



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



Milieurisico's van specifieke stoffen *in bunkerolie* in zeeschepen: Onderzoek van de literatuur en de REACH-dossiers



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

Milieurisico's van specifieke stoffen in bunkerolie in zeeschepen:

Onderzoek van de literatuur en de REACH-dossiers

RIVM Rapport 2016-0067

Colofon

© RIVM 2016

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave.

M.H. Broekman (auteur), RIVM
J. Bakker (auteur), RIVM

Contact:
Marcel Broekman
Centrum Veiligheid
marcel.broekman@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van Inspectie Leefomgeving en Transport, in het kader van Programma Ondersteuning ILT – Milieu & Veiligheid – M/300003.

Dit is een uitgave van:
**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**
Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
Nederland
www.rivm.nl

Publiekssamenvatting

Milieurisico's van specifieke stoffen in bunkerolie in zeeschepen

Het is bekend dat de zeescheepvaart een substantiële bijdrage levert aan luchtvervuiling vanwege de uitstoot van zwaveldioxide, stikstofoxiden, fijnstof en zware metalen als nikkel. Minder bekend is dat de zeeschepen ook schadelijke stoffen uitstoten zoals ultra fijn stof en koolstof ('black carbon'). De forse uitstoot van milieugevaarlijke stoffen wordt voornamelijk veroorzaakt doordat zeeschepen veelal varen op zware stookolie.

Stookolie (bunkerolie) is een brandstof die bestaat uit het restproduct van de raffinage van aardolie, gemengd met stoffen uit het raffinageproces of de chemische industrie. De bijgemengde stoffen zijn op hun beurt vaak bijproducten of restanten uit deze industrieën. In hoeverre de uitstoot van deze bijgemengde stoffen een extra risico vormt voor het milieu is niet bekend. Doordat de samenstelling van de scheepsbrandstof per zeeschip verschilt, is het niet te achterhalen wat de aard en omvang is van de uitstoot van de rookgassen.

Dit blijkt uit een studie van het RIVM die in opdracht van de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) is uitgevoerd. In eerdere RIVM-studies is kennis opgebouwd over de samenstelling van zware stookolie en is een lijst met stoffen opgesteld die niet in stookolie zouden mogen worden bijgemengd.

In de huidige RIVM-studie is onderzocht of deze stoffen zijn geregistreerd bij REACH, de Europese wetgeving voor chemische stoffen. Van een enkele blijkt dat het geval te zijn maar ontbreekt een (verplichte) risicobeoordeling voor effecten op het milieu. In de wetenschappelijke literatuur is weinig tot niets over de milieueffecten van deze bijgemengde stoffen bekend.

Door de enorme variëteit in de samenstelling van bunkerolie is het moeilijk om de milieueffecten van zowel bunkerolie als die van bijgemengde stoffen in de scheepsbrandstof per zeeschip te meten. Bovendien ontbreekt een gestandaardiseerde methode om de chemische samenstelling van milieuschadelijke stoffen in de stookolie en de emissie van schadelijke stoffen in de rookgassen te meten.

Kernwoorden: stookolie, bunkerolie, zeescheepvaart, luchtmissie, REACH

Synopsis

Environmental risks of specific substances in bunker oil on ocean-going vessels

It is known that the ocean shipping contributes substantially to air pollution due to emissions of sulfur dioxide, nitrogen oxides, particulate matter and heavy metals such as nickel. Less well known is that sea vessels also emit pollutants such as ultrafine particles and black carbon. The substantial emission of environmentally harmful substances is mainly caused by sea-going vessels usually sail on heavy fuel oil. Heavy fuel oil (bunker oil) is a fuel composed of the product of petroleum refining, mixed with substances from the refining process or the chemical industry. The blended materials are, in turn, often by-products or remnants from these industries. To what extent the emission of these blend materials is an additional risk to the environment is unknown. Because the composition of the marine fuel by ship is different, it is not possible to ascertain the nature and extent of the emissions from the flue gases.

