat de samenstelling van het water uit de Probo Koala goed overeenkomt met "spent caustic".

De organische fase

De resultaten van het gaschromatografisch- en PIONA onderzoek wijzen op een aardolieproduct (nafta) zeer waarschijnlijk afkomstig uit een kraakproces van een raffinaderij.

Overall is de samenstelling van het afval in de sloptanks van de Probo Koala in overeenstemming met de samenstelling van afval dat kan ontstaan bij het wassen van de nafta-achtige fractie uit het kraakproces van een olieraffinaderij met natronloog.

¹³ Kenmerkend voor fenol-, cresol- en xylenolverbindingen is de OH-groep aan de benzeenring. Kenmerkend voor mercaptanen is de aanwezigheid van een -SH groep in het molecuul (C_xH_y-SH). Kenmerkend voor disulfiden is de aanwezigheid van een -S-S- groep in het molecuul (C_xH_y-S-S-C_aH_b)

5 Vergelijking afvalwater Probo Koala vs Main VII en Probo Koala/Main VII vs DAF APS

Doel van dit onderzoek is te bevestigen dat een deel van de lading uit de sloptanks van de Probo Koala in de stuurboord- en bakboordtanks 1 en 3 van de Main VII is gepompt en vast te stellen of, via de Main VII, een deel in de installaties van APS terecht is gekomen.

5.1 Opzet van het onderzoek

5.1.1 Main VII vs Probo Koala

Om te kunnen bevestigen dat het afval in de stuur- en bakboordtanks 1 en 3 van de Main VII Probo Koala afval bevat, zijn de resultaten van het gaschromatografisch onderzoek naar de samenstelling (zie vraag 1) in detail met elkaar vergeleken.

5.1.2 DAF, Tank-9 en tank B2 vs Probo Koala

Om vast te stellen of stoffen uit de sloptanks van de Probo Koala aantoonbaar zijn in monsters van de DAF, acceptatietank-9 en Tank-B2, is van de monsters [4-1A], [4-2A] en [IMD10070602 A t/m C] van de DAF, [IMD10070601 A t/m C] van Tank-9 en [B2-11/7-08.00u] van tank B2 de zuurgraad (of pH) bepaald en zijn die monsters op organische verbindingen onderzocht met gaschromatografie en op vluchtige organische verbindingen met headspace gaschromatografie. Verder is het CZV bepaald van de monsters [4-1A] en [IMD10070602 A] uit de flotatietank van de DAF en de waterfase van monster [IMD10070601 A] uit Tank-9. De resultaten van dit onderzoek zijn vergeleken met de eerder verkregen resultaten voor het waterige afval uit de Probo Koala (en de Main VII).

5.2 Resultaten van het onderzoek

Zie daarvoor het analyserapport § 2.2

5.3 Conclusies

Deze zijn ontleend aan het analyserapport

a. Probo Koala vs Main VII

Op grond van de grote mate van overeenkomst tussen zowel de organische- als de anorganische fasen kan gesteld worden dat de samenstellingen van de monsters uit de Probo Koala en de Main VII vrijwel identiek zijn.

b. Probo Koala/Main VII vs Installaties APS

Voor acceptatietank 9 en buffertank B2 kon slechts vastgesteld worden dat er componenten zijn aangetroffen die voorkomen in de monsters van de Probo Koala/Main VII, en dat er op grond van het analytisch onderzoek geen uitspraak gedaan kan worden over de vraag of deze daadwerkelijk van de Probo Koala/Main VII afkomstig zijn, onder meer vanwege twijfel aan de bruikbaarheid van de verkregen monsters.

Voor de beantwoording van vraag 2b kunnen, met betrekking tot de monsters van de DAF-inrichting twee hypothesen geformuleerd worden:

Hypothese 1:

De aangetroffen componenten (fenolen, thiofenolen en disulfiden) in de monsters van de DAF-installatie zijn afkomstig van de Probo Koala/Main VII.

Hypothese 2:

De aangetroffen componenten (fenolen, thiofenolen en disulfiden) in de monsters van de DAF-installatie zijn afkomstig van een andere bron.

Gesteld kan worden dat, gegeven de overwegingen beschreven in het analyserapport, de resultaten van het vergelijkend onderzoek veel waarschijnlijker²³ zijn onder hypothese 1 dan onder hypothese 2.

6 Eural-code afval Probo Koala

6.1 Aanpak van het onderzoek

Een Eural-code kan worden toegekend aan afvalstoffen waarvan bekend is bij welk proces ze zijn ontstaan. De code kan dan worden opgezocht in de Regeling Europese afvalstoffenlijst¹⁴ (voor sommige categorieën is aanvullende informatie over de samenstelling nodig voor een juiste indeling).

In een poging de herkomst van het afval in de sloptanks van de Probo Koala te achterhalen is literatuuronderzoek uitgevoerd uitgaande van de eerder vastgestelde samenstelling en eigenschappen van dat afval.

6.2 Resultaat

Uit het resultaat van het samenstellingsonderzoek blijkt dat de sloptanks van de Probo Koala een complex mengsel bevatten van water met een extreme zuurgraad en een olieachtige vloeistof beide verontreinigd met zeer specifieke componenten waaronder fenolen, disulfiden en mercaptanen. Dit specifieke water/"olie" mengsel is niet in de Europese afvalstoffenlijst teruggevonden.

Er zou een 99 code toegekend kunnen worden, maar dat doet volgens mij geen recht aan de informatie die beschikbaar is over de samenstelling en de eigenschappen van de waterige- en de olieachtige-fase van het afval.

6.2.1 Waterfase

Voor de *waterlaag* is geconcludeerd dat de samenstelling het best overeenkomt met "spent caustic". "Spent caustic" bestaat uit mengsels van fenolen en zwavelverbindingen (waaronder mercaptanen en zwavelwaterstof) opgelost in geconcentreerde loog. Spent caustic ontstaat onder meer in raffinaderijen. Daar wast men lichte aardoliefracties, verkregen na "kraken" van de zware fracties van de ruwe olie, met loog om een deel van de zwavelverbindingen en de zure componenten zoals de fenolen te verwijderen.

Hoofdstuk 5 van de Europese afvalstoffenlijst bevat een afvalstof met code 050111*: "*Afval van brandstofzuivering met behulp van basen*".

Verder vinden we in het Engelse handboek voor de indeling van afvalstoffen op pagina B10 voor afvalstof 050111*¹⁵:

Aqueous solution from the cleaning of petrol is collected by bulk tanker and generally contains:

- *up to 10% sodiumhydroxide*
- *up to 2% phenol*
- *Up to 3% sulphide*

Deze beschrijving komt vrijwel exact overeen met de door ons gevonden samenstelling voor de waterlaag van het afval uit de Probo Koala.

¹⁴ (REural), Stcrt 28 maart 2002, nr. 62/ pag. 22

¹⁵ Hazardous waste, Technical Guidance WM2. Interpretation of the definition and classification of hazardous waste. Zie www.environment-agency.gov.uk.

6.2.2 *Organische fase*

Voor de *organische laag* van het afval uit de Probo Koala is geconcludeerd dat ze overeenkomsten vertoont met de nafta die ontstaat als de zware fractie van ruwe olie wordt "gekraakt" in een raffinaderij.

Olieafval en afval van vloeibare brandstoffen valt onder H13 van de Europese afvalstoffenlijst. De (verontreinigde restanten) van vloeibare brandstof vallen onder code 1307 "afval van vloeibare brandstof". Omdat de organische fase niet uit benzine, stook- of dieselolie bestaat is geconcludeerd dat code 130703* "overige brandstoffen inclusief mengsels" van toepassing is.

6.3 Conclusies

6.3.1 *Waterfase*

De waterfase van de Probo Koala valt onder Euralcode 050111* "*Afval van brandstofzuivering met behulp van basen*".

6.3.2 *Olifase*

De oliefase valt onder Euralcode 130703* "overige brandstoffen inclusief mengsels".

7 MARPOL

Gevraagd is vast te stellen of het afval uit de sloptanks van de Probo Koala "categorie A" stoffen bevat zoals die voorkomen in de verschillende annexen van het document: Provisional Categorization of Liquid Substances" (PCLS) van de International Maritime Organisation (IMO) (svo 2.014) en van die stoffen vast te stellen of het gehalte in het afvalwater van de Probo Koala hoger is dan 0,1 % m/m.

7.1 Aanpak

Aan de hand van de resultaten van het samenstellingsonderzoek is nagegaan of het afval van de Probo Koala stoffen bevat die in bovengenoemde IMO-document worden genoemd. Van "verdachte" stoffen zijn de concentraties met gaschromatografie bepaald.

7.2 Resultaat

Er zijn twee groepen van stoffen op de Marpollijst gevonden, die ook voorkomen in het afval uit de sloptanks van de Probo Koala: fenolen en alkylbenzenen. De fenolen vallen echter af omdat ze in het afval niet als fenolen, maar, als gevolg van de hoge zuurgraad, als fenolaten voorkomen en fenolaten niet op de Marpollijst voorkomen.

Blijven de alkylbenzenen over.

Alkylbenzenen bestaan uit benzeen met daaraan één of meer koolwaterstofgroepen bestaande uit één of meer koolstofatomen.

C2 alkylbenzenen zijn onder de naam xylenen opgenomen in de PCLS (zie annex 2 pag. 33).

Van de C3 alkylbenzenen zijn de trimethylbenzenen opgenomen in de PCLS (zie annex 2 pag. 7).

Mengsels met C3-C4 alkylbenzenen zijn onder meer opgenomen in de PCLS onder de naam Varsol (zie annex 2 pag. 32).

Met gaschromatografie zijn de gehalten C2-, C3- en C4-alkylbenzenen bepaald in de monsters [1-SB-BM], [1-SB-CM], [1-SB-TM], [1-BB-CM] en [1-BB-TM]. Voor alle monsters is vastgesteld dat het gehalte aan deze drie typen alkylbenzenen boven de grens van 0,1% m/m ligt.

7.3 Conclusie

De monsters [1-SB-BM], [1-SB-CM], [1-SB-TM], [1-BB-CM] en [1-BB-TM] bevatten meer dan 0,1% C2-, C3- en C4-alkylbenzenen. Stoffen die voorkomen op op annex II van MARPOL.

8 Verhouding concentraties van stoffen in water DAF en afvalwater Probo Koala/Main VII?

In het kader van het onderzoek is het van belang dat wordt vastgesteld hoeveel afval uit de Probo Koala/Main VII in de installatie van APS is terecht gekomen en hoeveel daarvan in de DAF is verwerkt.

Met die gegevens kan onder meer de bronsterkte (kilo's gas die per seconde vrijkomen) worden berekend; een van de belangrijkste parameters bij emissieberekeningen (een onderdeel van het onderzoek ter beantwoording van de vraag naar de gevaarsaspecten van het verwerken van Probo Koala afval in de DAF door APS (vraag 6)).

Op verzoek van het onderzoeksteam is nagegaan of (op basis van de verhouding tussen de concentratie van een bepaalde, geschikte, verbinding of groep van verbindingen in de DAF en de concentratie van die (groep van) verbindingen in het afval van de Probo Koala/Main VII), een schatting gemaakt kan worden van de hoeveelheid afval uit de Probo Koala die in de DAF is verwerkt en daarmee van de minimale hoeveelheid die bij APS is achtergebleven.

8.1 Onderzoek

Om de concentratieverhouding ("verdunningsfactor") te kunnen berekenen zijn:

- de concentraties van een aantal organische verbindingen in de monsters [4-1A] en [4-2A] (svo's 1.019 en 1.021) van de DAF en in een mengmonster van de monsters [2-SB1-A], [2-BB-1A], [2-SB3-A] en 2-BB3-A (svo's 1.007, 1.009, 1.011 en 1.013) van de Main VII semi-kwantitatief met gaschromatografie bepaald en
- de concentraties van een aantal elementen in de monsters [4-1A] en [4-2A] van de DAF en monster [2-SB1-A] van de Main VII kwantitatief bepaald met ICP-OES of ICP-MS.

Als het water uit de Main VII met een vaste hoeveelheid water uit een andere bron is verdund, dan kan de gemeten concentratieverhouding, onder bepaalde voorwaarden, beschouwd worden als schatting voor de verdunningsfactor. Deze voorwaarden worden in het analyserapport uitgebreid besproken (zie § 2.5).

8.2 Resultaat

De concentratieverhoudingen variëren van 0,005 voor cesium tot meer dan 1200 voor 2-methylbenzeenthiool.

Geconcludeerd is, dat alleen de voor fenolen bepaalde concentratieverhouding een betrouwbare schatting van de verdunningsfactor oplevert. Alleen voor die groep van verbindingen is namelijk vastgesteld dat het concentratiepatroon van in het Probo Koala/Main VII afvalwater, vrijwel onveranderd is aangetoond in de op 3 juli genomen monsters van de DAF.

Dit alles sluit een effect van de processen in de DAF op de voor de fenolen gemeten concentraties nog niet uit. Dissolved Air Flotation is tenslotte bedoeld om verontreinigingen uit het water te verwijderen. Op grond van de vluchtigheid en de oplosbaarheid in water van de verschillende fenolen in het fenolenpatroon is geconcludeerd dat fenol het minst door de processen in de DAF beïnvloed zal zijn. Voor fenol is de gemeten concentratieverhouding 190. Bij de berekening van de bronsterkte is dit afgerond naar 200. Omdat niet helemaal kan worden uitgesloten dat het fenolenpatroon in het water van Tank-9 aanwezig was (wat een onder-

schatting van de concentratieverhouding op zou leveren) noch dat fenol deels door de processen in de DAF uit het water wordt verwijderd (wat een overschatting van de concentratieverhouding op zou leveren) is bij de bronsterkte berekeningen voor een marge ingebouwd van een factor 2. Voor de bronsterkte berekeningen is dus aangenomen dat de verdunningsfactor kan variëren tussen 100 en 400.

In principe zou het mogelijk moeten zijn een verdunningsfactor te bepalen op basis van de ontwerpcriteria zoals die door de ontwerper zijn gespecificeerd, of op basis van de praktijkcriteria zoals die door de operators van de DAF in de afgelopen jaren zijn vastgesteld. Daarover is weinig tot geen bruikbare informatie beschikbaar.

Alleen in svo 2.018 (zie bijlage 1) is enige informatie over ontwerpcriteria aangetroffen. Het is een document met een beschrijving van een DAF-unit voor Tanker Cleaning Rotterdam uit 1985.³ De beschreven installatie vertoont, afgaande op wat ik tijdens het onderzoek bij APS van de DAF heb gezien en vergeleken met de tekeningen van de DAF-unit van APS (onderdeel van svo 2.018) vrij veel overeenkomst met de DAF-unit van APS. Tijdens het bezoek is echter ook verteld dat het oorspronkelijke ontwerp van de DAF op onderdelen is aangepast. Er is niet gevraagd welke delen zijn aangepast noch wat het effect daarvan op de ontwerpcriteria is geweest.

Als voorbeeld is doorgerekend wat de verdunningsfactor wordt op basis van het criterium voor CZV, opgenomen op pagina 3 van het TCR ontwerp. Daar staat voor CZV (hier COD Chemical Oxygen Demand) een maximum van 2000 mg/l genoemd.

De in het Probo Koala afval gemeten CZV varieert van 450000 (gemeten door ATM zie svo 3.002), 650000 gemeten door APS⁴ tot de in dit rapport opgenomen en door Omegam gemeten waarde van 720000 mg/l; gemiddeld 600000 mg/l.

Dit betekent dat men het afvalwater van de Probo Koala met een factor 300 heeft moeten verdunnen om binnen de grenzen van de oorspronkelijke ontwerpcriteria te blijven. Als de oorspronkelijke installatie in de loop van de tijd is aangepast om hogere CZV-waarden te kunnen verwerken en/of als de ervaring van de operators heeft geleerd dat hogere belasting mogelijk is, dan kan deze verdunningsfactor lager uitvallen.

Beide berekeningswijzen van de verdunningsfactor vooronderstellen dat er sprake is van een verdunningsfactor die *niet* in de tijd varieert. Het alternatieve scenario is, dat het Probo Koala afvalwater uit de Main VII in tank-9 is gepompt. Het lijkt onmogelijk, zoals ook in het analyserapport uitgebreid besproken, dat dan van een vaste verdunningsfactor sprake kan zijn. Omdat het enkele DAF-monster dat beschikbaar is geen inzicht geeft in de variatie van de verdunningsfactor in de tijd moet worden geconcludeerd dat bij de berekende verdunningsfactor bij dit scenario niet mag worden gebruikt om te berekenen hoeveel Probo Koala afval tussen 7.15 en 11.15 uur in de DAF is verwerkt. Ze kan ook niet worden gebruikt om de minimale hoeveelheid Probo Koala afval te berekenen die bij APS gelost is.

8.3 Conclusie

Zie het analyserapport § 2.5

De concentratieverhoudingen variëren van 0,005 voor cesium tot meer dan 1200 voor 2-methylbenzeenthiool. De concentratieverhouding voor fenol van 200 kan gebruikt worden als de meest aannemelijke schatting voor de verdunningsfactor.

9. Gevaar voor de volksgezondheid

Inleiding

Vraag 6 luidt: Is er gevaar voor de volksgezondheid te duchten als afval uit de slop-tanks van de Probo Koala in de waterzuivering van APS wordt verwerkt?

Voor het beantwoorden van deze vraag is onderzocht of er sprake zou kunnen zijn geweest van overschrijding van een of meer van de interventiewaarden van de vrijgekomen stoffen, als APS Probo Koala afvalwater in de DAF zou hebben verwerkt.

Interventiewaarden zijn door de overheid vastgestelde concentratiegrenswaarden. Ze zijn ingevoerd voor hulpdiensten als politie, brandweer etc., zodat die bij rampen weten welke acties nodig zijn. De interventiewaarden gelden bij een blootstelling van minimaal 1 uur en worden als volgt omschreven¹⁶:

De Voorlichtingsrichtwaarde (VRW)

Dit is de concentratie van een stof die met grote waarschijnlijkheid door het merendeel van de blootgestelde bevolking als hinderlijk wordt ervaren. Boven de VRW zijn lichte, snel reversibele (omkeerbare) gezondheidseffecten mogelijk. Vaak is de VRW de concentratie waarbij blootgestelden beginnen te klagen over het waarnemen van de blootstelling.

De Alarmeringsgrenswaarde (AGW)

Dit is de concentratie van een stof waarboven irreversibele (onomkeerbare) of andere ernstige gezondheidsschade kan optreden door directe giftige effecten.

De Levensbedreigende waarde (LBW)

Dit is de concentratie van een stof waarboven mogelijk sterfte of een levensbedreigende aandoening door giftige effecten kan optreden binnen enkele dagen.

Om vast te kunnen stellen of er sprake is van overschrijding van een of meer interventiewaarden zijn diverse rekenmodellen ontwikkeld. De Commissie Preventie Rampen (CPR) heeft een aantal geschikte modellen opgenomen in document CPR-14E¹⁷. Aanvullende informatie is beschikbaar in CPR-18¹⁸.

Enkele modellen uit CPR-14E zijn door TNO verwerkt in het softwarepakket Effect-sPLUS. De berekeningen zijn met versie 5.5 van deze software uitgevoerd.

9.1 Aanpak van het onderzoek

Om met de modellen berekeningen uit te kunnen voeren is een aantal gegevens nodig. Om die te verkrijgen is een aantal deelonderzoeken uitgevoerd, die hieronder staan opgesomd. Ze worden elk in een aparte paragraaf behandeld.

¹⁶ Informatie uit Chemiekaarten®, 20^e editie 2007, gele pagina 47-48

¹⁷ CPR-14E, "Gele Boek": Methods for the calculation of Physical effects due to releases of hazardous materials. Den Haag SDU third edition 1997. Zie ook Publicatierreeks gevaarlijke stoffen; PGS 2.