Those are the central findings from a study of the RIVM, which was commissioned by the Human Environment and Transport Inspectorate (ILT). In previous studies the RIVM is constructed knowledge about the composition of heavy fuel oil and a list of substances drawn up should not be blended into fuel oil.

In the current study the RIVM examined whether these substances are registered with REACH, the European legislation for registration chemicals. From a few substances it is shown that it is to be the case but there is no (mandatory) risk assessment of effects on the environment. The scientific literature lacks studies about the environmental impact of these blend materials in marine fuel. The varying composition of the fuel that is created makes it difficult to measure the environmental impact of blended substances into the marine fuel by ship. In addition, a standardized method fails to measure the chemical composition of environmentally harmful substances in the fuel and the emission of pollutants in the flue gases.

Keywords: fuel oil, bunker oil, maritime, air emission, REACH

Inhoud

Samenvatting — 9

Begrippen, definities en afkortingen — 11

1 Inleiding — 13

1.1 Doel — 13

1.2 Leeswijzer — 14

2 Werkwijze — 15

3 Productie, levering en gebruik van bunkerolie, kentallen — 17

3.1 Productie — 17

3.2 Samenstelling — 17

3.3 Schadelijke effecten van aanwezige stoffen — 21

3.4 Conclusies — 23

4 Publicaties over beproefde blendcomponenten — 25

4.1 Conclusies — 27

5 REACH-registratie — 29

5.1 Inleiding — 29

5.2 Resultaten — 30

5.3 Conclusies — 33

6 Luchtemissies van zeeschepen — 37

6.1 Typisch emitterende stoffen en hun gevaarseigenschappen — 37

6.2 Wetenschappelijke publicaties van gemeten luchtemissies — 44

6.3 Wetenschappelijke publicaties van berekende luchtemissies — 49

6.4 Conclusies — 58

7 Milieurisico's luchtemissie zeescheepvaart — 61

Literatuurlijst — 65

Bijlagen — 75

Bijlage A: additieven — 77

Bijlage B: Raffinageprocessen — 80

Bijlage C: Andere toepassingen van producten uit olieraffinage — 82

Bijlage D: toelichting – Dossier fijnstof – in Nederland — 83

Bijlage E: NEC-stoffen — 85

Bijlage F: Registratie emissies in Nederland — 87

Bijlage G: Gereguleerde stoffen luchtkwaliteit — 88

Bijlage H: Afgeleide emissiefactoren — 89

Bijlage I: Registratiedossiers van de zwarte stoffenlijst — 92

Samenvatting

Op verzoek van de Inspectie Leefomgeving en Transport heeft het RIVM het milieurisico onderzocht van het gebruik van (zware) stookolie door de zeescheepvaart tijdens de vaart of stilliggend in ankergebieden en zeehavens. Het risico van een additionele luchtverontreiniging door een bunkerolie, dat geproduceerd is met blends of additieven van de zwarte stoffenlijst, stond bij het onderzoek centraal. Het RIVM concludeert, dat op grond van literatuuronderzoek geen publicaties zijn gevonden die voldoende bewijs kunnen leveren om het verband van een additionele luchtverontreiniging door de luchtemissie van schadelijke stoffen aan te tonen. Hiermee is tegelijkertijd niet vast te stellen dat een additionele luchtverontreiniging niet plaatsvindt. Er is nog veel onduidelijk.

De publicaties van de afgelopen 15 jaren tonen aan dat de bijdrage van de luchtemissie van schadelijke stoffen door de zeeschepen aanzienlijk is. Voor de Nederlandse situatie zijn de luchtemissies vergeleken met andere bronnen substantieel voor zwaveldioxide, stikstofdioxide, kooldioxide, koolmonoxide, arseen, nikkel, chroom, zink, koper, kwik, lood, cadmium, seleen, PAK en (zeer) fijn stof. De relatieve bijdragen variëren tussen 2 en 50 massaprocenten ten opzichte van het totaal en voor enkele van de genoemde zware metalen en PAK ten opzichte van het totaal van het wegverkeer in Nederland.

Het literatuur onderzoek heeft tevens inzichten gegeven van meetcampagnes waarin is aangetoond dat niet-gereguleerde schadelijke stoffen zoals black-carbon, nitro- en oxy-PAK, carbonyls, PM_{0,5} en PM_{0,01} worden geëmitteerd en een risico kunnen vormen.

In het RIVM onderzoek is ook gekeken naar de REACH registratie dossiers van brandstoffen en stoffen die als additieven/blends dienen in brandstoffen. Hiervoor is opnieuw de zwarte stoffenlijst als input gebruikt. Het RIVM concludeert dat sommige stoffen niet in of als brandstoffen mogen worden toegepast. Om deze conclusies te trekken moet goed naar de omschrijving van het gebruik worden gekeken. Vaak is deze beschrijving te generiek om een duidelijke conclusie specifiek voor bunkerolie te trekken.

Informatie over de vraag of bijmenging van bepaalde stoffen een verhoogd milieurisico met zich mee zou brengen doordat dit gevolgen heeft voor het verbrandingsproces en de uitstoot, wordt niet uit de REACH-dossiers verkregen. Dit komt vooral doordat de verbrandingsproducten die ontstaan tijdens het gebruik, ondanks dat dit wel zou moeten, niet worden meegenomen in de beoordeling van stoffen. Verder is het zo dat voor geregistreerde stoffen die als intrinsiek veilig worden beschouwd (niet geclassificeerd) er geen chemische veiligheidsbeoordeling hoeft te worden uitgevoerd waardoor er, als dat al zou worden gedaan, geen risicobeoordeling kan of hoeft te worden uitgevoerd met in achtneming van de gevormde verbrandingsproducten.

Begrippen, definities en afkortingen

Organisaties

ILT	Inspectie Leefomgeving en Transport
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
TNO	Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
CBS	Centraal Bureau voor de Statistiek
PBL	Planbureau voor de Leefomgeving
RWS	Rijkswaterstaat

Stoffen

BC	black carbon ofwel elementair koolstof
OC	organic carbon ofwel fractie organische stoffen
HC	hydrocarbon ofwel koolwaterstoffen
NMVOS	niet methaan vluchtige organische stoffen
DGM	Diethyleen glycol dimethylester
HDPE	high density poly ethene
PM	particulate matter
(H)CFK	(chloor)fluorkoolwaterstoffen
EOX	extraheerbare organohalogeenvverbindingen
O ₃	ozon
TSP	Total Suspended Particulate
CO ₂	koolstofdioxide
CO	koolmonoxide
NO ₂	stikstofdioxide
NO _x	stikstofoxiden
SO ₄ ⁻²	sulfaat
SO ₃ ⁻¹	sulfiet
NO ₃ ⁻²	nitraat
NO ₂ ⁻¹	nitriet

Overige

SECA	Sulfur Emission Control Area
HSDB	Hazardous Substances Data Bank
BIG	Brandweer Informatiecentrum Gevaarlijke stoffen
Kton	kiloton (1000 ton)
Mton	megaton (1.000.000 ton)
NEC	Netherlands Emission Ceilings
IPCC	Intergovernmental Panel of Climate Change
NCP	Nederlands Continentaal Plat
LIDAR	Light Detection And Ranging
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
UV	Ultra Violet
PBT	Persistent, Bioaccumulerend en Toxisch
AIS	Automatic Identification System
E-PRTR	European Pollutant Release Transfer Registration

1 Inleiding

Historie/achtergrond

De Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) heeft bij inspecties van de kwaliteit van stookolie voor de zeescheepvaart (bunkerolie) regelmatig te maken met de vraag of afvalstoffen zijn bijgemengd. In opdracht van het ministerie van Infrastructuur en Milieu heeft een technische commissie in de periode 2012 en 2013 een document opgesteld, waarin een lijst met stoffen is opgenomen die een indicatie kunnen zijn dat afvalstoffen in de stookolie zijn bijgemengd. Het document wordt door de ILT de zwarte stoffenlijst genoemd.