¹⁸ CPR-18 "Paarse Boek": Richtlijn voor kwantitatieve risicoanalyse; Den Haag SDU 2000. Zie ook Publicatierreeks gevaarlijke stoffen; PGS 3.

- 9.1.1 Welke stoffen kunnen vrijkomen (verdampen) als afval uit de Probo Koala in de DAF-unit van APS is verwerkt?
- 9.1.2 Wat is de bronsterkte van die stoffen?
- 9.1.3 Wat is het meest geschikte model om de berekeningen uit te voeren?
- 9.1.4 Wat zijn de belangrijkste modelparameters?
- 9.1.5 Wat zijn de interventiewaarden van de stoffen die vrij kunnen komen?
- 9.1.6 Wat zijn de meteorologische gegevens?
- 9.1.7 Bereken met het model per stof, of groep van stoffen de maximale concentratiecontouren voor drie interventiewaarden en bij verschillende bronsterkten en weersomstandigheden.

Op basis van de resultaten voor vraag 2 (de monsters van de DAF bevatten stoffen waarvan het zeer onwaarschijnlijk is dat ze van een andere bron afkomstig zijn dan van Probo Koala afvalwater) zijn we er bij deze onderzoeken van uitgegaan dat er 3 juli 's morgens Probo Koala afvalwater in de DAF is verwerkt.

9.2 Resultaten

9.2.1 Welke stoffen kunnen zijn vrijgekomen?

Onderzoeksvraag 1 (naar de (kwantitatieve) samenstelling van het Probo Koala afvalwater) heeft als resultaat opgeleverd dat dat afvalwater vooral methyl- en ethylmercaptaan en thiofenol (fenylmercaptaan), zwavelwaterstof, fenolen, thiofenolen en disulfiden bevat. De samenstelling van de oliefase blijft hier buitenbeschouwing omdat die nog niet bij APS was gelost en bovendien wordt deze niet in de DAF verwerkt.

Bij verspreiding van verbindingen door de lucht zijn alleen de gassen en vluchtige verbindingen van belang. Wat het Probo Koala afvalwater betreft gaat het dan om zwavelwaterstof (H_2S) en methyl- en ethylmercaptaan. Bij pH 14 (de pH van het Probo Koala afval) lossen deze verbindingen echter goed op in water. Pas na het toevoegen van voldoende zuur zullen ze ontwijken. De pH van monsters [4-1A] en [4-2A] svo's uit de DAF (svo's [L.019] en [L.021]) is 7,8. Die pH is het gevolg van het toevoegen van zuur tijdens de neutralisatiestap van het DAF-proces en van de grote hoeveelheid water uit Tank-9 waarmee het Probo Koala afval naar alle waarschijnlijkheid is opgemengd en waarvan de pH over het algemeen veel lager dan 14 zal zijn.

Bij een pH van 7,8 kunnen de vluchtige mercaptanen en zwavelwaterstof als gas vrij komen, wat overigens niet hoeft te betekenen dat dat ook voor de volle 100% gebeurt (zie 9.2.2 onder C). De andere verbindingen worden (in meer of mindere mate) met het water afgevoerd (bijvoorbeeld de fenolen) of, als ze onvoldoende in water oplosbaar zijn, via het slib (thiofenolen en disulfiden).

Concluderend: methyl- en ethylmercaptaan en zwavelwaterstof zijn naar alle waarschijnlijkheid de belangrijkste verbindingen die op 3 juli vrij zijn gekomen.

9.2.2 De bronsterkte

De bronsterkte is een maat voor de hoeveelheid van een bepaalde stof (bijvoorbeeld zwavelwaterstof) die per tijdseenheid vrijkomt; meestal uitgedrukt in kg/s. Voor zwavelwaterstof en methyl- en ethylmercaptaan is de bronsterkte geschat aan de hand van:

- A. de kwantitatieve samenstelling van het Probo Koala/Main VII afvalwater

- B. de hoeveelheid van het Probo Koala/Main VII afvalwater die op 3 juli tussen 7.15 en 11.15 uur in de DAF is verwerkt
- C. het effect van de DAF op het vrijkomen van de vluchtige verbindingen.

Ad A. De kwantitatieve samenstelling

Het Probo Koala afvalwater bevat 0,5% zwavelwaterstof. Het gehalte aan methyl- en ethylmercaptaan kon niet afzonderlijk worden bepaald en is daarom geschat op basis van het mercaptaan-zwavel gehalte van 3,5% (onderzoeksvraag 1, hoofdstuk 4 tabel 4.1). Aannemende dat mercaptanen gemiddeld 50% m/m zwavel bevatten dan komt 3,5% mercaptaan-zwavel overeen met 7% mercaptaan¹⁹. Bij het kwalitatieve onderzoek is gebleken dat die 7% mercaptaan vooral bestaat uit methyl- en ethylmercaptaan (en het niet vluchtige fenylmercaptaan).

Ad B. aantal m³ Probo Koala water op 3 juli 2006 in de DAF verwerkt

Het onderzoeksteam van de politie kon ons niet exact vertellen hoeveel Probo Koala afvalwater bij APS is gelost, in welke acceptatietank(s) is gelost, hoe het is verwerkt, noch hoeveel er in de DAF is verwerkt en met welk debiet (m³/uur).

Bij APS gelost?

In juli 2006 schatte het onderzoeksteam dat er circa 25 m³ Probo Koala afvalwater uit de Main VII is gelost¹. Of APS een deel daarvan, mogelijk vermengd met ander materiaal, heeft teruggepompt in de Main VII kon niet worden vastgesteld. Het onderzoek aan de monsters van de Main VII heeft daarvoor echter geen aanwijzingen opgeleverd. Waarbij wel aangetekend moet worden dat onderzoek daarnaar niet tot de onderzoeksvragen behoorde en er daarom ook geen specifiek onderzoek naar is gedaan. Anderen²⁰ hebben verklaart dat er circa 10 respectievelijk 16 m³ afval uit de Probo Koala in de installatie van APS terecht is gekomen.

Maximaal in DAF verwerkt?

Het lijkt dus redelijk om te veronderstellen dat er op 3 juli maximaal 15 tot 20 kubieke meter Probo Koala afvalwater kan zijn verwerkt. Het valt op voorhand niet uit te sluiten dat dat in een uur is gebeurd (de maximale capaciteit van de DAF is 72 m³/uur). Als het Probo Koala afvalwater, zoals gebruikelijk, in acceptatietank-9 is gepompt zal het echter vermengd en daarmee verdund zijn geraakt. Onttrekken van water aan Tank-9 heeft waarschijnlijk verdere verdunning tot gevolg. Daarmee is een maximaal debiet van circa 20 m³ Probo Koala afval per uur onwaarschijnlijk. Als worst case is uitgegaan van 5 m³/uur.

Alternatief scenario

Als het Probo Koala afval in een lege acceptatietank is gelost is er geen sprake van ongecontroleerde verdunning. De verdunning kan in de hand worden gehouden door meer of minder Probo Koala afvalwater toe te voegen aan het water dat aan Tank-9 wordt onttrokken.

De verdunningsfactor op het moment van bemonstering kan worden benaderd door de concentratieverhouding te bepalen tussen stoffen in een Probo Koa-

¹⁹ voor methylmercaptaan (CSH₄) is het percentage zwavel 32/48 ofwel 67 %, voor ethylmercaptaan (C₂SH₆) 32/62 ofwel 52 % etc.

²⁰ 10 m3: Verklaring ATM-getuige; mail J. vd Kamp van 23 november 2006

16 m3: zie document "Background Information" pag. 4 punt 18 een document van Trafigura met daarin opgenomen een dag tot dag verslag van handelingen op de Probo Koala.

la/Main VII monster en een DAF monster. Als in het Probo Koala afvalwater stoffen voorkomen waarvoor kan worden aangetoond dat hun concentratie in de DAF alleen bepaald is door de mate van verdunning met water uit Tank-9 dan is die concentratieverhouding een goede schatting voor de verdunningsfactor op het moment van bemonstering.

Van een groot aantal (groepen van) verbindingen en afzonderlijke elementen is, ter beantwoording van onderzoeksvraag 5, de concentratieverhouding bepaald. Zie voor de uitvoering van het onderzoek naar de concentratieverhoudingen en de resultaten daarvan het analyserapport en hoofdstuk 8 van dit rapport.

Met de verdunningsfactor kan nu worden berekend hoeveel Probo Koala afvalwater op 3 juli door APS kan zijn verwerkt. Als basis dient het gegeven dat tussen 7.15 en 11.15 uur die morgen 315 m³ water in de DAF is verwerkt. De hoeveelheid verwerkt Probo Koala afvalwater varieert dan van 315/100 (bij een verdunningsfactor van 100) tot 315/400 m³ (bij een verdunningsfactor van 400) per 4 uur ofwel tussen de 0,8 en de 0,2 m³ per uur.

Kanttekening

- De verdunningsfactor is een momentopname op basis van één DAF-monster. Bij de hieronder volgende modelberekeningen is er steeds van uitgegaan dat dat monster representatief is voor de periode van 7.15 - 11.15 uur op 3 juli; met andere woorden dat de verdunningsfactor in die 4 uur niet is aangepast.
- Verwerken van Probo Koala afval via Tank-9 levert per definitie een variabele verdunningsfactor op. De gemeten verdunningsfactor is dan slechts een momentopname en daarom kan de op basis van die verdunningsfactor berekende hoeveelheid verwerkt Probo Koala afvalwater bij dit scenario niet gebruikt worden.

Ad C Effect DAF

Het is niet waarschijnlijk dat 100% van de vluchtige verbindingen vrij komt. Bovendien is slechts een deel van de 7% mercaptanen vluchtig. Bij de berekening van de bronsterkte is met dit effect rekening gehouden door een "efficiëntiefactor" in te voeren van 100, 50 of 25%. Bij 100% ontwijken alle mercaptanen etc.

Bronsterkte berekeningen

Scenario A: afval via Tank-9 verwerkt

Alleen het worst case scenario is doorgerekend, op basis van 5 m³ Probo Koala afval in 1 uur, aannemende dat slechts de helft van alle mercaptanen vluchtig is en dat alle zwavelwaterstof en alle vluchtige mercaptanen ontwijken. Met een soortelijk gewicht voor het afvalwater van 1 kg/l geeft dat een bronsterkte van:

$$\begin{aligned} 7\% \text{ m/m} * 0,5 * 5000 \text{ l} * 1 \text{ kg/l} \div 3600 \text{ s} &= 0,0486 \text{ kg/s voor de mercaptanen en} \\ 0,5\% \text{ m/m} * 5000 \text{ l} * 1 \text{ kg/l} \div 3600 \text{ s} &= 0,0069 \text{ kg/s voor H}_2\text{S.} \end{aligned}$$

Scenario B: afval verdund met water uit Tank-9

Worst case is een verdunningsfactor van 100 en een efficiëntiefactor van 100%. Een scenario dus waarbij in 4 uur 300/100 m³ ofwel 3 m³ Probo Koala afvalwater is verwerkt en waarbij er van is uitgegaan dat alle mercaptanen en zwavelwaterstof in die 3 m³ aanwezig vrijkomt als gas. Bij een soortelijk gewicht voor het afvalwater van 1 kg/l geeft dat een bronsterkte van:

$$7\% \text{ m/m} * 3000 \text{ l} * 1 \text{ kg/l} \div 14400 \text{ s} = 0,0146 \text{ kg/s voor de mercaptanen en van}$$
$$0,5\% \text{ m/m} * 3000 \text{ L} * 1 \text{ kg/l} \div 14400 \text{ s} = 0,001 \text{ kg/s voor H}_2\text{S.}$$

Daarnaast zijn berekeningen uitgevoerd voor een kwart van de bovenstaande bronsterkte: 3,6 g/s voor de mercaptanen en 0,25 g/s voor zwavelwaterstof.

Bij de berekening van de bronsterkte is er van uitgegaan dat de werking van methyl- en ethylmercaptaan onderling voldoende vergelijkbaar is om met één bronsterkte te kunnen volstaan. Daar komt bij dat alleen de som van alle mercaptanen samen bekend is; wat het praktisch gesproken ook onmogelijk maakt de afzonderlijke bronsterkten te bepalen.

Het is waarschijnlijk dat de stoffen *gezamenlijk* een ander effect (ernstiger of minder ernstig) op de gezondheid hebben dan afzonderlijk. Daar is echter geen rekening mee gehouden.

Tenslotte is er van afgezien om de bronsterkten van zwavelwaterstof en mercaptanen samen te nemen. Het effect is gering omdat de bronsterkte voor zwavelwaterstof veel lager is dan die voor de mercaptanen.

9.2.3 Modellen

Er is gebruik gemaakt van het softwarepakket EffectsPLUS versie 5.5, uitgegeven door TNO. De daarin opgenomen modellen zijn gebaseerd op de modellen opgenomen in het "gele boek"; CPR-14. CPR-14 bevat modellen waarmee onder meer berekend kan worden hoeveel van een stof bij een calamiteit vrijkomt en verdampt en hoe en met welke snelheid die stof zich onder bepaalde (op te geven) omstandigheden over de omgeving zal verspreiden.

De berekeningen kunnen uitgevoerd worden met het model "Neutraal gas, continue emissie" of het model "zwaar gas plasverdamping". Voor het laatste model pleit, dat zowel zwavelwaterstof als de beide mercaptanen zwaarder zijn dan lucht. Gebruik daarvan ligt echter in dit geval niet voor de hand. De bronsterkten zijn laag, voor de mercaptanen en H₂S samen niet meer dan enkele tientallen grammen per seconde en daarnaast ontwijkt een deel vermengd met de lucht die in de hoofdtank van de DAF vrijkomt. Er is dus bepaald geen sprake van verspreiding van een wolk hoofdzakelijk bestaande uit zwavelwaterstof, respectievelijk methyl-, of ethylmercaptaan, waar bij het zwaar-gas model van uit wordt gegaan, maar meer van een neutraal gas dat zich met de omringende lucht verspreidt.

Besloten is de berekeningen uit te voeren met het neutraal gas model

9.2.4 De belangrijkste modelparameters

Allereerst is vastgesteld dat naast de bronsterkte, de weersomstandigheden (stabiliteitsklasse volgens Pasquill in combinatie met de windsnelheid), gevolgd door de mate van bebouwing ("roughness") bepalend zijn voor de resultaten van de modelberekeningen.

Vervolgens is vastgesteld dat het voor de berekeningen niet uitmaakt welke van de verbindingen (mercaptanen of H₂S) wordt gemodelleerd.

9.2.5 Interventiewaarden

In de tabellen 9.1 en 9.2 is een overzicht opgenomen van de interventiewaarden, de reukgrens, en de verschijnselen in geval van overschrijding van de interventiewaarden.

Tabel 9.1 Interventie- en MAC-waarden (mg/m³)

Verbinding	VRW	AGW	LBW	MAC
Methylmercaptaan	0,005	50	200	1#
Ethylmercaptaan	0,01	50	500	1#
Propylmercaptaan	0,02	200	2000	
Amylmercaptaan	0,005	100	500	
zwavelwaterstof	0,05	50	200	15
Thiofenol	-	-	-	2#

Toelichting # = bestuurlijke grenswaarde, geschrapt in 2005

- = Niet vastgesteld

"Interventiewaarden gevaarlijke stoffen 2006" Ministerie Vrom en BKZ juli 2006.

Chemiekaarten® uitgave van TNO kwaliteit van Leven; Sdu Uitgevers 22^e editie 2007

De interventiewaarden zijn afgeleid voor een blootstellingsduur van 1 uur. Soms kan het zinvol zijn om de waarden te gebruiken voor een andere blootstellingsduur dan 1 uur. Voor die gevallen gelden de volgende uitgangspunten: Voor een blootstelling langer dan 1 uur kan volgens een bepaalde systematiek gehandeld worden: uitgaande van de reeks waarden ...500 mg/m³ - 200 - 100 - 50 - 20 - 10 - 5 - 2 - 1 - 0,5 - 0,2 - 0,1 - 0,05... etc. wordt bij verdubbeling van de blootstellingsduur de interventiewaarde één stap in de reeks verlaagd.

De beschrijving van de activiteiten bij APS wijst er op dat het mogelijk is dat men uren achter elkaar doorgaat met het verwerken van afvalwater uit Tank-9 in de DAF. Emissies die 8 uur of 4 uur of 2 uur duren behoren dus tot de mogelijkheden. Bij scenario B is er bij de berekeningen van uitgegaan dat 4 uur lang met dezelfde verdunningsfactor is gewerkt en daarmee dat de berekende bronsterkte 4 uur lang hetzelfde is gebleven.

Volgens bovenstaande schema mogen de interventiewaarden dan worden aangepast: AGW 50 mg/m³ wordt 10 mg/m³ en LBW 200 mg/m³ wordt 50 mg/m³ etc.

Bij het vooronderzoek dat met de modellen is uitgevoerd is vastgesteld dat concentraties hoger dan 50 mg/m³ alleen voorkomen op afstanden kleiner dan 100 meter van de bron. Binnen die contour zijn de resultaten van de modelberekeningen echter niet betrouwbaar. Er zijn daarom geen berekeningen uitgevoerd voor aangepaste waarden van de LBW, maar wel voor de AGW-4h van 10 mg/m³ (in plaats van 50 mg/m³.)

9.2.6 Meteorologische gegevens

Het "paarse boek" onderscheid 6 weercategorieën (CPR-18 pag. 4.21). Elke categorie is een combinatie van windsnelheid en stabiliteitsklassen A t/m F volgens Pasquill. Pasquill klasse A staat voor zeer instabiel weer, F voor matig tot zeer stabiel weer. Bij instabiel weer is er veel menging tussen de luchtlagen onderling.

Het onderzoeksteam van de politie heeft de weergegevens van weerstation Schiphol voor de periode 1 t/m 31 juli opgevraagd²¹. De belangrijkste gegevens voor 3 juli 2006 (omgeving) Schiphol:

Windrichting	ONO
Windsnelheid	3 tot 4 m/3
Relatieve vochtigheid	36-54 procent
Temperatuur	22,1-27,6 °C
Pasquill	A-B

Tabel 9.2 Klachten bij overschrijding interventiewaarden; type geur en reukgrens in PPM

Verbinding	VRW	AGW	LBW	Geur	Reukgrens
Methylmercaptaan	Geur van Rotte kool	Hoofdpijn Misselijk	Sterfte dieren	Bedorven groente	0,0011
Ethylmercaptaan	Geur van knoflook	Misselijk Neurotox	Sterfte mensen	Bedorven Kool	0,00019
Propylmercaptaan	Geur		Sterfte dieren	Onprettig	0,000075
Amylmercaptaan	Geur van knoflook	Hoofdpijn Misselijk	Sterfte dieren	Onprettig, verrot	0,0003
zwavelwaterstof	Geur van rotte eieren	Aritmie Neurotox	Verlies bewust- zijn	Rotte eieren	0,00047
Thiofenol	-	-	-	Verrot Knoflook	0,000026

Toelichting Interventiewaarden gevaarlijke stoffen; VROM 2006
Lenntech, Geurende stoffen (osmogenen) en andere geurdrempels

Zo kon worden vastgesteld dat op 3 juli 's morgens het weer in de omgeving van APS beschreven kan worden met weercategorie B 4.

Omdat het verwerken van Probo Koala afval op deze datum en onder deze weersomstandigheden op toeval berust en vast gesteld dient te worden of er, los van toevallige omstandigheden, gevaar te duchten is geweest, is nagegaan met welke frequentie bepaalde weertypen of weerklassen in de omgeving van schiphol voorkomen.