Schadelijkheid voor mens en milieu

In de discussie ontbreekt bij de ILT de informatie over de additionele schade voor de mens en het milieu die het gevolg kan zijn van het gebruik van stookolie met afvalstoffen. De schade kan ontstaan door verbranding van stookolie in een scheepsmotor voor de aandrijving tijdens de vaart of voor de stroomvoorziening van een zeeschip die stil ligt in een ankergebied of aan de wal.

De negatieve effecten van vermeende afvalstoffen kunnen een rol spelen bij de kwalificatie van die stoffen als afvalstof. De ILT kan dus, indien zij het vermoeden heeft dat er sprake is van afval, worden geconfronteerd met de vraag naar de (mate van) schadelijkheid van die stof. Om die discussie te voeren is informatie nodig over de milieueffecten van afvalstromen die (als brandstof) zouden kunnen worden afgevoerd naar de bunkermarkt. Wat zijn de blootstellingsscenario's indien deze stoffen in scheepsmotoren (op relatief lage temperatuur) worden verbrand? Om een selectie te maken van de meest risicovolle stoffen wordt uitgegaan van de hierboven genoemde zwarte stoffenlijst.

Het aantreffen van één of meerdere stoffen uit de zwarte stoffenlijst geldt niet als bewijs dat er onrechtmatige bijmenging is geweest met een afvalstof. De aanwezigheid van een zwarte lijst stof is ook geen wettelijke overtreding, omdat de lijst geen (wettelijke) status heeft. Als het tot een rechtszaak komt ligt de verdere bewijslast bij de ILT, die kan worden gevraagd aan te tonen dat er nadelige effecten van de aangetroffen stoffen op het milieu te verwachten zijn. Daarom heeft de ILT het RIVM gevraagd om met een bureaustudie de milieurisico's in kaart te brengen.

1.1 Doel

De ILT wil het (additionele) milieurisico weten van het gebruik door de zeescheepvaart van bunkerolie waarin één of meerdere afvalstoffen van de zwarte stoffenlijst zijn bijgemengd.

Tevens wil de ILT op basis van de REACH-registratiedossiers nagaan of de stoffen van deze lijst als brandstof of als additief in de brandstof zijn geregistreerd. Van de stoffen die geregistreerd zijn wil de ILT weten of er een milieurisico is beoordeeld in de veiligheidsbeoordelingsrapporten.

1.2 Leeswijzer

In hoofdstuk 2 licht dit rapport de gekozen werkwijze toe voor het verzamelen en interpreteren van de informatie door onderzoek van i) de relevante wetenschappelijke publicaties en ii) de REACH-registratiedossiers van stoffen geselecteerd uit de zwarte stoffenlijst. Hoofdstuk 3 bevat een beschrijving van de productie, levering en gebruik van bunkerolie door de zeescheepvaart, waarbij tevens een inzicht van de chemische samenstelling is toegelicht. De chemische samenstelling is volgens dit hoofdstuk onder andere afhankelijk van de productie bij een volgens de regelgeving bedoelde methode en die waarbij men afwijkt, zoals het blenden met stoffen van de zwarte stoffenlijst.

Voor een overzicht van de effecten van blends in brandstoffen op de luchtemissie van schadelijke stoffen zijn in hoofdstuk 4 voorbeelden gegeven van technische onderzoeken waarin het verband is beproefd. In hoofdstuk 5 geeft het rapport een toelichting van de informatie uit de REACH-registratiedossiers van de stoffen geselecteerd uit de zwarte stoffenlijst. Hierin is inzicht gegeven of de stoffen als brandstof of als additief in de brandstof geregistreerd staan. Indien dat het geval is, is aanvullend gekeken of er een milieurisicobeoordeling is gemaakt. Hoofdstuk 6 gaat uitgebreid in op de uitkomsten van gemeten en berekende luchtemissies van zeeschepen gepubliceerd in diverse wetenschappelijke studies. In dit hoofdstuk wordt een beeld gegeven van de bijdrage van de luchtemissie van de zeescheepvaart in de Nederlandse situatie. Hierin is tevens gezocht naar de effecten op de luchtemissie door het gebruik van bunkerolie die geblend is met één of meerdere stoffen van de zwarte stoffenlijst op de luchtemissie. Het rapport rondt af met een hoofdstuk over het milieurisico van het gebruik door de zeescheepvaart van (zwarte) stookolie geblend met stoffen uit de zwarte stoffenlijst en de REACH-registraties van deze stoffen.