In CPR-18 "paarse boek" zijn deze gegevens voor de belangrijkste Nederlandse weerstations opgenomen. Voor schiphol vinden we op pag. 4.33 van CPR-18 voor de periode 8:00 - 18:30 MET²² de volgende frequenties:

Klasse B 3,0 m/s = 17,12%/jaar	Klasse D 1,5 m/s = 8,17%/jaar
Klasse D 5,0 m/s = 26,59%/jaar	Klasse D 9,0 m/s = 48,12%/jaar
Klasse E 5,0 m/s = 0,00%/jaar	Klasse F 1,5 m/s = 0,00 %/jaar

Omdat de DAF bij APS 's nachts buitenbedrijf is, zijn de gegevens voor de periode 18:30 -8:00 MET buiten beschouwing gelaten.

²¹ Fax van 13 dec 2006 van dhr. A.H.W. Dreijer DCR-IMT Amsterdam Amstelland, met weergegevens per uur van KNMI-station Schiphol in het tijdvak 1 juli 2006 t/m 31 juli 2006.

²² MET = Middle European Time

9.2.7 Resultaten van de modelberekeningen

Scenario A. Het Probo Koala afvalwater uit de Main VII is via Tank-9 verwerkt

Voor dit scenario is een 3-tal deelscenario's uitgewerkt gebaseerd op drie weertypen en één bronsterkte:

Weertypen

- Weercategorie D-1,5
- Weercategorie D-9
- Weercategorie B-4 (het weertype dat goed met dat van 3 juli 2006 overeenkomt)

Bronsterkte

Alleen de worst case situatie: 5 m³ afvalwater in 1 uur is doorgerekend. Daarvoor is een bronsterkte berekend van 0,0486 kg/s voor de mercaptanen en 0,0069 kg/s voor H₂S (zie 9.2.2).

Berekend is de maximale afstand van de concentratiecontour van een bepaalde grenswaarde tot de bron in meters.

Tabel 9.3	Scenario A: 48,6 kg/s voor de mercaptanen en 6,9 kg/s voor H ₂ S			
	Resultaten in meters			
Stofnaam	Zwavelwaterstof		Mercaptaan	
Grenswaarde (mg/m ³)	AGW 50	VRW 0,05	AGW 50	VRW 0,01
Pasquill D 1,5	<100	3864	176	34000
Pasquill D 9	<100	1274	<100	11470
Pasquill B 4	<100	807	<100	6833

Bespreking

Onder alle weersomstandigheden is er stankoverlast tot op zeer grote afstand van de bron (circa 7 km) als gevolg van de overschrijding van de VRW voor (voornamelijk) mercaptanen. Deze afstand kan oplopen tot meer dan 30 km onder de (voor verspreiding) meest ongunstige weersomstandigheden (D 1,5, wat 8% per jaar voorkomt).

Overschrijding van de AGW is er alleen voor mercaptaan en alleen bij het weertype D 1,5. Het gebied met overschrijding van de AGW strekt zich uit tot 175 meter van de bron. Daarmee blijft in dit scenario het gebied met kans op effecten als gevolg van overschrijding van de AGW voor mercaptanen (misselijkheid en hoofdpijn) beperkt tot de directe omgeving van het terrein van APS en de Petroleumhaven.

Scenario B. Het Probo Koala afvalwater is verdund met water uit Tank-9.

Voor dit scenario is een 6-tal deelscenario's uitgewerkt gebaseerd op drie weertypen en twee bronsterktes:

- Weercategorie D-1,5
- Weercategorie D-9
- Weercategorie B-4

bronsterktes

- 14,5 g/s voor de vluchtige mercaptanen en 1 g/s voor H₂S
- 3,6 g/s voor de vluchtige mercaptanen en 0,25 g/s voor H₂S

Tabel 9.4	Scenario B: Bronsterkte 14,5 g/s mercaptaan en 1g/s H ₂ S					
	Resultaten in meters					
Stofnaam	Zwavelwaterstof			Mercaptaan		
Grenswaarde (mg/m ³)	AGW 50	AGW 10	VRW 0,05	AGW 50	AGW 10	VRW 0,01
Pasquill D 1,5	<100	<100	1165	<100	219	16400
Pasquill D 9	<100	<100	376	<100	<100	5455
Pasquill B 4	<100	<100	248	<100	<100	3320

AGW 10 mg/m³ geldt bij blootstellingsduur van minimaal 4 uur

Bespreking scenario B, 14,5 g/s mercaptaan en 1g/s H₂S

Onder alle weersomstandigheden is er stankoverlast tot op grote afstand van de bron (circa 3 km) als gevolg van de overschrijding van de VRW voor mercaptanen. Deze afstand kan oplopen tot zo'n 16 km onder de (voor verspreiding) meest ongunstige weersomstandigheden (D 1,5).

Overschrijding van de AGW wordt alleen gevonden voor mercaptanen en alleen bij het weertype D 1,5 wat slechts 8% per jaar voor komt. Het gebied met AGW overschrijding strekt zich uit tot ruim 200 meter van de bron. Daarmee blijft in dit scenario het gebied met kans op effecten als gevolg van overschrijding van de AGW voor mercaptanen (misselijkheid en hoofdpijn) beperkt tot de directe omgeving van het terrein van APS en de Petroleumhaven.

Tabel 9.5	Scenario B: bronsterkte: 3,6 g/s mercaptaan en 0,25 g/s H ₂ S					
	Resultaten in meters					
Stofnaam	Zwavelwaterstof			Mercaptaan		
Grenswaarde (mg/m ³)	AGW 50	AGW 10	VRW 0,05	AGW 50	AGW 10	VRW 0,01
Pasquill D 1,5	<100	<100	487	<100	86	6968
Pasquill D 9	<100	<100	151	<100	<100	2307
Pasquill B 4	<100	<100	103	<100	<100	1437

Bespreking scenario B, 3,6 g/s mercaptaan en 0,25 g/s H₂S

Onder alle weersomstandigheden is er stankoverlast tot op grote afstand van de bron (tot circa 1,5 km) als gevolg van de overschrijding van de VRW voor (voornamelijk) mercaptanen. Deze afstand kan oplopen tot circa 7 km onder de (voor verspreiding) meest ongunstige weersomstandigheden (D 1,5).

Waarschijnlijk is er bij dit deelscenario geen overschrijding van de AGW in de omgeving. Daarmee blijft in dit scenario het gebied met kans op effecten als gevolg van overschrijding van de AGW voor mercaptanen (misselijkheid en hoofdpijn) beperkt tot het terrein van APS.

Stankgrens

De lage geurdrempel van de onderzochte stoffen heeft als consequentie dat zelfs zeer kleine hoeveelheden geroken worden (tabel 9.2). Klachten zijn te verwachten bij overschrijding van de VRW. Om aan te tonen dat het verwerken van zelfs zeer kleine hoeveelheden Probo Koala materiaal al stankoverlast op kan leveren is onderzocht wat de bronsterkte moet zijn voor een overschrijding van de VRW tot op 100 meter van bron (de betrouwbaarheids grens voor de gebruikte modellen). De berekeningen zijn uitgevoerd voor de VRW van ethylmercaptaan (0,01 mg/m³). Uitgaande van worst case weer (pasquill D en 1,5 m/s wind) levert dat met het

neutral gas model een minimale bronsterkte op van 5 mg/s. Dit correspondeert met de verwerking van circa 0,5 liter Probo Koala afvalwater per uur.

9.3 Bespreking en Conclusies

Scenario A: Afval via Tank-9 verwerkt.

Hoeveel Probo Koala afval in tank-9 is gelost is niet bekend. Er zijn geen monsters van het water afkomstig uit Tank-9 genomen dat op 3 juli 's morgens in de DAF is verwerkt. Het is daarom niet mogelijk voor dit scenario een onderbouwde bronsterkte af te leiden.

Vanwege het ontbreken van een bronsterkte is het niet mogelijk eventuele overschrijding van de interventiewaarden vast te stellen.

Er is ter illustratie van wat de effecten zouden kunnen zijn een worst case scenario afgeleid op basis van de hoeveelheid het Probo Koala afval dat vermoedelijk bij APS is achtergebleven. In dat scenario is 5 m³ van dat afvalwater per uur verwerkt.

Verwerking van circa 5 m³ Probo Koala afval per uur levert, ongeacht de weersomstandigheden een overschrijding van de VRW en daarmee stankklachten op tot op kilometers afstand van de bron. Overschrijding van de AGW voor mercaptanen (met effecten hoofdpijn en misselijkheid) kan bij bepaalde weersomstandigheden (die gemiddeld 8% van het jaar voorkomen) optreden, maar blijft beperkt tot de directe omgeving (circa 175 meter) van de bron.

Scenario B: Probo Koala afvalwater met water uit Tank-9 verdund voor het in de DAF te verwerken.

De verdunningsfactor kan, als aan bepaalde voorwaarden is voldaan, geschat worden op basis van de concentratieverhouding van een geschikte (groep van) verbinding(en) in een Probo Koala monster vs die in een DAF monster.

De concentratieverhouding voor fenol van 200, resultaat voor vraag 5; zie Hoofdstuk 8 en het analyserapport § 2.5) kan gebruikt worden als de meest aannemelijke schatting voor de verdunningsfactor.

Vanwege resterende onzekerheden is een veiligheidsfactor 2 ingevoerd waarmee de schatting van de verdunningsfactor komt te liggen tussen 100 en 400.

Uitgaande van de 315 m³ water uit Tank-9, waarvan vaststaat dat die 3 juli 2006 in tussen 7.15 en 11.15 uur in de DAF is verwerkt, levert dat een schatting op voor het aantal kubieke meters Probo Koala afval dat die morgen is verwerkt: Minimaal circa 0,2 m³/uur en maximaal 0,8 m³/uur.

Er van uitgaande dat alle zwavelwaterstof en alle mercaptanen vrijkomen levert dat een bronsterkte op van maximaal 14,6 g/s mercaptaan en 1 g/s zwavelwaterstof en minimaal 3,6 g/s mercaptaan en 0,25 g/s zwavelwaterstof.

Het is niet waarschijnlijk dat alles ontwijkt, geschat wordt dat slechts de helft van de gemeten hoeveelheid mercaptaan van 7% uit vluchtige mercaptanen bestaat, en daarnaast zal de efficiëntie van de DAF geen 100% zijn.

Met een correctiefactor van 2 voor elk effect wordt de minimum bronsterkte bij een verdunningsfactor van 100: $14,6/2 \cdot 2 = 3,6$ g/s voor mercaptaan en 0,25 g/s voor zwavelwaterstof en bij een verdunningsfactor van 400 0,9 g/s mercaptaan en 0,06 g/s zwavelwaterstof.

Samenvatting van de resultaten

4 uur lang 14,5 g/s mercaptaan en 1g/s H₂S

Onder alle weersomstandigheden is er stankoverlast tot op grote afstand van de bron (circa 3 km) als gevolg van de overschrijding van de VRW voor mercaptanen. Deze afstand kan oplopen tot zo'n 16 km onder de (voor verspreiding) meest ongunstige weersomstandigheden (D 1,5).

Overschrijding van de AGW wordt alleen gevonden voor mercaptanen en alleen bij het weertype D 1,5 wat slechts 8% per jaar voor komt. Het gebied met AGW overschrijding strekt zich uit tot ruim 200 meter van de bron. Daarmee blijft in dit scenario het gebied met kans op effecten als gevolg van overschrijding van de AGW voor mercaptanen (misselijkheid en hoofdpijn) beperkt tot de directe omgeving van het terrein van APS en de Petroleumhaven.

4 uur lang, 3,6 g/s mercaptaan en 0,25 g/s H₂S

Onder alle weersomstandigheden is er stankoverlast tot op grote afstand van de bron (tot circa 1,5 km) als gevolg van de overschrijding van de VRW voor (voornamelijk) mercaptanen. Deze afstand kan oplopen tot circa 7 km onder de (voor verspreiding) meest ongunstige weersomstandigheden (D 1,5).

Waarschijnlijk is er bij dit deelscenario geen overschrijding van de AGW in de omgeving. Daarmee blijft in dit scenario het gebied met kans op effecten als gevolg van overschrijding van de AGW voor mercaptanen (misselijkheid en hoofdpijn) beperkt tot het terrein van APS.

Lagere bronsterkten

Vast gesteld is dat het verwerken van één of meer liter Probo Koala afval al overschrijding van de VRW op kan leveren, afhankelijk van het weertype.

Medewerkers van APS.

Het terrein van APS loopt Zuidwest naar Noordoost, is circa 300 meter lang en ongeveer 75 meter breed. Het steekt als een schiereiland in de Petroleumhaven. De DAF staat op het Noordoostelijk-deel van het terrein. De gassen komen op circa 4 m hoogte uit de DAF vrij. Op korte afstand van de DAF zullen de risico's daarom waarschijnlijk geringer zijn dan op enige afstand, zeker als er enige wind staat.

Omdat het om een schiereiland gaat zullen giftige gassen vaak richting Petroleumhaven waaien. Vooral bij wind uit oostelijke of westelijke richtingen zal dat het geval zijn. Op 3 juli stond er een oosten wind van ongeveer 4 m/s.

Voor afstanden korter dan 100 meter zijn de resultaten van de modelberekeningen niet betrouwbaar. Er zijn voor dergelijke korte afstanden ook geen modellen beschikbaar. Het is natuurlijk wel mogelijk de conclusies verkregen voor afstanden groter dan 100 meter te gebruiken als indicatie voor de concentraties op korte afstand. Omdat is vastgesteld dat op afstanden groter dan 100 meter onder worst case condities sprake kan zijn van overschrijding van de AGW voor mercaptanen wordt geconcludeerd dat onder die condities werknemers van APS blootgesteld kunnen worden aan concentraties boven de AGW, met kans op hoofdpijn en misselijkheid.

Volgens het onderzoeksteam van de politie zijn zwavelwaterstof meters van medewerkers van APS op 3 juli "doorgeslagen", wat in zou hebben gehouden dat de zwavelwaterstof concentraties hoger zijn geweest dan 100 PPM. Omdat gegevens over de gebruikte meters en het meetprincipe ontbreekt is dit gegeven verder niet gebruikt.

10 Conclusies

1. **Wat is de samenstelling van de afvalstof in de sloptanks van de Probo Koala?**
Het afval in de sloptanks van de Probo Koala bestaat uit een combinatie van een olieachtige vloeistof en water, met een heel scala aan verontreinigingen.

De olieachtige vloeistof bestaat uit een koolwaterstofmengsel dat, wat samenstelling betreft, veel overeenkomsten vertoont met een nafta-achtig product uit een kraakinstallatie van een raffinaderij.

De samenstelling van het water vertoont een zeer grote overeenkomst met die van spent caustic (een afvalstroom die (onder meer) ontstaat bij het wassen van de nafta stroom uit de kraakinstallatie van een raffinaderij):

- pH (zuurgraad) is 14
- Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV) van 720.000 mg/l.
- 10% natriumhydroxide
- 4,8% fenolen (waaronder thiofenolen of fenylmercaptanen)
- 3,5 % mercaptaan-zwavel (waaronder fenylmercaptanen of thiofenolen),
- 0,5% zwavelwaterstof

2. **Vergelijkingsonderzoek Probo Koala, Main VII en DAF**

- a. Probo Koala vs Main VII

De samenstelling van het afval uit de Probo Koala is vrijwel identiek aan die van de Main VII.

- b. Probo Koala/Main VII vs Installatie APS

Probo Koala/Main VII vs DAF

Gesteld kan worden dat, gegeven de overwegingen beschreven in het analyserapport, de resultaten van het vergelijkend onderzoek veel waarschijnlijker²³ zijn onder hypothese 1 (*de aangetroffen componenten in de monsters van de DAF-installatie zijn afkomstig van de Probo Koala/Main VII.*) dan onder hypothese 2 (*de aangetroffen componenten in de monsters van de DAF-installatie zijn afkomstig van een andere bron.*)

Probo Koala/Main VII vs Tank-9 en Tank B2.

Voor acceptatietank 9 en buffertank B2 kon slechts vastgesteld worden dat er componenten zijn aangetroffen die voorkomen in de monsters van de Probo Koala/Main VII. Op grond van het analytisch onderzoek kan echter geen uitspraak gedaan worden over de vraag of deze daadwerkelijk van de Probo Koala/Main VII afkomstig zijn.

²³ Bij de formulering van de conclusie is gebruik gemaakt van de volgende oplopende reeks, waarbij de resultaten van het vergelijkend onderzoek:

- ongeveer even waarschijnlijk
- iets waarschijnlijker
- waarschijnlijker
- veel waarschijnlijker
- zeer veel waarschijnlijker

zijn onder hypothese 1 dan onder hypothese 2.

3. **Wat is de Eural-codering van het afval van de Probo Koala?**

Op grond van de conclusies ten aanzien van de samenstelling en herkomst van het afval uit de sloptanks van de Probo Koala (zie antwoord op vraag 1) is bij afzonderlijke beschouwing van het water en de "olie" uit de sloptanks geconcludeerd dat:

- Eural-code 050111*: "Afval van brandstofzuivering met behulp van basen" aan het water moet worden toegekend.
- Eural-code 130703* "overige brandstoffen inclusief mengsels" aan de "olie" moet worden toegekend.

4. **MARPOL toetsing**

Van drie typen alkylbenzenen is vastgesteld dat zij alleen of in combinatie voorkomen op een of meer lijsten van IMO document "Provisional categorisation of liquid substances". MEPC.2/Circ.11 17 dec 2005 en dat het gehalte voor die alkylbenzenen boven de grens van 0,1% m/m ligt.

5. **Wat is de verhouding tussen de concentraties van stoffen in het water van de DAF en de concentraties van die stoffen in het afval van de Probo Koala/Main VII?**

De concentratieverhoudingen variëren van 0,005 voor cesium tot meer dan 1200 voor 2-methylbenzeenthiool.

Kan hier uit bepaald worden met welke factor het Probo Koala afvalwater mogelijk verdund is.

De concentratieverhouding voor fenol van 200 kan gebruikt worden als de meest aannemelijke schatting voor de verdunningsfactor.

6. **Gevaar voor de volksgezondheid te duchten?**

Om antwoord op deze vraag te kunnen geven is nagegaan of sprake kan zijn van overschrijding van de interventiewaarden voor zwavelwaterstof en methylethylmercaptaan, de meest vluchtige componenten in het afvalwater van de Probo Koala.

De omvang van het gebied van overschrijding van een of meer interventiewaarden wordt voornamelijk bepaald door de hoeveelheid Probo Koala afvalwater die op 3 juli 2006 tussen 7.15 uur en 11.15 uur in de waterzuivering van APS is verwerkt en de weersomstandigheden. Hoeveel Probo Koala afvalwater in die periode in de DAF is verwerkt is echter niet bekend.

Er zijn twee scenario's bekeken: A verwerking van het Probo Koala afvalwater via Tank-9 en B *verdunding* van het Probo Koala afval met water uit Tank-9.

Scenario A: Probo Koala afvalwater via Tank-9 verwerkt.

Vanwege het ontbreken van een bronsterkte is het niet mogelijk eventuele overschrijding van de interventiewaarden vast te stellen.

Scenario B: Probo Koala afvalwater verdund met Tank-9 water

Op basis van de resultaten voor vraag 5 (waar is vastgesteld dat "De concentratieverhouding voor fenol van 200 gebruikt kan worden als *de meest aannemelijke schatting voor de verdunningsfactor*"), de gegevens betreffende de samenstelling van het Probo Koala afvalwater en de effecten van de DAF is een schatting verkregen voor de bronsterkte. Deze blijkt te variëren van minimaal

0,9 g/s tot maximaal 14,6 g/s voor mercaptanen en van 0,06 g/s tot 1 g/s voor zwavelwaterstof.

Voor de omgeving buiten het APS terrein is vastgesteld dat bij de lagere bronsterkten enkel overschrijding van de VRW valt te verwachten (stankklachten). Bij de hogere bronsterkten kan onder worst case weersomstandigheden overschrijding van de AGW optreden, met kans op misselijkheid en hoofdpijn.

Het APS terrein

Voor afstanden korter dan 100 meter zijn de resultaten van de modelberekeningen niet betrouwbaar. Er zijn voor dergelijke korte afstanden ook geen modellen beschikbaar. Het is natuurlijk wel mogelijk de conclusies verkregen voor afstanden groter dan 100 meter te gebruiken als indicatie voor de concentraties op afstanden korter dan 100 meter.

Omdat is vastgesteld dat op afstanden groter dan 100 meter onder worst case condities sprake kan zijn van overschrijding van de AGW voor mercaptanen, wordt geconcludeerd dat (minimaal voor die scenario's) werknemers van APS blootgesteld kunnen worden aan concentraties boven de AGW, met kans op hoofdpijn en misselijkheid.

Ondertekening Aldus opgemaakt en getekend op de door mij afgelegde algemene belofte als vast gerechtelijk deskundige.

Plaats Den Haag
Datum 29 januari 2007

drs. F.J.M. Bakker



Afhandeling stukken van
overtuiging van dit
(de(e))onderzoek

Analysrapport

1. Oriënterend vooronderzoek

Dit onderzoek had tot doel om een globale indruk te krijgen van de samenstelling van de aangeboden monsters en de mogelijkheden voor vergelijkend onderzoek te inventariseren.

1.1 Monsters afkomstig van de Probo Koala en de Main VII

Van de 6 monsters afkomstig van de Probo Koala [1.001 t/m 1.006] en de 8 monsters afkomstig van de Main VII [1.007, 1.009, 1.011, 1.013 en 1.015 t/m 1.018] is vastgesteld dat ze bestaan uit:

- een heldere homogene lichtbruine organische fase, of
- een donkerbruine waterige vloeistof, of
- een combinatie van beiden (met de organische fase als bovenlaag en de waterige fase als onderlaag).

Voor de faseverhoudingen, zie tabel 1. Zie ook figuur 1 in het rapport van het milieuhygiënisch onderzoek voor een overzicht van de monsters en de daarin aanwezige fasen.

Van de organische fasen is vastgesteld dat deze bij de monsters van de bakboordtank van de Probo Koala een iets donkerder tint hebben dan die van de stuurboordtank. De organische fasen van de monsters van stuur- en bakboordtank 3 van de Main VII hadden een nog iets donkerder kleur (zie foto 1).

Zowel de waterige- als de organische fasen verspreidden een zeer penetrante geur zoals van zwavelverbindingen.

Tabel 1 Faseverhoudingen in volume procenten van de monsters van de Probo Koala en de Main VII

Monster	SVO-nr	Organische fase (%)	Waterige fase (%)
Probo Koala Stuurboordtank bodem	1.001	100	0
Probo Koala Stuurboordtank midden	1.002	100	0
Probo Koala Stuurboordtank top	1.003	100	0
Probo Koala Bakboordtank bodem	1.004	4	96
Probo Koala Bakboordtank midden	1.005	90	10
Probo Koala Bakboordtank top	1.006	100	0
Main VII Stuurboordtank 1	1.007	0	100
Main VII Bakboordtank 1	1.009	0	100
Main VII Stuurboordtank 3	1.011	6	94
Main VII Bakboordtank 3	1.013	6	94
Main VII Stuurboordtank 1, monster van APS	1.015	0	100
Main VII Bakboordtank 1, monster van APS	1.016	0	100
Main VII Stuurboordtank 3, monster van APS	1.017	4	96
Main VII Bakboordtank 3, monster van APS	1.018	4	96

Toelichting De faseverhoudingen zijn geschat op basis van hoogte van de lagen in de monsterpotten.

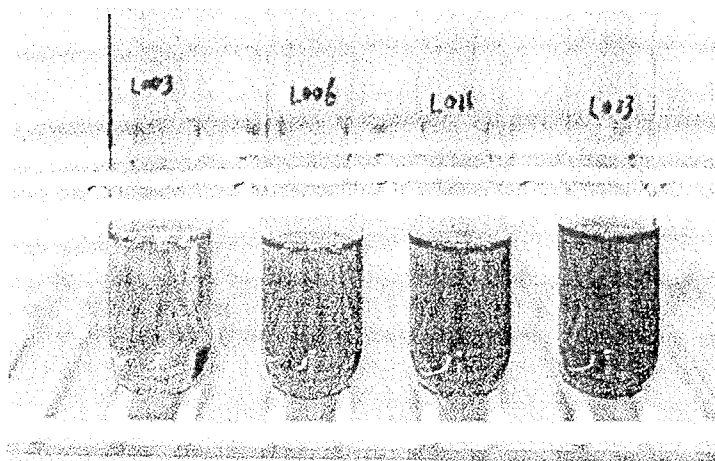


Foto 1. Kleurverschil tussen de organische fasen van SVO 1.003, 1.006, 1.011 en 1.013.

De zuurgraad (pH) van de waterige fase van de monsters is getest met pH-papier. Hierbij is in alle waterige fasen (van zowel de Probo Koala als van de Main VII) een pH van 14 vastgesteld. Middels een eenvoudige neutralisatie-reactie met zoutzuur is in het monster van de Probo Koala [1.004] en enkele monsters van de Main VII [1.007, 1.013 en 1.018] vastgesteld dat er steeds ongeveer 2.6 mol/l equivalenten zuur nodig zijn om de aanwezige basische stoffen te neutraliseren.

Er zijn enkele oriënterende onderzoeken gedaan met headspace-gaschromatografie-massaspectromie (headspace-GCMS)¹ om een beeld te krijgen van de aard en de samenstelling van de waterige fasen en de mogelijkheden voor vergelijkend onderzoek. Tevens zijn extracties uitgevoerd met petroleumether bij verschillende zuurgraad.

Hierbij is vastgesteld dat het zeer complexe mengsels betreft van water met alkalische stoffen, waarin relatief grote hoeveelheden organische stoffen opgelost zijn, waaronder veel zwavelverbindingen (voornamelijk mercaptanen en disulfiden) en (alkyl)fenolen.

Extractie met petroleumether, uitgevoerd na aanzuren van de monsters met een zoutzuuroplossing tot pH 1, geeft de hoogste extractieopbrengsten. Dit kan verklaard worden uit het feit dat componenten zoals bijvoorbeeld fenol, zwak zuur zijn en in het sterk alkalische milieu van de monsters voorkomen in hun basische vorm. Door de extractie onder zure omstandigheden uit te voeren worden dergelijke componenten omgezet tot de zure vorm en hebben dan een veel grotere affiniteit voor het extractiemiddel.

Met een testmonster is gecontroleerd of er onder alkalische omstandigheden componenten geëxtraheerd konden worden, die niet in de zure extracten worden waargenomen. Daarbij zijn slechts enkele componenten aangetoond in zeer geringe hoeveelheden. Ingeschat is dat dit, ten opzichte van de zure extractie, geen extra waarde heeft voor het vergelijkend onderzoek.

¹ Bij een headspace analyse wordt de aanwezigheid van vluchtige componenten in een monster vastgesteld door de bovenstaande damp van een monster in een afgesloten vial, na verwarmen, te analyseren.

De monsters zijn op het NFI bij 4 °C opgeslagen. Er is vastgesteld dat in de waterige monsters (zowel van de Probo Koala als van de Main VII) een neerslag ontstaat, dat grotendeels weer oplost als de monsters opgewarmd worden tot kamertemperatuur. Met röntgendiffractiespectrometrie en röntgenfluorescentiespectrometrie² is vastgesteld dat dit neerslag natriumcarbonaat is.

1.2 Monsters afkomstig van de installaties van APS

De monsters van de DAF-inrichting [1.019, 1.021 en 2.004 t/m 2.006] en het monster van Buffertank B2 [4.009] bestonden uit waterige, enigszins troebele lichtgele tot lichtbruine vloeistoffen. Monster [1.019] heeft de meest bruine kleur. De monsters [2.004 t/m 2.006] en [4.009] zijn relatief helderder. Zie ook Foto 2. De monsters van Acceptatietank 9 [2.001 t/m 2.003] bestonden uit een waterige onderlaag en een zwarte ondoorzichtige visceuze olieachtige bovenlaag.

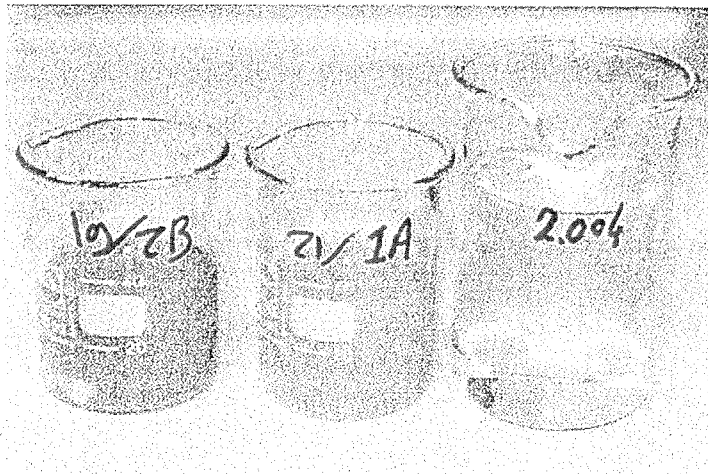


Foto 2. Kleur en helderheid van (links naar rechts) SVO 1.019, 1.021 en 2.004.

Van de monsters is de zuurgraad met pH-papier vastgesteld. Deze was voor alle monsters bijna neutraal (pH 8). Van de monsters [1.019] en [1.021] is de zuurgraad op een nauwkeuriger wijze vastgesteld, met een potentiometrische pH-meting met een pH-meter en een gecombineerde glaselektrode. Zie tabel 2 voor de resultaten. Van het monster [1.019] is de elementsamenstelling vastgesteld met behulp van röntgenfluorescentie spectrometrie (EDXRF). Zie tabel 3 voor de resultaten.

Tabel 2 Bepaling van de zuurgraad met potentiometrische pH-meting

Monster	Resultaat
1.019	7,7
1.019 (duplo)	7,7
1.021	7,7
1.021 (duplo)	7,6

² Met röntgenfluorescentiespectrometrie kan vastgesteld worden welke elementen in een stof aanwezig zijn; met röntgendiffractiespectrometrie kan een (kristallijne) stof nader worden geïdentificeerd.

Tabel 3 Kwalitatief elementonderzoek aan een monster van de DAF-inrichting, 1.019

Analyse	Resultaat	Eenheid	Toelichting
Metalen EDXRF			Xk
Magnesium (Mg)	++	mg/kg d.s.	
Silicium (Si)	++	mg/kg d.s.	
Zwavel (S)	++	mg/kg d.s.	
Chloor (Cl)	+++	mg/kg d.s.	
Kalium (K)	++	mg/kg d.s.	
Calcium (Ca)	++	mg/kg d.s.	
Koper (Cu)	+	mg/kg d.s.	
Broom (Br)	++	mg/kg d.s.	
Rubidium (Rb)	+	mg/kg d.s.	
Strontium (Sr)	+	mg/kg d.s.	
Telluur (Te)	+	mg/kg d.s.	

Toelichting Xk De toegepaste energie dispersieve röntgenfluorescentie spectrometrie (EDXRF) methode geeft een kwalitatief beeld van de elementen. De meest relevante elementen zijn gerapporteerd, de overigen elementen zijn opvraagbaar.

-	< aantoonbaarheidsgrens
+	< 100 mg/kg d.s.
++	100 - 5000 mg/kg d.s.
+++	5000 - 100000 mg/kg d.s.
++++	> 100000 mg/kg d.s.

2. Analytisch-chemisch onderzoek

Dit onderzoek is uitgevoerd ten behoeve van de beantwoording van de vraagstellingen zoals geformuleerd in het milieuhygiënisch onderzoek. De subnummering 2.1 t/m 2.5 volgt de nummering van de vragen. De paragrafen 2.3 en 2.6 ontbreken omdat er voor de beantwoording van de vragen 3 en 6 geen analytisch-chemisch onderzoek is verricht.

Naast de hieronder beschreven analyses zijn er onder verantwoordelijkheid van het NFI analyses uitgevoerd door externe laboratoria. Zie voor een compleet overzicht van alle uitgevoerde analyses paragraaf 4.1 van het milieuhygiënisch rapport. De resultaten van de externe onderzoeken zijn, voor wat betreft de beantwoording van vraag 1, opgenomen in tabel 4.2 van het milieuhygiënisch rapport. Van deze gegevens is mede gebruik gemaakt bij de formulering van de conclusies in paragraaf 2.1.3 van dit rapport.

2.1 Samenstellingsonderzoek van de monsters van de Probo Kola

2.1.1 Onderzoek aan de organische fasen

Eén monster uit de stuurboordtank [1.003] en één monster uit de bakboordtank [1.006] zijn geanalyseerd met headspace-GCMS. Tevens is van deze monsters een verdunning gemaakt in petroleumether. Deze is geanalyseerd met gaschromatografie-massaspectromie (GCMS).

Een overzicht van de aangetoonde componenten is weergegeven in tabel 4. De samenstelling van beide monsters blijkt in grote mate overeenkomstig. Er zijn slechts kleine verschillen geconstateerd in de onderlinge verhoudingen van de componenten. Zo zijn de concentraties disulfiden in het monster [1.006] hoger dan in het monster [1.003].

Er is gezocht naar de mogelijke aanwezigheid van componenten die gebruikt worden als zogenoemde H₂S-scavenger³. Dit betreft bijvoorbeeld verbindingen afgeleid van ethanolamine en triazine. Dergelijke componenten zijn in de organische fasen niet aangetoond.

De organische fasen van de monsters van de Main VII zijn op dezelfde manier geanalyseerd. Ook hierin zijn samenstellingen aangetroffen overeenkomstig die van de monsters van de Probo Koala (zie 2.2a). Van de vier betrokken tanks met organische fase (stuur- en bakboord van Probo Koala en stuur- en bakboord 3 van de Main VII) is van elk in één monster de samenstelling vastgesteld, met steeds een overeenkomstig resultaat.

Omdat de organische fasen verder geen rol spelen in het vergelijkende onderzoek (dat betreft alleen waterige monsters) werd het niet zinvol geacht om ook de overige monsters met een organische fase [1.001, 1.002, 1.004 en 1.005] op deze manier te analyseren.

Van beide tanks is in een monster de dichtheid bepaald (bij een temperatuur van 22 °C). Deze betrof respectievelijk 0.721 g/ml voor SVO 1.003 (stuurboordtank) en 0.724 g/ml voor SVO 1.006 (bakboordtank).

³ H₂S = zwavelwaterstof.

Tabel 4 Kwalitatief onderzoek organische fasen Probo Koala, SVO 1.003 en 1.004

Analyse	Resultaat
Headspace-GCMS	<p>Er is een reeks verzadigde en onverzadigde, rechte en vertakte alifatische koolwaterstoffen aangetoond met ketenlengtes van ongeveer 4 tot 11 koolstofatomen. Tevens zijn aromatische componenten zoals benzeen, toluen, xylene en hogere alkylbenzenen aangetoond. Een relatief groot deel van de componenten bestaat uit onverzadigde verbindingen.</p> <p>Er zijn kleine hoeveelheden mercaptanen aangetoond, voornamelijk propyl-, isopropyl-, butyl- en isobutylmercaptaan.</p> <p>Er zijn kleine hoeveelheden disulfiden aangetoond, voornamelijk diethyl- en ethyl(iso)propyl-disulfiden en kleinere hoeveelheden van disulfiden met nog langere ketenlengtes.</p>
GCMS	<p>Naast de componenten die met headspace-GCMS zijn aangetoond, zijn slechts enkele zeer kleine hoeveelheden van andere componenten aangetoond, waaronder disulfiden met langere ketenlengtes.</p> <p>Er zijn aanwijzingen verkregen voor de aanwezigheid van een reeks waarschijnlijk stikstofhoudende componenten, die op grond van de massaspectra niet konden worden geïdentificeerd.</p> <p>Er is gezocht met specifieke massafragmenten naar: fenol, cresolen, thiofenol en methylthiofenolen. Deze componenten zijn niet aangetoond.</p>

- Toelichting
- De componenten zijn geïdentificeerd aan de hand van de massaspectra. Voor de interpretatie van de massaspectra van de disulfiden is gebruik gemaakt van gegevens uit de literatuur⁴.
 - Voor GCMS onderzoek is een klein deel van de monsters is verdund in petroleumether waarna de verdunning is geanalyseerd.
 - Voor Headspace-GCMS onderzoek is een klein deel van de monsters in een afgesloten vial gedurende 20 minuten bij 70 °C verwarmd waarna de damp van het monster is onderzocht.

2.1.2 Onderzoek aan de waterige fase

Om een nauwkeurig beeld te krijgen van de samenstelling van de aanwezige organische componenten is een extractie met petroleumether uitgevoerd na aanzuren van de monsters met een zoutzuuroplossing tot pH 1. Door de extractie onder zure omstandigheden uit te voeren is bewerkstelligd dat componenten zoals mercaptanen en fenolen - die zwak zuur zijn en daardoor in het sterk alkalische milieu van de monsters in hun basische vorm voorkomen - omgezet worden tot de zure vorm en dan een veel grotere affiniteit voor het extractiemiddel hebben. Deze analyses zijn uitgevoerd op het waterige monster van de Probo Koala [1.004]. De extracten zijn geanalyseerd met GCMS. Om ook de aanwezigheid van vluchtige componenten vast te stellen zijn de extracten tevens geanalyseerd met headspace-GCMS.

⁴ Studies in Mass Spectrometry. Part XIII. Mass spectra of disulphides; skeletal rearrangements upon Electron Impact, J.H. Bowie et al, J. Chem. Soc (B), 1966, 946-951

Een overzicht van de aangetoonde componenten is weergegeven in Tabel 5. Er is gezocht naar de mogelijke aanwezigheid van componenten die gebruikt worden als H₂S-scavenger. Er is inderdaad (een zeer kleine hoeveelheid) dimethylethanolamine aangetoond, een component die daarvoor gebruikt kan worden. Het is niet duidelijk of deze component ook daadwerkelijk als H₂S-scavenger is toegepast.

Bij het headspace onderzoek is specifiek gezocht naar de eventuele aanwezigheid van waterstofcyanide. Dit is niet aangetoond.⁵

Bij de resultaten in tabel 5 dient opgemerkt te worden dat voor zwavelwaterstof, de mercaptanen, de fenolen en de thiofenolen geldt dat deze in het zure extract zijn aangetoond in de vorm zoals in de tabel 5 aangegeven. In de alkalische waterige fase van de monsters komen deze componenten voor in de basische vorm, respectievelijk als sulfide, mercaptide, fenolaat en thiofenolaat.