2 Werkwijze

De studie naar het milieurisico van het gebruik van bunkerolie voor de zeescheepvaart is langs twee routes aangevlogen, te weten een onderzoek van de wetenschappelijke publicaties en rapporten over dit onderwerp en een onderzoek van de REACH-registratiedossiers.

Literatuuronderzoek

Het RIVM heeft beschikbare literatuur in wetenschappelijke bronnen van de afgelopen vijftien jaren onderzocht.

Het milieurisico gaat specifiek over de route van blootstelling door de vorming, verspreiding en depositie van schadelijke stoffen in de rookgassen van de zeeschepen. Hiervoor heeft het RIVM kennis vergaard van fysische en chemische processen tijdens het gebruik (verbranding) van stookolie door de zeeschepen tijdens de vaart of liggend in een ankergebied of aan de wal van de haven.

In de studie is gezocht naar technische onderzoeken over de stoffen uit de zwarte stoffenlijst die zijn bijgemengd in scheepsbrandstoffen en het effect op de aard en omvang van de luchtemissie van schadelijke stoffen.

Van een additionele luchtverontreiniging is sprake als deze aantoonbaar ontstaat door de ongewenste bijmenging van stoffen uit de zwarte stoffenlijst.

Voor de studie van wetenschappelijke publicaties zijn de volgende bronnen en trefwoorden gebruikt:

- Bibliografische bestanden in Scopus, Google scholar
- Stoffendatabanken; HDSDB, BIG en chemiekaarten,
- RIVM Bibliotheek met RIVM-rapporten
- Internet met relevante websites (PBL, Emissieregistratie, RIVM, Infomil, RWS, CONCAWE, EU-wetten).

De volgende zoektermen zijn in wisselende combinaties over de periode vanaf 2000 tot heden gebruikt in bovengenoemde bronnen:

- namen van alle stoffen uit de zwarte stoffenlijst
- sea going
- ships
- marine
- bunker
- fuel
- heavy fuel oil (HFO)
- emission,
- air,
- pollution.

Dit leverde voldoende publicaties waarin ook weer verwijzingen naar literatuur stonden en die zijn gelezen.

REACH-registratie

Voor de stoffen of stofstromen die op de zwarte stoffenlijst staan is gekeken of de stof wel of niet als brandstof is geregistreerd, naar de beschrijving van de toepassing van de stof als brandstof (blootstellingscenario) en de in de beoordeling gegeven concentratie van

de stof in het product brandstof. Verder is gekeken naar informatie die een indicatie kan geven van de mogelijke gezondheids- en milieueffecten bij toepassing in of als brandstof zoals aanvullende beheersmaatregelen vanwege mogelijke risico's bij standaard gebruikscondities.

3 Productie, levering en gebruik van bunkerolie, kentallen

3.1 Productie

Bunkerolie in de zeescheepvaart is in drie categorieën te onderscheiden, te weten (zware) stookolie, mariene dieselolie en mariene gasolie. De Engelse naamgeving luidt in dezelfde volgorde Heavy Fuel Oil (HFO), Marine Diesel Oil (MDO) en Marine Gas Oil (MGO).

De productie van deze brandstoffen komt in essentie tot stand door aardolie in olieraffinaderijen te destilleren in diverse fracties met verschillende kooktrajecten en brand- en vlampunten. Ook de chemische samenstelling van koolwaterstoffen zijn in de afzonderlijke destillaten verschillend. Na destillatie resteert een residuale olie die vervolgens met een geschikt destillaat uit de olieraffinage of een (rest- of bij)product uit de chemie tot een stookolie wordt bereid.

Hierin kan men HFO als hoogzwavelige brandstof en MGO als laagzwavelige brandstoffen aanmerken. Zowel HFO als MDO zijn brandstoffen die gemaakt worden door het mengen ofwel blenden van residuale olie met destillaten. MGO is uitsluitend gemaakt van destillaten. In een studie van CE Delft is in onderstaande tabel de levering van bunkerolie in Nederland in 2009 is weergegeven.