Tabel 5 Kwalitatief onderzoek waterige fase Probo Koala, SVC 1.004

Analyse	Resultaat
GCMS	<p>De volgende componenten zijn in de extracten aangetoond (gegroepeerd per type verbinding):</p> <p><u>Mercaptanen:</u> pentylmercaptaan (meerdere isomeren); cyclopentylmercaptaan; 1-hexylmercaptaan; cyclohexylmercaptaan.</p> <p><u>Fenolen:</u> fenol; methylfenol (meerdere isomeren); dimethylfenolen (meerdere isomeren); ethylfenol; methyl-ethylfenolen (meerdere isomeren) en in lagere concentraties ook nog zwaardere alkylfenolen.</p> <p><u>Thiofenolen⁶:</u> thiofenol; methylthiofenol (ten minste twee isomeren); dimethylthiofenol (meerdere isomeren).</p> <p><u>Disulfiden:</u> methylethyl-, diethyl-, ethyl(iso)propyl-disulfide en verschillende andere C₄-, C₆- en C₇-disulfiden, aromatische disulfiden: difenyl-disulfide; methyl-difenyl-disulfide (meerdere isomeren); dimethylfenyldisulfide (meerdere isomeren); tevens zijn aanwijzingen verkregen voor de aanwezigheid van een aantal fenyl-alkyl-disulfiden.</p> <p><u>Andere zwavelverbindingen:</u> tetrahydrothiofeen; 2-methyltetrahydrothiofeen; 1-methoxymethylthiopropaan; 1,2-bis(methylthio)ethaan; diethyltrisulfide; tevens zijn aanwijzingen verkregen voor de aanwezigheid van nog andere trisulfides.</p> <p><u>Overige componenten:</u> toluen; ethylbenzeen; xylanen; 2-methoxyethanol;</p>

⁵ In het kader van het onderzoek naar de Martens VII (waarvan werd gedacht dat het Main VII materiaal zou kunnen bevatten) is een specifieke methode toegepast voor de analyse naar de aanwezigheid van waterstofcyanide. Hierbij is van een monster van de Main VII een deel in een afsluitbare vial gebracht, aangezuurd, luchtdicht afgesloten en verwarmd, waarna de damp is onderzocht met een specifieke methode op de aanwezigheid van waterstofcyanide. Ook hierbij is geen waterstofcyanide aangetoond. De detectiegrens van deze methode is ongeveer 3 ppm (in de damp). Opgemerkt dient nog te worden dat de zuurgraad van de monsters van de Martens VII zodanig is dat waterstofcyanide in de neutrale vorm voor zou komen. In het alkalische milieu van de monsters van de Probo Koala zou het voorkomen als cyanide, dat niet vluchtig is. Het is daarom niet waarschijnlijk dat waterstofcyanide in deze monsters aanwezig kan zijn.

Tabel 5 Kwalitatief onderzoek waterige fase Probo Koala, SVO 1.004

Analyse	Resultaat
	er zijn nog diverse andere componenten aangetroffen in (zeer) lage concentraties waarvan identiteit op grond van het massaspectrum niet kon worden vastgesteld.
Headspace-GCMS	De volgende componenten zijn in de extracten aangetoond (gegroepeerd per type verbinding): <u>Gassen:</u> Zwavelwaterstof. <u>Mercaptanen:</u> methylmercaptaan; ethylmercaptaan; propylmercaptaan; isopropylmercaptaan; butylmercaptaan; isobutylmercaptaan en kleinere hoeveelheden C ₅ - en C ₆ -mercaptaan isomeren. <u>Fenolen:</u> fenol; methylfenol (meerdere isomeren); dimethylfenolen (meerdere isomeren); ethylfenol en kleinere hoeveelheden van nog zwaardere alkylfenol isomeren. <u>Thiofenolen⁶:</u> thiofenol; methylthiofenol (ten minste twee isomeren); dimethylthiofenol (meerdere isomeren). <u>Disulfiden:</u> onder andere: dimethyldisulfide; methylethyldisulfide en diethyldisulfide. <u>Overige componenten:</u> methanol; methylformaat; zeer kleine hoeveelheden dimethylethanolamine en aanwijzingen voor oxazolidine en N-methyloxazolidine.

- Toelichting
- De componenten zijn geïdentificeerd aan de hand van de massaspectra. Voor de interpretatie van de massspectra van de disulfiden is gebruik gemaakt van gegevens uit de literatuur⁶.
 - De componenten met de hoogste piekintensiteiten zijn niet weergegeven.
 - Voor Headspace-GCMS is een klein deel van de extracten in een afgesloten viel gedurende 20 minuten bij 70 °C verwarmd waarna de damp van het monster is onderzocht.

2.1.3 Conclusies betreffende de samenstelling van de monsters afkomstig van de Probo Koala

Op basis van de samenstelling, zoals vastgesteld met de hierboven beschreven analyses en op basis van de resultaten van de kwantitatieve analyses die zijn uitgevoerd door ITS Caleb Brett Nederland B.V. en Saybolt Nederland B.V.⁷ kan het volgende geconcludeerd worden:

De samenstellingen van de *organische fasen* van het materiaal van de stuurboordtank en de bakboordtank zijn in grote mate overeenkomstig. Er zijn

⁶ Thiofenolen en mercaptanen staan hier apart als groep genoemd, naar analogie van de gangbare naamgeving; naar de aard van de chemische structuur kunnen we thiofenolen ook zien als aromatische mercaptanen.

⁷ Het betreft de analyses van: totaal zwavelgehalte, PIONA, EOX, gehalte mercaptaan-zwavel, gehalte zwavelwaterstof en het gehalte fenolen en thiofenolen; zie voor de resultaten tabel 4.2 van het milieuhygiënische rapport.

slechts kleine verschillen geconstateerd in de onderlinge verhoudingen van de componenten en in de dichtheid.

Het betreft, voor zowel de stuurboord- als de bakboordtank, vloeistoffen die op grond van de vluchtigheid gekenmerkt kunnen worden als 'nafta' en waarvan op grond van de samenstelling geconcludeerd kan worden dat het producten zijn van een kraakproces in een olieraffinaderij.

De *waterige fase* kan op basis van de hoge concentratie loog en de aanwezigheid van relatief hoge concentraties fenolaten, thiofenolaten, mercaptiden en disulfiden gekenmerkt worden als 'spent caustic'⁸. Dit is een verzamelnaam voor afvalproducten van zogenoemde 'caustic treatment'; processen om producten te zuiveren door middel van loogwassing. Naar de aard van de aanwezige componenten wordt 'spent caustic' onderverdeeld in onder andere: 'sulfidic caustic', 'naphtenic caustic' en 'cresylic caustic'⁹. Vanwege de relatief hoge concentraties mercaptanen en cresolen kan de waterige fase uit de Probo Koala zowel gekenmerkt worden als 'sulfidic caustic' of als 'cresylic caustic'.

Enkele aanvullende opmerkingen:

- 'Spent caustic' zoals aangetroffen in de waterige fase van de Probo Koala kan het afvalproduct zijn van loogwassingen van producten van een kraakproces in een olieraffinaderij. Bij dergelijke kraakprocessen kunnen mercaptanen (en andere zwavelverbindingen) en fenolen ontstaan, die ongewenste effecten hebben en daarom uit de producten verwijderd worden, bijvoorbeeld door middel van loogwassing¹⁰. Het zijn precies dat soort verbindingen die in het materiaal zijn aangetroffen.
- Loogwassingen kunnen toegepast worden in combinatie met een proces waarbij de mercaptiden in het loog geoxideerd worden tot disulfiden (bijvoorbeeld het zogenoemde MEROX-proces). De aanwezigheid van disulfiden in het materiaal zou op een dergelijk proces kunnen wijzen. Echter, als een dergelijk proces is toegepast, dan is de omzetting van mercaptiden tot disulfiden zeer onvolledig geweest. Een andere verklaring voor de aanwezigheid van disulfiden is denkbaar, namelijk oxidatie door zuurstof uit de lucht.
- De samenstelling van de organische fase en de waterige fase van de monsters uit de Probo Koala passen in die zin goed bij elkaar, dat de waterige fase een afvalproduct kan zijn van een proces dat is toegepast om een product, zoals aangetroffen in de organische fase, te zuiveren.

⁸ De Angelsaksische term 'spent caustic' zou in het Nederlands vertaald kunnen worden als 'gebruikt loog' of 'afgewerkt loog'. De Angelsaksische term wordt hier gebruikt omdat dit de term is die internationaal wordt gehanteerd voor de genoemde afvalstromen.

⁹ Zie bijvoorbeeld de informatie op de website van Merichem Chemicals & Refinery Services LLC: www.merichem.com

¹⁰ Ontzwaveling door loogwassing wordt in een moderne raffinaderij nog slechts in beperkte mate toegepast omdat de resulterende producten in veel gevallen nog teveel zwavel bevatten om te kunnen voldoen aan hedendaagse normen voor zwavel in brandstoffen, zie onder andere: "Sulfur reduction: What are the options?", Hydrocarbon Processing, feb. 2002, p. 40-45.

2.2 Vergelijkingsonderzoek

2.2a Vergelijking van de monsters van de Probo Kola en de Main VII

Monsters van de *organische fasen* van de stuur- en bakboordtank 3 van de Main VII (respectievelijk [1.011] en [1.013]) zijn geanalyseerd met headspace-GCMS, zoals dat ook is gedaan met de organische fasen van de Probo Koala (2.1.1).

De samenstellingen van beide monsters van de Main VII blijken in grote mate onderling overeenkomstig. De samenstelling is eveneens overeenkomstig de samenstelling zoals vastgesteld voor de organische fase van de monsters van de Probo Koala. Een overzicht van de aangetoonde componenten is weergegeven in tabel 6.

Er zijn slechts kleine verschillen geconstateerd in de onderlinge verhoudingen van de componenten. Zo is de concentratie disulfiden in de monsters van de Main VII hoger dan in de monsters van de Probo Koala. Er zijn ook kleine verschillen waargenomen in de concentratieverhoudingen van de verschillende alifatische koolwaterstoffen.

Tabel 6 Kwalitatief onderzoek organische fasen Main VII, SVO 1.011 en 1.013

Analyse	Resultaat
Headspace-GCMS	<p>Er is een reeks verzadigde en onverzadigde, rechte en vertakte alifatische koolwaterstoffen aangetoond met ketenlengtes van ongeveer 4 tot 11 koolstofatomen. Tevens zijn aromatische componenten zoals benzeen, toluoen, xylenen en hogere alkylbenzenen aangetoond. Een relatief groot deel van de componenten bestaat uit onverzadigde verbindingen.</p> <p>Er zijn kleine hoeveelheden mercaptanen aangetoond, voornamelijk propyl-, isopropyl-, butyl- en isobutylmercaptaan.</p> <p>Er zijn kleine hoeveelheden disulfiden aangetoond, voornamelijk diethyl- en ethyl(iso)propyldisulfiden en kleinere hoeveelheden van disulfiden met nog langere ketenlengtes.</p>

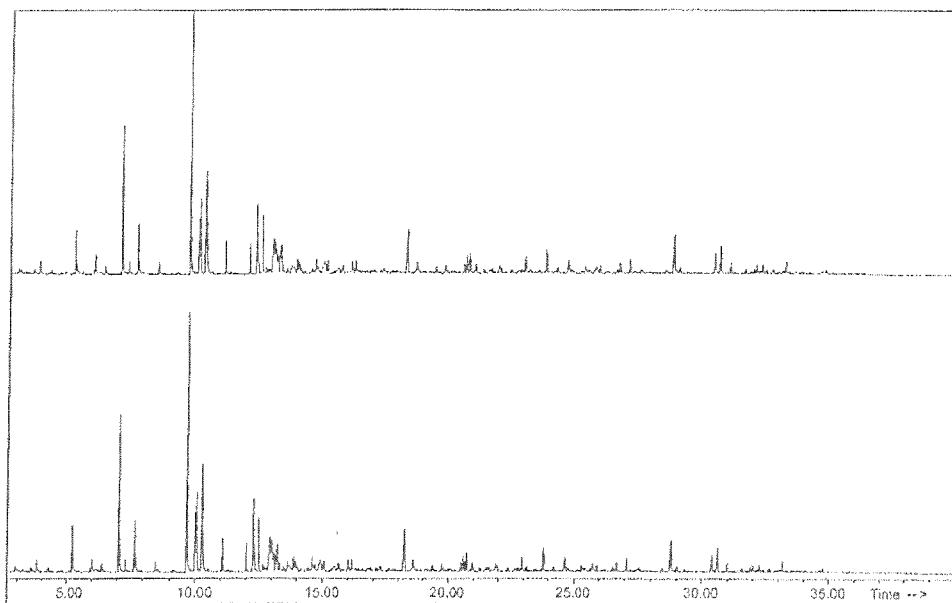
- Toelichting
- De componenten zijn geïdentificeerd aan de hand van de massaspectra. Voor de interpretatie van de massaspectra van de disulfiden is gebruik gemaakt van gegevens uit de literatuur⁴.
 - Voor Headspace-GCMS is een klein deel van de monsters in een afgesloten vial gedurende 20 minuten bij 70 °C verwarmd waarna de damp van het monster is onderzocht.

Alle *waterige fasen* van de monsters van de Main VII [1.007, 1.009, 1.011, 1.013 en 1.015 t/m 1.018] zijn geëxtraheerd met petroleumether, na aanzuren van de monsters met een zoutzuuroplossing tot pH 1, zoals dit ook is gedaan met het monster [1.004] van de Probo Koala (2.1.2). De extracten zijn eveneens op dezelfde wijze geanalyseerd met GCMS en headspace-GCMS. De resultaten zijn onderling vergeleken en zijn vergeleken met de resultaten van het monster van de Probo Koala.

De samenstellingen van de monsters van de Main VII blijken onderling in grote mate overeenkomstig, zowel wat betreft de aangetoonde componenten als wat betreft de onderlinge concentratieverhoudingen van de aangetoonde componenten. De samenstellingen van de monsters van de Main VII blijken

tevens in grote mate overeen te komen met die van het monster van de Probo Koala¹¹.

Ter illustratie zijn in figuur 1 de chromatogrammen weergegeven van het monster van de Probo Koala [1.004] en een monster van de Main VII [1.016].



Figuur 1. Chromatogrammen van een monster van de Probo Koala (boven) en van de Main VII (onder). Het groene gedeelte is vergroot weergegeven t.o.v. het zwarte deel.

Op grond van de grote mate van overeenkomst tussen zowel de organische- als de anorganische fasen kan gesteld worden dat de samenstellingen van de monsters uit de Probo Koala en de Main VII vrijwel identiek zijn.

2.2b Vergelijkingsonderzoek van de monsters van de Probo Koala/Main VII en de monsters afkomstig van de installaties van APS

2.2b.1 Organisch onderzoek

De monsters van de DAF-inrichting [1.019 en 1.021], van de waterfase van Acceptatietank 9 [2.001 t/m 2.003], van de DAF-inrichting van 10 juli [2.004 t/m 2.006] en van Buffertank B2 [4.009] zijn geanalyseerd door middel van een extractie met petroleumether na aanzuren van de monsters met een zoutzuuroplossing tot pH 1, op dezelfde manier zoals is toegepast voor de monsters van de Probo Koala en de Main VII (2.1.2 en 2.2.1). De extracten zijn ingedampt tot een klein volume en geanalyseerd met GCMS en headspace-GCMS.

De samenstellingen van de beide monsters uit de DAF-inrichting [1.019 en 1.021] waren onderling overeenkomstig. Ook de metingen van de monsters van Acceptatietank 9 [2.001 t/m 2.003] en de monsters van de DAF-inrichting van 10

¹¹ Het overzicht van de aangetoonde componenten in de monsters van de Main VII is niet apart opgenomen. Deze is identiek aan die van het monster van de Probo Koala [1.004], tabel 5.

juli [2.004 t/m 2.006] leverden onderling overeenkomstige resultaten op. Een overzicht van de aangetoonde componenten is weergegeven in de tabel 7. Met headspace-GCMS is er onderzocht of er zwavelwaterstof en/of mercaptanen in de extracten aanwezig zijn. Deze zijn niet aangetoond¹².

Tabel 7 Kwalitatief onderzoek met GCMS

Monster	Resultaat
1.019, 1.021	<p>De volgende componenten zijn in de extracten aangetoond (gegroepeerd per type verbinding):</p> <p><u>Fenolen:</u> fenol; methylfenol (meerdere isomeren); dimethylfenolen (meerdere isomeren); ethylfenol; methyl-ethylfenolen (meerdere isomeren) en in lagere concentraties ook nog zwaardere alkylfenolen.</p> <p><u>Thiofenolen⁶:</u> thiofenol; methylthiofenol (ten minste twee isomeren); dimethylthiofenol (meerdere isomeren).</p> <p><u>Disulfiden:</u> onder andere: methylethyl-, diethyl-, ethyl(iso)propyldisulfide en verschillende andere C₄-, C₆- en C₇-disulfiden, aromatische disulfiden: difenyldisulfide; methylfenyldisulfide (meerdere isomeren); dimethylfenyldisulfide (meerdere isomeren); tevens zijn aanwijzingen verkregen voor de aanwezigheid van een aantal fenyl-alkyldisulfiden.</p> <p><u>Andere zwavelverbindingen:</u> tetrahydrothiofeen; 2-methyltetrahydrothiofeen; diethyltrisulfide; tevens zijn aanwijzingen verkregen voor de aanwezigheid van nog andere trisulfides.</p> <p><u>Overige componenten:</u> een aantal vetzuren; toluen; ethylbenzeen; xylenen; benzoëzuur; er zijn nog diverse andere componenten aangetroffen in lagere concentraties waarvan identiteit op grond van het massaspectrum niet kon worden vastgesteld.</p>
2.001, 2.002, 2.003	<p>De volgende componenten zijn in de extracten aangetoond (gegroepeerd per type verbinding):</p> <p><u>Fenolen:</u> fenol; methylfenol (meerdere isomeren); dimethylfenolen (meerdere isomeren); ethylfenol; methyl-ethylfenolen (meerdere isomeren) en in lagere concentraties ook nog zwaardere alkylfenolen.</p> <p><u>Thiofenolen⁶:</u> thiofenol; methylthiofenol (ten minste twee isomeren).</p> <p><u>Disulfiden:</u> onder andere: methylethyl-, diethyl-, ethyl(iso)propyldisulfide en verschillende andere C₃-disulfiden.</p>

¹² De toegepaste headspace analyse van de extracten is voor zwavelwaterstof en mercaptanen niet de meest gevoelige methode. Er zijn geen verdere pogingen ondernomen om zwavelwaterstof en/of mercaptanen in deze monsters aan te tonen omdat:

- het denkbaar is dat ze er niet of nauwelijks (meer) inzitten, gegeven het werkingsprincipe van de DAF (zie "De waterzuiveringsinstallatie van APS" in het milieuhygiënisch rapport).
- het om die reden ook geen logische keus is om deze componenten te gebruiken als basis voor vergelijkend onderzoek.

Tabel 7 Kwalitatief onderzoek met GCMS

Monster	Resultaat
	<p><u>Andere zwavelverbindingen:</u> tetrahydrothiofeen; 2-methyltetrahydrothiofeen.</p> <p><u>Overige componenten:</u> een aantal vetzuren; toluen; ethylbenzeen; xylene; benzoëzuur; een reeks rechte en vertakte alifatische koolwaterstoffen met ketenlengtes van ongeveer 8 tot 25 koolstofatomen; er zijn nog enkele andere componenten aangetroffen in zeer lage concentraties waarvan identiteit op grond van het massaspectrum niet kon worden vastgesteld.</p>
2.004, 2.005, 2.006	<p>De volgende componenten zijn in de extracten aangetoond (gegroepeerd per type verbinding):</p> <p><u>Fenolen:</u> kleine hoeveelheden fenol; methylfenol (meerdere isomeren) en dimethylfenolen, <u>Thiofenolen⁶:</u> kleine hoeveelheden thiofenol; methylthiofenol, <u>Disulfiden:</u> kleine hoeveelheden methylethyl-, diethyl-, ethyl(iso)propyldisulfide en zeer kleine hoeveelheden van C₃- en C₆-disulfiden, <u>Overige componenten:</u> tolueen; ethylbenzeen; xylene; Er zijn aanwijzingen gevonden voor een groot aantal gehalogeneerde koolwaterstoffen, waaronder: tribroommethaan; dibroomchloormethaan; monochloor-, monobroom- en chloorbroomfenol isomeren; di- en trichloorfenol isomeren, tribroomfenol isomeren;</p>
4.009	<p>De volgende componenten zijn in de extracten aangetoond (gegroepeerd per type verbinding):</p> <p><u>Fenolen:</u> kleine hoeveelheden fenol; methylfenol (meerdere isomeren) en dimethylfenolen. <u>Thiofenolen⁶:</u> kleine hoeveelheden thiofenol; methylthiofenol, <u>Overige componenten:</u> enkele vetzuren; toluen; ethylbenzeen; xylene;</p>

Toelichting

- De componenten zijn geïdentificeerd aan de hand van de massaspectra. Voor de interpretatie van de massaspectra van de disulfiden is gebruik gemaakt van gegevens uit de literatuur⁶.
- De componenten met de hoogste intensiteiten zijn vet weergegeven.

De resultaten van het GCMS onderzoek zijn nader met elkaar vergeleken door chromatogrammen op te stellen van massafragmenten met karakteristieke massa's van de verschillende typen verbindingen (zogenoemde ion-chromatogrammen¹³). Dit geeft een afspiegeling van de aanwezigheid van de betreffende verbindingen en de onderlinge concentratieverhoudingen waarin de verschillende isomeren

¹³ De term *ion*-chromatogram wordt gebruikt omdat bij massaspectrometrie de massa/lading (m/z) verhouding van elektrisch geladen molecuulfragmenten (ionen) wordt gemeten. Bij een ion-chromatogram wordt dus alleen het signaal afkomstig van ionen met een zekere m/z -verhouding beschouwd.

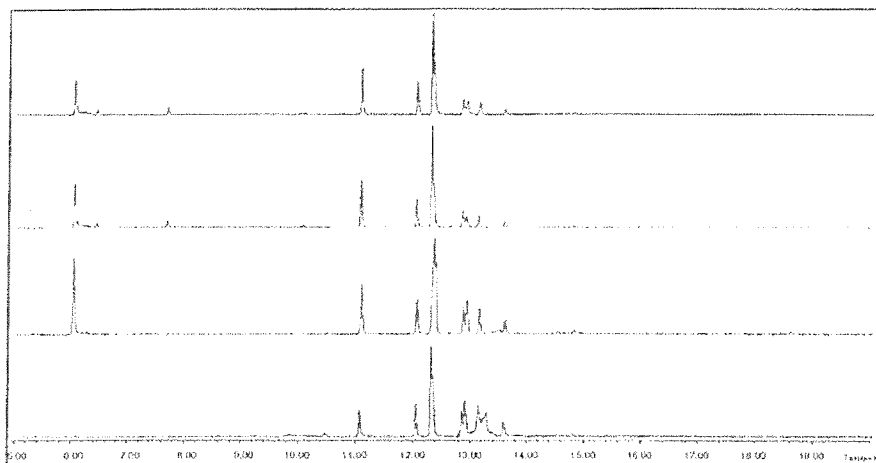
voorkomen (de zogenoemde isomeren-patronen). Bijvoorbeeld het chromatogram van massafragment 136 (Figuur 3) laat (voornamelijk) disulfiden met in totaal 5 koolstofatomen (C_5 -disulfiden) en fenolen met 3 extra koolstofsubstituenten (C_3 -fenolen) zien. In tabel 8 zijn een aantal andere massafragmenten genoemd en de hoofdcomponenten die in het betreffende ion-chromatogram zijn waargenomen.

Tabel 8 Overzicht van massafragmenten en hoofdcomponenten in de ion-chromatogrammen

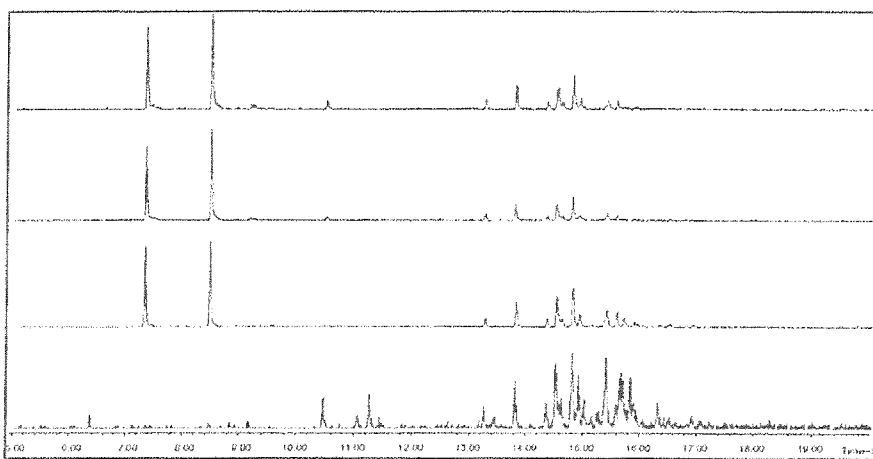
Massafragment (m/z)	Hoofdcomponenten in het ion-chromatogram
108	cresolen
122	C_2 -fenolen en C_4 -disulfiden
136	C_3 -fenolen en C_5 -disulfiden
150	C_4 -fenolen en C_6 -disulfiden
164	C_7 -disulfiden
124	methylthiofenolen
138	C_7 -thiofenolen

In de figuren 2 t/m 5 zijn enkele ion-chromatogrammen weergegeven. Het betreft de massafragmenten 122, 136, 150 en 138 voor respectievelijk de monsters [1.004], [1.007], [1.019] en [4.009] (de resultaten van [2.001 t/m 2.006] zijn niet in de figuren opgenomen, maar zijn ook op deze wijze beoordeeld).

Om de verschillende isomeren-patronen goed te kunnen vergelijken zijn de ion-chromatogrammen genormaliseerd, wat wil zeggen dat ze zodanig in verticale richting zijn herschaald dat de grootste piek steeds op het maximum van de schaal uitkomt. In de ion-chromatogrammen van monster [4.009] waren de pieken zeer klein of afwezig. Vanwege de normalisatie zijn de resulterende figuren van dit monster dus sterk in verticale richting vergroot waardoor achtergrondruis en kleine verontreinigingen zichtbaar zijn geworden. In figuur 2 is in dit monster wel een duidelijk patroon van C_2 -fenolen waarneembaar. De werkelijke intensiteit van dit signaal is echter ook veel kleiner dan dat van de andere monsters in figuur 2.

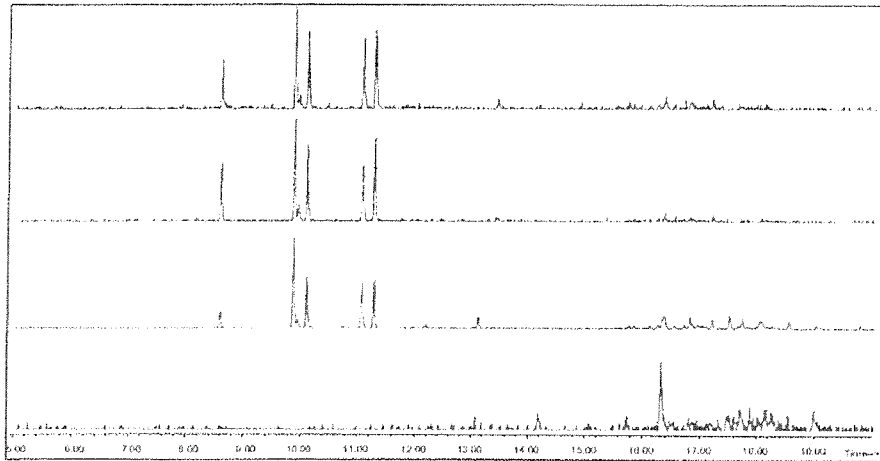


Figuur 2. Ion-chromatogrammen (genormaliseerd) van massafragment 122 voor C₈-disulfide (grijs) en C₉-fenolen (blauw) van (boven naar beneden) 1.004, 1.007, 1.019 en 4.009. Van de C₈-disulfiden wordt alleen de diethyldisulfide aangetoond; het kleine piekje in de grijze balk bij SVO 1.004 en 1.007 betreft een andere component.

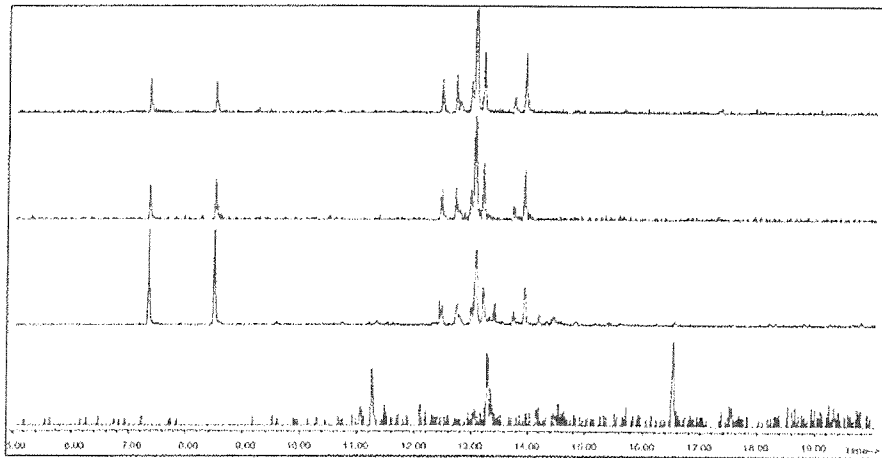


Figuur 3. Ion-chromatogrammen (genormaliseerd) van massafragment 136 voor C₈-disulfiden (grijs) en C₉-fenolen (blauw) van (boven naar beneden) 1.004, 1.007, 1.019 en 4.009

De intensiteiten van de verschillende ion-chromatogrammen zijn een afspiegeling van de concentraties van de betreffende componenten in het monster. Van enkele verbindingen zijn de intensiteiten in de verschillende monsters vastgesteld en met elkaar vergeleken. De verhoudingen van de intensiteiten ten opzichte van de intensiteiten in de monsters van de Probo Koala/Main VII zijn vastgesteld. Omdat het hier gegevens van een kwalitatieve analyse betreft, kunnen deze verhoudingen niet in absolute zin geïnterpreteerd worden als concentratieverhoudingen, maar slechts als indicatief daarvoor. In paragraaf 2.5 wordt nader ingegaan op de kwantitatieve aspecten.

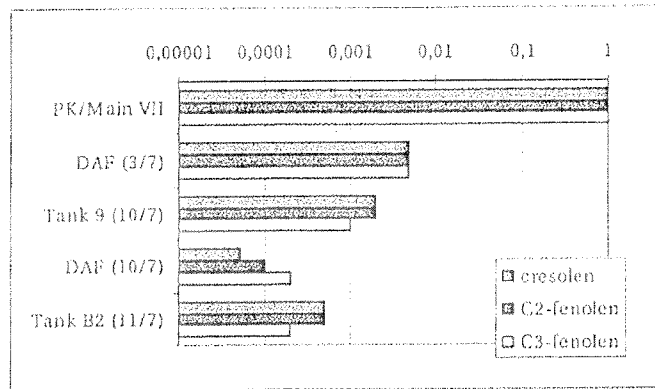


Figuur 4. Ion-chromatogrammen (genormaliseerd) van massafragment 150 voor C₆-disulfiden (grijs) van (boven naar beneden) 1.004, 1.007, 1.019 en 4.009. In het gebied van ongeveer 16 - 19 min. elueren de C₄-fenolen; die zijn in deze chromatogrammen slecht waarneembaar).

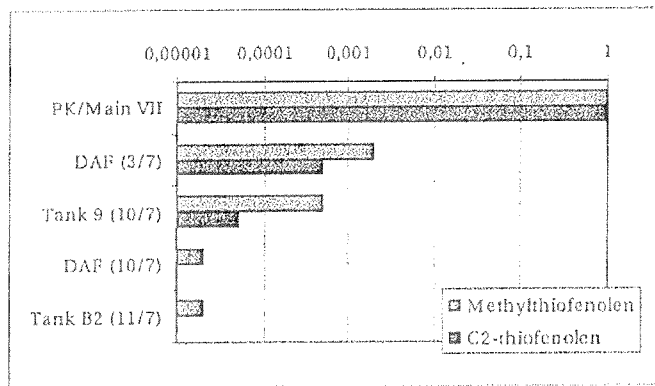


Figuur 5. Ion-chromatogram (genormaliseerd) van massafragment 138 voor C₇-thiophenolen van (boven naar beneden) 1.004, 1.007, 1.019 en 4.009. De twee pieken bij 7,3 en 8,4 minuten zijn de C₂-disulfiden die bij dit massafragment ook waarneembaar zijn.

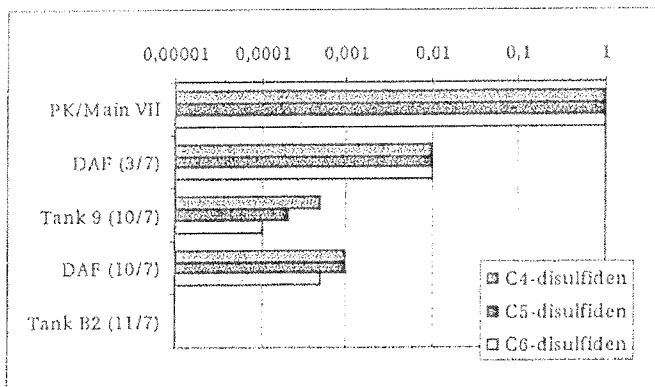
In de figuren 6, 7 en 8 zijn de intensiteitverhoudingen weergegeven voor respectievelijk de fenolen (cresolen, C₂-fenolen en C₃-fenolen), thiophenolen (methylthiophenol en C₂-thiophenolen) en enkele disulfiden (C₄-, C₅-, en C₆-disulfiden) op een logaritmische schaal. Het betreft steeds gemiddelden van de duplo/triplo metingen. Het laagst weergegeven niveau (0,00001 ten opzichte van PK/MAIN VII) is voor de meeste componenten nog te meten. De detectiegrenzen liggen hier echter niet ver onder.



Figuur 6. Verhoudingen van intensiteiten van fenolen in de verschillende monsters ten opzichte van de monsters van de Probo Koala / Main VII.



Figuur 7. Verhoudingen van intensiteiten van thiophenolen in de verschillende monsters ten opzichte van de monsters van de Probo Koala / Main VII.



Figuur 8. Verhoudingen van intensiteiten van disulfiden in de verschillende monsters ten opzichte van de monsters van de Probo Koala / Main VII.

2.2b.2 Anorganisch onderzoek

Elementanalyses zijn uitgevoerd op het monster uit de Main VII [1.007] en monsters van de DAF-inrichting [1.019 en 1.021] met behulp inductief gekoppeld plasma - optische emissie spectrometrie (ICP-OES) en inductief gekoppeld plasma - massaspectrometrie (ICP-MS). De resultaten van deze analyses zijn weergegeven in de tabellen 9 en 10.

In tabel 11 zijn de verhoudingen van de meetresultaten van de monsters van de DAF-inrichting ten opzichte van het monster van de Main VII weergegeven. Het beeld dat hieruit naar voren komt is zeer divers. Sommige elementen hebben in de monsters van de DAF-inrichting een veel lagere concentratie, andere elementen hebben een veel hogere concentratie.

Tabel 9 Semi-kwantitatief onderzoek aan monsters afkomstig van de Main VII en de DAF-inrichting

Element	1.007	1.019	1.021	eenheid	Toelichting
Natrium (Na)	55000	5500	5300	mg/l	A
Kalium (K)	26	690	660	mg/l	A
Calcium (Ca)	14	860	910	mg/l	A

Toelichting A Het monster is ontsloten met koningswater, waarna de ontsluitingsvloeistof met ICP-OES is onderzocht op het genoemde element.

Tabel 10 Semi-kwantitatief onderzoek aan monsters afkomstig van de Main VII en de DAF-inrichting

Element	1.007	1.019	1.021	eenheid	Toelichting
Kobalt (Co)	1,3	0,005	0,005	mg/l	A
Nikkel (Ni)	0,47	0,02	0,021	mg/l	A
Koper (Cu)	1,8	0,003	0,003	mg/l	A
Zink (Zn)	2,7	0,019	0,013	mg/l	A
Rubidium (Rb)	0,016	0,064	0,067	mg/l	A
Strontium (Sr)	0,42	1,6	1,7	mg/l	A
Molybdeen (Mo)	0,082	0,019	0,019	mg/l	A
Cesium (Cs)	0,006	1,1	1,3	mg/l	A
Barium (Ba)	0,51	0,12	0,14	mg/l	A
Kwik (Hg)	0,91	<0,001	<0,001	mg/l	A

Toelichting A Het monster is ontsloten met koningswater, waarna de ontsluitingsvloeistof met ICP-MS is onderzocht op het genoemde element.

Tabel 11 Verhouding van de gemeten element concentraties, monsters DAF-inrichting t.o.v. monster Main VII

Element	1.019 t.o.v. 1.007	1.021 t.o.v. 1.007	Gemiddeld
Natrium (Na)	0,1	0,1	0,1
Kalium (K)	27	25	26
Calcium (Ca)	61	65	63
Kobalt (Co)	0,004	0,004	0,004
Koper (Cu)	0,002	0,002	0,002
Nikkel (Ni)	0,04	0,04	0,04
Zink (Zn)	0,007	0,005	0,006
Rubidium (Rb)	4	4	4
Strontium (Sr)	4	4	4
Molybdeen (Mo)	0,2	0,2	0,2
Cesium (Cs)	183	217	200
Barium (Ba)	0,2	0,3	0,3
Kwik (Hg)	< 0,001	< 0,001	< 0,001

2.2b.3 Conclusies betreffende het vergelijkingsonderzoek van de monsters van de Probo Koala/Main VII en de monsters afkomstig van de installaties van APS

Van *acceptatietank 9* [SVO 2.001 t/m 2.003] zijn slechts monsters beschikbaar die een week na het incident zijn genomen. Er bestaat geen duidelijkheid over wat er in tussentijdse periode is gebeurd¹⁴. Het is derhalve onduidelijk of de monsters een representatief beeld geven van de inhoud van *acceptatietank 9* ten tijde van het incident.

In de *buffertank B2* [SVO 4.009] zijn componenten aangetroffen die voorkomen in de monsters van de Probo Koala/Main VII, echter in zeer veel lagere concentraties. Distulfiden en C₂-thiofenolen zijn niet aangetroffen. Gegeven het proces bij APS (waarbij het water, dat verwerkt is in de DAF-inrichting, wordt verzameld in buffertank B2) is het voor de vraag of er in de installaties van APS materiaal van de Probo Koala/Main VII is verwerkt, meer voor de hand liggend om dat te onderzoeken op de monsters van de DAF-inrichting dan op de monsters van buffertank B2, omdat de laatste de zuiveringsstap van de DAF-inrichting al ondergaan hebben en ook nog zijn verdund met een relatief groot volume gezuiverd afvalwater van andere bronnen.

Om bovenstaande redenen wordt van *acceptatietank 9* en van de buffertank B2 slechts vastgesteld dat er componenten zijn aangetroffen die voorkomen in de monsters van de Probo Koala/Main VII, en dat er op grond van het analytisch onderzoek geen uitspraak gedaan kan worden over de vraag of deze daadwerkelijk van de Probo Koala/Main VII afkomstig zijn.

Voor de beantwoording van vraag 2b kunnen, met betrekking tot de monsters van de *DAF-inrichting* twee hypothesen geformuleerd worden:

¹⁴ Uit informatie verkregen van de verbalisant is wel duidelijk geworden dat op 7 juli de inhoud van de DAF-inrichting overgepompt is naar *acceptatietank 9*.

Hypothese 1:

De aangetroffen componenten (fenolen, thiofenolen en disulfiden) in de monsters van de DAF-inrichting zijn afkomstig van de Probo Koala/Main VII.

Hypothese 2:

De aangetroffen componenten (fenolen, thiofenolen en disulfiden) in de monsters van de DAF-inrichting zijn afkomstig van een andere bron.

Ter ondersteuning van hypothese 1 kunnen de volgende overwegingen worden aangevoerd:

- a. De hoofdcomponenten uit de waterige fase van de monsters van de Probo Koala/Main VII (zie tabel 4) zijn - met uitzondering van zwavelwaterstof en de vluchtige mercaptanen - allen aangetroffen in de monsters van de DAF-inrichting (1.019 en 1.021). De isomerenpatronen waarin deze componenten (fenolen, thiofenolen en disulfiden) in de monsters van de DAF-inrichting zijn aangetroffen, vertonen alle een redelijke tot goede overeenkomst met die in de monsters van de Probo Koala/Main VII.
- b. De concentraties van genoemde componenten zijn in de monsters van de DAF-inrichting aanmerkelijk lager dan in de monsters van de Probo Koala/Main VII. Dit duidt erop dat als er materiaal van de Probo Koala/Main VII in de monsters van de DAF-inrichting aanwezig is, dit is verdund met een andere (waterige) stroom¹⁵. Omdat in de installaties afval verwerkt wordt, is het aannemelijk dat deze andere stroom ook verontreinigd materiaal bevat en er in de monsters van de DAF-inrichting dus ook andere stoffen aangetroffen zullen kunnen worden. Dit kan een verklaring zijn voor het feit dat bij het *anorganisch* onderzoek (zie tabellen 9 t/m 11) geen duidelijk verband is aangetroffen tussen de samenstelling van de monsters van de DAF-inrichting en het monster van de Main VII.
- c. De zuurgraad van de monsters van de DAF-inrichting is bijna neutraal (zie tabel 2), terwijl die van de monsters van de Probo Koala/Main VII sterk alkalisch is. Als er materiaal van de Probo Koala/Main VII in de monsters van de DAF-inrichting aanwezig is, dan moet het alkalische materiaal geneutraliseerd zijn. Dit zal tot gevolg hebben dat componenten die in het alkalische milieu van het Probo Koala/Main VII materiaal in de basische vorm voorkomen (sulfide, mercaptiden, fenolaten, thiofenolaten) gedeeltelijk of vrijwel geheel omgezet worden tot de zure vorm (respectievelijk zwavelwaterstof, mercaptanen, fenolen en thiofenolen). Dit zal twee effecten hebben:
 1. Sulfide en de korteketen mercaptiden worden omgezet tot vluchtige componenten (zwavelwaterstof en mercaptanen) en kunnen in die vorm als gas uit de oplossing ontsnappen. Een proces dat mogelijk versterkt wordt door het werkingsprincipe van de DAF-inrichting.
 2. Omdat de oplosbaarheid in water in de zure vorm veel kleiner is dan in de basische vorm zullen de meer apolaire componenten (zoals bijvoorbeeld de alkylthiofenolen) niet meer volledig oplossen in het water en zich afscheiden in een organische fase. De concentraties van deze stoffen in de geneutraliseerde waterige fase kunnen daardoor aanmerkelijk verminderd zijn.Beide effecten zijn in het laboratorium op het NFI waargenomen als materiaal van de Probo Koala/Main VII geneutraliseerd wordt. Deze effecten kunnen de

¹⁵ Het is denkbaar dat een deel van de verlaging van de concentraties ook het gevolg is van het DAF-proces.

verschillen verklaren tussen de samenstelling van de monsters van de DAF-inrichting en de monsters van de Probo Koala/Main VII: het ontbreken van zwavelwaterstof en vluchtige mercaptanen (zoals genoemd onder a.) en de relatief lagere concentraties methylthiofenolen en C₂-thiofenolen (zie de figuren 6 en 7) in de monsters van de DAF-inrichting.

Over hypothese 2 kan het volgende gezegd worden:

Aangenomen mag worden dat, gegeven het bedrijfsvoeringproces van APS¹⁶ een alternatieve bron van de genoemde componenten in de DAF-inrichting gekomen moet zijn via acceptatietank 9. Van deze tank is slechts een monster beschikbaar van een week na het incident. Daarin zijn inderdaad componenten aangetroffen die ook aanwezig zijn in de monsters van de Probo Koala/Main VII, echter in lagere (en de alkylthiofenolen en de disulfiden in veel lagere-) concentraties. Voor wat betreft de interpretatie van deze gegevens geldt - naast het feit dat het een monster van een week later betreft - dat niet uitgesloten kan worden dat ook deze componenten van de Probo Koala/Main VII afkomstig zijn en dan niet gezien kunnen worden als een andere bron.

Acceptatietank 9 is zeer groot en mogelijk inhomogeen. De inschatting van de waarschijnlijkheid van hypothese 2 moet derhalve gebaseerd zijn op de inschatting dat een toevallige combinatie van verschillende afvalstromen, na (gedeeltelijke) vermenging in acceptatietank 9 een samenstelling oplevert overeenkomstig die is aangetroffen in de monsters van de DAF-inrichting.

Opgemerkt kan nog worden dat analyse van de monsters [4.001 t/m 4.008] nader inzicht zou kunnen bieden over de mogelijkheid van alternatieve bronnen. Echter, ook als deze gegevens beschikbaar zouden zijn blijven er onzekerheden bestaan, omdat:

- onduidelijk is of van alle partijen die in acceptatietank 9 zijn gepompt een monster beschikbaar is;
- niet van alle partijen die in acceptatietank 9 zijn gepompt bekend is hoe groot deze zijn (op basis van aan het NFI beschikbaar gestelde informatie);
- acceptatietank 9 zeer groot is en mogelijk inhomogeen, waardoor het moeilijk is in te schatten wat het effect van een bepaalde partij zou kunnen zijn op de samenstelling van de uitstroom naar de DAF-inrichting op een later tijdstip;
- er in acceptatietank 9 een fasescheiding optreedt tussen een olie- en een waterfase, die een moeilijk voorspelbaar effect zal hebben op de samenstelling van de waterfase.

Er is van analyses van deze monsters afgezien omdat ingeschat werd dat het slechts in beperkte mate zal kunnen bijdragen aan inzichten over de aard van de afvalstoffen die door APS worden verwerkt en de mogelijkheid dat dat kan resulteren in de genoemde samenstelling van stoffen.

¹⁶ Zie in het milieuhygiënisch rapport "Aanleiding" en "De waterzuiveringsinstallatie van APS"

Resumerend kan gesteld worden dat, gegeven de hierboven weergegeven overwegingen, de resultaten van het vergelijkend onderzoek veel waarschijnlijker¹⁷ zijn onder hypothese 1 dan onder hypothese 2.

2.4 Analytisch onderzoek ten behoeve van toetsing aan het Marpol verdrag

In het kader van de toetsing aan het Marpol verdrag is een kwantitatieve analyse uitgevoerd op het gehalte alkylbenzenen:

- C₂-gesubstitueerde benzeen verbindingen (ethylbenzeen en xylenen), afgekort tot C₂-benzenen;
- C₃-gesubstitueerde benzeen verbindingen (propyl-, ethylmethyl- en trimethylbenzeen isomeren), afgekort tot C₃-benzenen;
- C₄-gesubstitueerde benzeen verbindingen (butyl-, methylpropyl-, diethyl-, ethyldimethyl- en tetramethylbenzeen isomeren), afgekort tot C₄-benzenen.

Deze analyse is uitgevoerd met GCMS volgens een in de literatuur beschreven methode¹⁸. Er zijn twee monsters van de stuurboordtank van de Probo Koala [1.002 en 1.003] en twee monsters van de bakboordtank van de Probo Koala [1.005 en 1.006] geanalyseerd. Zie voor de resultaten tabel 12.

Tabel 12 Gehaltes alkylbenzenen in organische fasen van de Probo Koala

Component	1.001	1.003	1.005	1.006	Eenheid
C ₂ -benzenen	1,8	1,9	1,7	1,7	% (m/m)
C ₃ -benzenen	0,9	0,9	0,8	0,8	% (m/m)
C ₄ -benzenen	0,15	0,15	0,10	0,10	% (m/m)

Toelichting De werkelijke gehalten kunnen iets hoger zijn. Dit komt doordat niet van alle mogelijke isomeren van met name de C₃- en C₄-benzenen een zuivere referentiestof beschikbaar was. Overigens is gebleken dat van de isomeren die in de hoogste concentraties voorkwamen wel een zuivere referentiestof beschikbaar was.

¹⁷ Bij de formulering van de conclusie is gebruik gemaakt van de volgende oplopende reeks, waarbij de resultaten van het vergelijkend onderzoek:

- ongeveer even waarschijnlijk
- iets waarschijnlijker
- waarschijnlijker
- veel waarschijnlijker
- zeer veel waarschijnlijker

zijn onder hypothese 1 dan onder hypothese 2.

¹⁸ Identification of Alkylbenzenes and Direct Determination of BTEX and (BTEX + C₃-Benzenes) in Oils by GC/MS, Wang et al., Analytical Chemistry, 1995, 67, 3491.

2.5 Concentratieverhoudingen in Main VII versus de DAF-inrichting

2.5.1 Anorganisch onderzoek

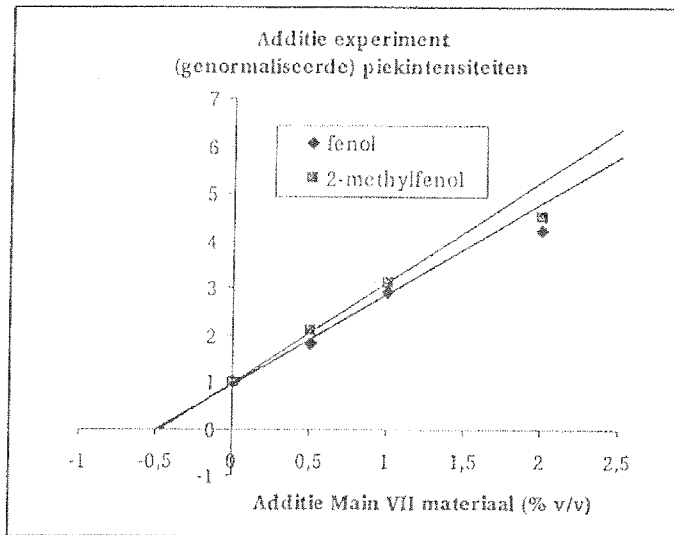
Bij het vergelijkend anorganisch onderzoek (2.2b.2) is reeds vastgesteld dat de concentratieverhoudingen van de gemeten elementen een zeer divers beeld laten zien (zie tabel 11). In 2.2b.3 is als mogelijke reden hiervoor genoemd dat eventueel aanwezig Main VII materiaal verdund zal zijn met andere waterige afvalstromen. Dit kan overigens niet de hele verklaring zijn; sommige elementen komen in de monsters van de DAF-inrichting in veel lagere concentratie voor dan in het Main VII materiaal (bijvoorbeeld kwik).

Omdat er geen duidelijke relatie gelegd kan worden tussen de gemeten element-samenstellingen van het Main VII materiaal en de monsters van de DAF-inrichting, is het ook niet mogelijk om de concentratieverhoudingen van de gemeten elementen te interpreteren in termen van een verdunningsfactor.

2.5.2 Organisch onderzoek

In 2.2b.1 zijn de intensiteitsverhoudingen berekend van verschillende organische componenten uit de ion-chromatogrammen van de verschillende monsters. Omdat het kwalitatieve metingen betreft kunnen die gegevens slechts als indicatie voor de concentratieverhoudingen worden gezien. Om de concentratieverhoudingen juist te bepalen is een additie-experiment uitgevoerd.

Kleine hoeveelheden (0 tot 5% op volumebasis) van een mengmonster van het materiaal uit de Main VII [1.007, 1.009, 1.011 en 1.013] zijn toegevoegd aan (deel)monsters uit de DAF-inrichting [1.019 en 1.021]. Zoals in 2.2b.1 zijn van deze mengsels zure extracten gemaakt, die zijn geanalyseerd met GCMS. Van een aantal componenten is de intensiteit bepaald uit de betreffende ion-chromatogrammen. Door de toevoeging van Main VII materiaal nemen de concentraties van de verschillende componenten toe (ten opzichte van de concentraties die al aanwezig zijn, zonder dat er extra Main VII materiaal toegevoegd is). Er worden vervolgens grafieken opgesteld, waarbij de intensiteit van de signalen uitgezet wordt tegen de hoeveelheid Main VII materiaal die is toegevoegd (zie bijvoorbeeld figuur 9). Door extrapolatie van deze grafieken kan bepaald worden hoeveel Main VII materiaal er nodig is geweest om een intensiteit op te leveren zoals die is waargenomen in de monsters uit de DAF-inrichting zonder toevoeging (in figuur 9 dus ongeveer 0,5%). Voorwaarde daarbij is dat er een duidelijk - bij voorkeur lineair - verband bestaat tussen de gemeten intensiteiten en de hoeveelheid extra Main VII materiaal toegevoegd



Figuur 9. Resultaten van het additie experiment (SVO 1.019) voor fenol en 2-methylfenol. Ingetekend zijn de lijnen die het lineaire verband weergeven voor de meetpunten tot 1%.

Er zijn metingen verricht met toevoegingen van respectievelijk 0 - 0,5 - 1 - 2 en 5% (v/v) Main VII materiaal. Voor de meeste componenten is bij de metingen tot 1% toevoeging een lineair verband gevonden. Bij de metingen met 2 en 5% zijn afwijkingen van het lineaire verband gevonden, waarschijnlijk doordat de toevoeging van het Main VII materiaal de eigenschappen van de monsters beïnvloedt (het zogenoemde matrixeffect) en/of door overbelading van het meetsysteem.

De extrapolaties zijn berekend met de meetpunten tot 1%. De verkregen percentages zijn omgerekend tot de concentratieverhoudingen van de betreffende component in het Main VII materiaal ten opzichte van de concentratie in de monsters van de DAF-inrichting. De resultaten zijn weergegeven in tabel 13.

2.5.3 Discussie

Als er vanuit gegaan wordt dat de betreffende componenten in de monsters van de DAF-inrichting afkomstig zijn van materiaal uit de Main VII, dan zouden de gemeten concentratieverhoudingen geïnterpreteerd kunnen worden als de verdunningsfactor van het Main VII materiaal. Er zijn echter ten minste drie factoren te bedenken waardoor dat tot verkeerde resultaten kan leiden:

1. Als een bepaalde component aanwezig is in de vloeistof waarmee wordt verdund, dan is er minder Main VII materiaal nodig om het concentratieniveau te bereiken dat is gemeten in de monsters van de DAF-inrichting. De gemeten concentratieverhouding is dan een onderschatting van de vermeende verdunningsfactor.
2. Bij het verwerkingsproces in de DAF zullen de concentraties van diverse verbindingen afnemen als gevolg van het zuiveringsproces. De concentraties in de monsters van de DAF-inrichting kunnen daardoor kleiner zijn dan direct na

de eventuele vermenging met het Main VII materiaal. De gemeten concentratieverhouding is dan een overschatting van de vermeende verdunningsfactor.

3. De mercaptanen en thiofenolen kunnen omgezet worden tot disulfiden onder invloed van zuurstof; een proces dat in de DAF-inrichting waarschijnlijk ten dele zal plaatsvinden. Dit heeft tot gevolg dat er in de monsters van de DAF-inrichting relatief hogere concentraties disulfiden kunnen ontstaan en dat de concentraties thiofenolen relatief kleiner kunnen zijn. Dit heeft gevolgen voor de te meten concentratieverhoudingen; deze zal voor de disulfiden een onderschatting- en voor de thiofenolen een overschatting zijn van de vermeende verdunningsfactor.

Alle drie de factoren spelen waarschijnlijk een rol, en wel in verschillende mate voor de verschillende verbindingen. Zoals uit tabel 13 blijkt, worden inderdaad uiteenlopende waarden gevonden. Daarbij valt het volgende op te merken:

- Verbindingen met een beperkte oplosbaarheid in water zullen geheel of ten dele verdwijnen in het zuiveringsproces van de DAF-inrichting. Het is aannemelijk dat dit geldt voor de alkylthiofenolen en voor de disulfiden met langere ketens.
- De disulfiden laten, ten opzichte van de thiofenolen, grotere concentratieverhoudingen zien. Dat is in overeenstemming met het hierboven geschetste proces.
- Het meest consistent zijn de resultaten voor fenol en de alkylfenolen. Deze geven resultaten van dezelfde orde van grootte. Daarbij is er een duidelijke trend waarneembaar: hoe langer de zijketens in de moleculen, hoe groter de gemeten concentratieverhouding. Gezien de relatief grote oplosbaarheid in water zullen deze componenten inderdaad, op grond van hun oplosbaarheid, niet zomaar uit de oplossing kunnen verdwijnen. Het waargenomen beeld dat langere zijketens tot relatief lagere concentraties in de DAF-inrichting leiden is ook consistent met de lagere oplosbaarheid van de alkylfenolen met langere zijketens.

Hoewel er geen zekerheid bestaat over het feit of de hierboven genoemde versturende factoren 1 en 2 ook een rol spelen voor fenol, kan op grond van bovenstaande overwegingen de gemiddelde concentratieverhouding voor fenol gebruikt worden als *meest aannemelijke schatting* van de verdunningsfactor (er vanuit gaande dat de betreffende componenten in de monsters van de DAF-inrichting inderdaad afkomstig zijn van materiaal uit de Main VII).

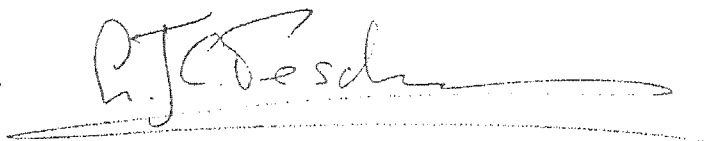
Tabel 13 Concentratieverhouding van verschillende componenten in materiaal van de Main VII t.o.v. de DAF-inrichting

Component	Main VII / 1.019	Main VII / 1.021	Gemiddeld Main VII / DAF
Fenolen			
Fenol	202	177	190
2-Methylfenol	213	212	212
3+4-Methylfenol	223	217	221
2,6-Dimethylfenol	363	289	326
2-Ethylfenol	248	251	248
2,4+2,5-Dimethylfenol	247	255	251
2,3-Dimethylfenol	205	217	211
Isopropylfenol	292	331	312
Disulfiden			
Methylethyldisulfide	85	126	105
Methylisopropylsulfide	37	156	96
Diethylsulfide	404	254	329
Ethyl,1-methylethylsulfide	482	923	702
Ethyl-propylsulfide	482	1025	754
Ethylbutylsulfide	1056	2747	1902
Difenyldisulfide	167	699	433
Thiofenolen			
Thiofenol	189	559	374
2-methylthiofenol	313	2151	1232
3+4-methylthiofenol	354	1204	779

Ondertekening Aldus opgemaakt en getekend op de door mij afgelegde algemene belofte als vast gerechtelijk deskundige.

Plaats Den Haag
Datum 29 januari 2006

Ing. L.J.C. Peschier



Afhandeling stukken van
overtuiging van dit
(deel)onderzoek

De stukken van overtuiging worden tot nader order op het NFI bewaard.

Bijlage 1: Onderzoeksmateriaal

Ontvangen van Technische Recherche Amsterdam-Amstelland
 Via J. van der Kamp
 Datum ontvangst 4 juli 2006

SVO ¹	TR nummer	Omschrijving	Verzegeling
1.001	1-SB-BM	Bodemmonster stuurboord sloptank "Probo Koala" Bruine glazen pot van 1 liter gevuld met circa 600 ml gele vloeistof	24266
1.002	1-SB-CM	Middenmonster stuurboord sloptank "Probo Koala" Bruine glazen pot van 1 liter gevuld met circa 700 ml olieachtige gele vloeistof	24264
1.003	1-SB-TM	Topmonster uit stuurboord sloptank "Probo Koala" Bruine glazen pot van 1 liter gevuld met circa 600 ml olieachtige gele vloeistof	24368
1.004	1-BB-BM	Bodemmonster bakboord sloptank "Probo Koala" Bruine glazen pot van 1 liter gevuld met circa 600 ml olieachtige gele vloeistof en een donker bruine waterige vloeistof	24265
1.005	1-BB-CM	Middenmonster bakboord sloptank "Probo Koala" Bruine glazen pot van 1 liter gevuld met circa 500 ml olieachtige gele vloeistof en een donker bruine waterige vloeistof	24267
1.006	1-BB-TM	Topmonster bakboord sloptank "Probo Koala" Bruine glazen pot van 1 liter gevuld met circa 700 ml olieachtige gele vloeistof	24269
1.007	2-SB1-A	Running sample stuurboordtank 1 Main VII 2x1 liter Kleurloze glazen pot van 1 liter gevuld met circa 900 ml bruine vloeistof	391464
1.008	2-SB1-B	Duplo monster van 2-SB1-A; 2x1 liter	391464
1.009	2-BB1-A	Running sample bakboordtank 1 Main VII 2 x 1 liter Kleurloze glazen pot van 1 liter gevuld met circa 800 ml bruine vloeistof	391464
1.010	2-BB1-B	Duplo monster van 2-BB1-A; 2 x 1 liter	391464
1.011	2-SB3-A	Running sample stuurboordtank 3 Main VII 2x1 liter Kleurloze glazen pot van 1 liter gevuld met circa 900 ml gele olieachtige en bruine, troebele vloeistof.	391433
1.012	2-SB3-B	Duplo monster van 2-SB3-A 2x1 liter	391433
1.013	2-BB3-A	Running sample bakboordtank 3 Main VII 2 x 1 liter Kleurloze glazen pot van 1 liter gevuld met circa 800 ml gele olieachtige	191433
1.014	2-BB3-B	Duplo monster van 2-BB3-A; 2 x 1 liter	391433

1.015	3-SB1	Monster van APS van stuurboordtank 1 Main VII. Kleurloze glazen pot van 1 liter gevuld met circa 500 ml bruine vloeistof	391494
1.016	3-BB1	Monster van APS van bakboordtank 1 Main VII. Kleurloze glazen pot van 1 liter gevuld met circa 800 ml bruine vloeistof	391494
1.017	3-SB3	Monster van APS van stuurboordtank 3 Main VII. Kleurloze glazen pot van 1 liter gevuld met circa 900 ml gele olieachtige en bruine vloeistof	391494
1.018	3-BB3	Monster van APS van bakboordtank 3 Main VII. Kleurloze glazen pot van 1 liter gevuld met circa 900 ml gele olieachtige en bruine troebele vloeistof	391494
1.019	4-1A	Running sample flotatietank DAF-unit, 2x 1 liter. Kleurloze glazen pot van 1 liter gevuld met circa 900 ml grijze troebele vloeistof	391470
1.020	4-1B	Running sample flotatietank DAF-unit duplo monster van 4-1A, 2x 1 liter	391470
1.021	4-2A	Bodemmonster (aftap) DAF-unit, 2x 1 liter. Kleurloze glazen pot van 1 liter gevuld met circa 1 liter grijze vloeistof.	391470
1.022	4-2B	Bodemmonster (aftap) DAF-unit duplo monster van 4-2A, 2x 1-liter	391470

Ontvangen van Technische Recherche Amsterdam-Amstelland
Via J. van der Kamp (in hand)
Datum ontvangst 18 juli 2006

SVO Omschrijving
2.007 Map met aanvullende informatie verkregen van J. van der Kamp, Team
Amsterdam-Amstelland op 18 juli 2006

Ontvangen van Technische Recherche Amsterdam-Amstelland
Via RIVM F. Fortezza
Datum ontvangst 20 juli 2006

SVO	TR nummer	Omschrijving	Verzegeling
2.001	IMD10070601A	APS Tank 9; Bruine glazen pot van 1 liter, gevuld met 1 liter zwart-bruin, naar knoflook ruikende olie-water mengsel	0075618
2.002	IMD10070601B	Duplo monster APS Tank 9; circa 1 liter	0075619
2.003	IMD10070601C	Triplo monster APS Tank 9; circa 1 liter	0075505
2.004	IMD10070602A	APS flotatietank DAF-unit; Bruine glazen pot van 1 liter, gevuld met 950 ml troebele vloeistof	0075617
2.005	IMD10070602B	Duplo monster flotatietank DAF-unit; circa 1 liter	0075616
2.006	IMD10070602C	Triplo monster flotatietank DAF-unit; circa 1 liter	0075620

Ontvangen van Technische Recherche Amsterdam-Amstelland

Via Fax
Datum ontvangst 3 augustus 2006

SVO Omschrijving
2.008 Fax met aanvullende informatie over de vergunning van APS.

Ontvangen van Technische Recherche Amsterdam-Amstelland
Via S.J. Couturier
Datum ontvangst 1 augustus 2006

SVO	TR nummer	Omschrijving	Verzegeling
4.001-	2872388	8 kratten met monsters, hoofdzakelijk van door APS	-
4.008		in de periode 20 juni t/m 13 juli 2006 geaccepteerde partijen afvalstoffen gelost in Tank-9.	
4.009	B2 11/7 08.00u	Monster door APS genomen van buffertank 2 op 11 juli 2006	-

Ontvangen van Technische Recherche Amsterdam-Amstelland
Via J. vd Kamp (fax)
Datum ontvangst 22 september 2006

SVO Omschrijving
3.002 Analysestaat van ATM van monster M200614582

Ontvangen van Technische Recherche Amsterdam-Amstelland
Via S.J. Couturier
Datum ontvangst 25 september 2006

SVO	TR nummer	Omschrijving	Verzegeling
3.001	-	Mengmonster van APS van de 4 monsters van SB en BB tank 1 en 3 Main VII	-

Ontvangen van Technische Recherche Amsterdam-Amstelland
Via J. van der Kamp
Datum ontvangst 27 september 2006

SVO Omschrijving
2.014 Mail met kopie van document van de International Maritime Organisation (IMO) "Provisional categorisation of liquid substances". MEPC.2/Circ.11 17 dec 2005

Ontvangen van Technische Recherche Amsterdam-Amstelland
Via P. Kruithof
Datum ontvangst 1 november 2006

SVO	TR nummer	Omschrijving
2.018	3.16.9.1	Kopieën van documenten en tekeningen van de Dissolved Air Flotation unit ontvangen van Amsterdam Port Services (APS).

Ontvangen van Technische Recherche Amsterdam-Amstelland
Via P. Kruithof per E-mail
Datum ontvangst 7 december 2006

SVO	Omschrijving
	Verslag van P. Kruithof van onderzoek naar wijze van verwerking van afval(water) bij APS d.d. 27 oktober 2006.

Alle monsters ontvangen op 3 juli verspreiden een penetrante lucht. Deze deed denken aan zwavelverbindingen. Daarnaast was de geur van fenol herkenbaar. Oorzaak van de geuroverlast was de verontreiniging aan de buitenkant van de glazen potten. De monsters zijn daarom overgegoten in schone, bruine, glazen potten van 1 liter.

LABORATORY REPORT	
Sample ID	001-00
Description	Monsterno.: 1.001Zaak 2006.07.05.024 28-AUG-2006
Product	Organisch produkt
Seals	MI 01679
Packing	Coloured Glass (< 250 ml)

Test	Method	Unit	Result
P.I.A.N.O.	G.C.M.S.		
N-Paraffins		% m	29.1
Iso-Paraffins		% m	17.2
Olefins		% m	36.2
Naphtenes		% m	10.9
Aromatics		% m	6.2
P.I.A.N.O.	G.C.M.S.		
N-Paraffins		% v	30.7
Iso-Paraffins		% v	17.5
Olefins		% v	36.4
Naphtenes		% v	9.8
Aromatics		% v	5.1

LABORATORY REPORT	
Sample ID	002-00
Description	Monsterno.: 1.004Zaak 2006.07.05.024 28-AUG-2006
Product	Water PH14
Seals	MI 01680
Packing	Coloured Glass (> 250 ml)

Test	Method	Unit	Result
Phenols	UOP 262 mod	% m	<0.01
Thio-Phenols		%m	0.16
Sulphur	X-Ray	% m	6.8
Mercaptan Sulphur	ASTM D3227	% m	3.5
Hydrogen Sulphide	U.O.P.163	% m	0.50

LABORATORY REPORT	
Sample ID	003-00
Description	Monsterno.: 1.006Zaak 2006.07.05.024 28-AUG-2006
Product	Organisch produkt
Seals	MI 01682
Packing	Coloured Glass (< 250 ml)

Test	Method	Unit	Result
Sulphur	X-Ray	% m	1.291

LABORATORY REPORT	
Sample ID	004-00
Description	Monsterno.: 1.023Zaak 2006.07.05.024 28-AUG-2006
Product	Organisch produkt
Seals	MI 01681
Packing	Coloured Glass (< 250 ml)

Test	Method	Unit	Result
EOX	Microcoul	mg/kg	2

ANALYTICAL SERVICES

Nederlands Forentisch Instituut
Postbus 24044
2490AA Den Haag
The Netherlands



Saybolt

A CORE LABORATORIES COMPANY

FAST TO THE POINT.

Attention: Mr. I. Ekkelenkamp

Page 1 of 2

Analysis report

Issuer warrants that it has exercised due diligence and care with respect to the information and professional judgements embodied in this report. This report reflects only the findings at the time and place of the inspection and testing.

Issuer expressly disclaims any further indemnity of any kind. This report is not a guarantee or policy of insurance with respect to the goods or the contractual performance of any party. Any person relying upon this report should be aware that issuer's activities are carried out under their general terms and conditions.

Report nr. : 120 75945/06
Date : December 29, 2006

RvA accreditation L292 is not applicable for tests not preceded with a 'Q'

Precision parameters apply in the evaluation of the test results specified above. Please also refer to ASTM D 3244 (except for analysis of RFG), IP 367 and appendix E of IP standard methods for analysis & testing with respect to the utilization of test data to determine conformance with specifications.

SAYBOLT NEDERLAND B.V.
P.O. Box 151, 3000 AD Rotterdam, The Netherlands
Tel. +31 (0)10 460 99 11, Fax +31 (0)10 435 36 00, Telex 216 42
Website: www.saybolt.com, E-mail: as.saynl@corelab.com
All our activities are carried out under the terms lodged at the arrondissementsrechtbank (County Court) in Rotterdam. Trade Register Rotterdam No. 24298922



ANALYTICAL SERVICES

Nederlands Forentisch Instituut
Postbus 24044
2490AA Den Haag
The Netherlands



Saybolt

A CORE LABORATORIES COMPANY

FAST TO THE POINT.

Attention: Mr. I. Ekkelenkamp

Page 2 of 2

Analysis report

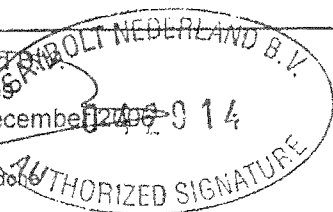
Report nr. : 120 75945/06
Sample submitted as: Oil
Received : 27-Sep-2006
Marked : See below
Reference : NFI-mi 06-537
Place of sampling : Not indicated
Date of sampling : Not indicated

GCMS screening		GC-MS	
2006.07.05.024 -1.007		See atm. 1	
2006.07.05.024-1.024		See atm. 2	
Phenol		UOP 262	
2006.07.05.024 -1.007		c.n.b.d.	
2006.07.05.024-1.024		c.n.b.d.	
Sum of phenols and thiophenols		UOP 262	wt%
2006.07.05.024 -1.007			4.8
2006.07.05.024-1.024			5.6
Thiophenol		UOP 262	
2006.07.05.024 -1.007		c.n.b.d.	
2006.07.05.024-1.024		c.n.b.d.	

Saybolt Nederland B.V.
Analytical Services
Rotterdam, 29 December 2006

R.A. van Rijswijk

c.n.b.d. = can not be done



End of analysis report

RvA accreditation L292 is not applicable for tests not preceded with a 'Q'

Precision parameters apply in the evaluation of the test results specified above. Please also refer to ASTM D 3244 (except for analysis of RFG), IP 367 and appendix E of IP standard methods for analysis & testing with respect to the utilization of test data to determine conformance with specifications.

SAYBOLT NEDERLAND B.V.

P.O. Box 151, 3000 AD Rotterdam, The Netherlands
Tel. +31 (0)10 460 99 11, Fax +31 (0)10 435 36 00, Telex 216 42
Website: www.saybolt.com, E-mail: as.saynl@corelab.com

All our activities are carried out under the terms lodged at the arrondissementsrechtbank (County Court) in Rotterdam. Trade Register Rotterdam No. 24228922



Ned. Forensisch Inst./Min. van Justitie
T.a.v. Mevrouw I. Ekkelenkamp
Postbus 24044
2490 AA DEN HAAG

Uw kenmerk : 2006.07.05.024
Ons kenmerk : Project 189852
Validatieref. : 189852_certificaat_v1
Bijlage(n) : 3 tabel(len) + 1 bijlage(n) + factuur

Amsterdam, 19 september 2006

Hierbij zend ik u de resultaten van het laboratoriumonderzoek dat op uw verzoek is uitgevoerd in de door u aangeboden monsters.

De resultaten hebben uitsluitend betrekking op de monsters, zoals die door u voor analyse beschikbaar werden gesteld.

Ik wijs u erop dat het rapport alleen in zijn geheel mag worden gereproduceerd.

Het onderzoek is uitgevoerd volgens de methoden zoals ze zijn vastgelegd in het geldende accreditatie-certificaat L086 en/of in de bundel "Analysevoorschriften Omegam Laboratoria". Deze voorschriften zijn, voor zover mogelijk, ontleend aan NEN- EN- en/of ISO-voorschriften.

Ik vertrouw erop uw opdracht naar tevredenheid en conform de afspraak te hebben uitgevoerd. Heeft u naar aanleiding van deze rapportage nog vragen, dan verzoek ik u contact op te nemen met onze klantenservice.

Hoogachtend,
namens Omegam Laboratoria,



drs. R.R. Otten
Hoofd Commerciële Zaken

Op dit certificaat zijn onze algemene voorwaarden van toepassing.
Dit analyse-certificaat mag niet anders dan in zijn geheel worden gereproduceerd.

postbus 94685
1090 GR Amsterdam

T 020 5976 680
F 020 5976 689

ABN-AMRO bank 462704564
BTW nr. NL8139.67.132.B01

HJE Wenckebachweg 120
1096 AR Amsterdam

klantenservice@omegam.nl
www.omegam.nl

Kvk 34215654

ANALYSECERTIFICAAT

Project code : 189852
 Project omschrijving : 2006.07.05.024
 Opdrachtgever : Ned. Forensisch Inst./Min. van Justitie

Monsterreferenties

3662796 = 1.004
 3662797 = 1.011
 3662798 = 1.019

Opgegeven bemon.datum	:	Onbekend	Onbekend	Onbekend
Ontvangstdatum opdracht	:	05/09/2006	05/09/2006	05/09/2006
Monstercode	:	3662796	3662797	3662798
Matrix	:	Afvalwater	Afvalwater	Afvalwater

Organische parameters - overig

Q chem. zuurstof verbruik (CZV)	mg/l	722000	723500	3500
---------------------------------	------	--------	--------	------



ANALYSECERTIFICAAT

Project code : 189852
 Project omschrijving : 2006.07.05.024
 Opdrachtgever : Ned. Forensisch Inst./Min. van Justitie

Monsterreferenties
 3662799 = 2.001
 3662800 = 2.004

Opgegeven bemon.datum	:	Onbekend	Onbekend
Ontvangstdatum opdracht	:	05/09/2006	05/09/2006
Monstercode	:	3662799	3662800
Matrix	:	Afvalwater	Afvalwater

Organische parameters - overig			
Q chem. zuurstof verbruik (CZV)	mg/l	3150	193

ANALYSECERTIFICAAT

Project code : 189852
Project omschrijving : 2006.07.05.024
Opdrachtgever : Ned. Forensisch Inst./Min. van Justitie

Opmerkingen m.b.t. analyses

Uw referentie : 1.004
Monstercode : 3662796

Opmerking bij het monster: - het monster is verzegeld aangeleverd

Uw referentie : 1.011
Monstercode : 3662797

Opmerking bij het monster: - het monster is verzegeld aangeleverd

Uw referentie : 1.019
Monstercode : 3662798

Opmerking bij het monster: - het monster is verzegeld aangeleverd

Uw referentie : 2.001
Monstercode : 3662799

Opmerking bij het monster: - het monster is verzegeld aangeleverd

Uw referentie : 2.004
Monstercode : 3662800

Opmerking bij het monster: - het monster is verzegeld aangeleverd

**ANALYSECERTIFICAAT**

Project code : 189852
Project omschrijving : 2006.07.05.024
Opdrachtgever : Ned. Forensisch Inst./Min. van Justitie

Houdbaarheid- & conserveringsopmerkingen

De onderstaande constatering(en) betekenen een afwijking van het SIKB-protocol 3001 (Conserveringsmethoden en conserveringstermijn van milieumonsters). Deze afwijking van de richtlijnen van het SIKB protocol 3001 heeft mogelijk de betrouwbaarheid van de resultaten van de onderstaande analyses beïnvloed.
Het voorblad en deze bijlage(n) bij de tabel(jen) vormen een integraal onderdeel van dit analyse-certificaat.

Uw referentie : 1.004
Monstercode : 3662796

Opmerking bij het monster: - Bij de opdrachtverlening is de datum van bemonstering niet opgegeven. Bij het beoordelen of mogelijk de maximale houdbaarheid van het monster is overschreden is uitgegaan van een geschatte monstername datum die ligt 1 dag voor de registratiedatum van het monster.

Uw referentie : 1.011
Monstercode : 3662797

Opmerking bij het monster: - Bij de opdrachtverlening is de datum van bemonstering niet opgegeven. Bij het beoordelen of mogelijk de maximale houdbaarheid van het monster is overschreden is uitgegaan van een geschatte monstername datum die ligt 1 dag voor de registratiedatum van het monster.

Uw referentie : 1.019
Monstercode : 3662798

Opmerking bij het monster: - Bij de opdrachtverlening is de datum van bemonstering niet opgegeven. Bij het beoordelen of mogelijk de maximale houdbaarheid van het monster is overschreden is uitgegaan van een geschatte monstername datum die ligt 1 dag voor de registratiedatum van het monster.

Uw referentie : 2.001
Monstercode : 3662799

Opmerking bij het monster: - Bij de opdrachtverlening is de datum van bemonstering niet opgegeven. Bij het beoordelen of mogelijk de maximale houdbaarheid van het monster is overschreden is uitgegaan van een geschatte monstername datum die ligt 1 dag voor de registratiedatum van het monster.

Uw referentie : 2.004
Monstercode : 3662800

Opmerking bij het monster: - Bij de opdrachtverlening is de datum van bemonstering niet opgegeven. Bij het beoordelen of mogelijk de maximale houdbaarheid van het monster is overschreden is uitgegaan van een geschatte monstername datum die ligt 1 dag voor de registratiedatum van het monster.

Office/Laboratory
Leerlooierstraat 135
3194 AB Hoogvliet Rt
Tel. 010-490 27 02Postal address
P.O.Box 575
3190 AM Hoogvliet Rt
Fax 010-472 32 25
Telex 62090Nederlands Forensisch Instituut
Laan van Ypenburg 6
2497 GB DEN HAAG

Laboratory Report No. 06-009100-0-RDAM(2)			
Your Reference	NFI-mi 06-528 Mw. I. Ekkelenkamp		
Description	Organisch produkt Zaak 2006.07.05.024		
Our Reference	I		
Received on	29-AUG-2006	Reported on	15-SEP-2006

Lab Reference	Sample Description
001-00	Monsterno.: 1.001 Zaak 2006.07.05.024 28-AUG-2006
002-00	Monsterno.: 1.004 Zaak 2006.07.05.024 28-AUG-2006
003-00	Monsterno.: 1.006 Zaak 2006.07.05.024 28-AUG-2006
004-00	Monsterno.: 1.023 Zaak 2006.07.05.024 28-AUG-2006

Authorised on : 15-SEP-2006

Authorised by : A.D. Romein