Tabel 1: Totaaloverzicht bunkerolie in Nederland in de zeevaart en binnenvaart, 2009 (84)

type bunkerolie	gebunkerde olie (in mln. ton)	toepassingsgebied
stookolie hoogzwavelig	13,20	zeevaart
stookolie laagzwavelig	0,04	zeevaart
gas- en dieselolie, totaal	1,20	binnen- en zeevaart
andere olieproducten	0,08	binnen- en zeevaart
totaal bunkerolie	14,52	

3.2 Samenstelling

Bunkerolie bevat 'van nature' schadelijke stoffen. Van nature wil zeggen dat de stoffen in ruwe aardolie voorkomen en niet op een andere wijze zijn geïntroduceerd. Hieronder is een niet-uitputtende lijst van stoffen gegeven die men in bunkerolie kan verwachten en 'van nature' uit aardolie afkomstig is (82, 84, 85, 86, 87).

- Paraffinen: rechteketenige (n-alkanen) of vertakte verzadigde koolwaterstoffen (alkanen)
- Olefinen: rechteketenige of vertakte onverzadigde koolwaterstoffen
- Di-olefinen, bijvoorbeeld DCPD, DihydroDCPD, indeen, methyl-indeen
- Naftenen: cyclische alkanen
- Nafteenzuren: carbonzuren met een verzadigde C5- of C6-ring
- Aromaten: mono aromaten zoals benzeen (CAS-nr. 71-43-2) en zijn derivaten(alkylbenzenen). Dit bij bijvoorbeeld; toluene (methylbenzeen, CAS-nr. 108-88-3), xylenen (CAS-nr. 1330-20-7), 1,2 dimethylbenzeen, 1,3 dimethylbenzeen en 1,4

- dimethylbenzeen, ethylbenzeen (CAS-nr. 100-41-4) en n-propylbenzeen (CAS-nr. 103-65-1).
- Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK's, CAS-nr. 130498-29-2) waaronder naftalenen. PAK's zijn koolwaterstoffen die uit ten minste twee gecondenseerde aromatische ringstructuren bestaan. Er zijn honderden verschillende PAK-verbindingen te onderscheiden. PAK's die tot maximaal vier ringen bevatten, zijn de lichte PAK. PAK-derivaten zijn PAK's waaraan alkylgroepen zijn verbonden. Heterocyclische Aromatische Koolwaterstoffen (HAK's) zijn PAK's waarvan een koolstofatoom is vervangen door een zuurstof-, stikstof- of zwavelatoom (bron: HSDB).
 - Asfaltenen: overige hierboven niet genoemde koolwaterstoffen; asfaltenen bevatten naast de elementen koolstof en waterstof tevens zwavel, zuurstof, stikstof. De molecuulmassa ligt in een gebied van 400 tot 1500 atomaire massa-eenheid (am) met een gemiddelde van 700 am
 - Organozwavelverbindingen, organostikstofverbindingen
 - Natriumzouten, ijzeroxiden
 - Silicium en aluminium
 - Fenol (CAS-nr. 108-95-2) , petroleumfenolen en thiofenolen. De bekendste petroleumfenolen zijn ortho- (CAS-nr. 95-48-4), meta- (CAS-nr. 108-39-4) en paracresol (CAS-nr. 106-44-5).
 - Oxiden en organoverbindingen van elementen die op sporen niveaus in aardolie voorkomen zoals aluminium-, titanium-, koper-, ijzer-, antimoon-, arseen-, cadmium-, calcium-, chroom-, cobalt-, kalium-, lood-, magnesium-, mangaan-, nikkel-, silicium-, vanadium-, zilver- en zinkverbindingen
 - Zwavelwaterstof.

In residuale olie zijn veel van bovengenoemde stoffen die niet of in beperkte mate overdistilleren meer geconcentreerd aanwezig. Dit zijn vooral de metalen en hun verbindingen, PAK's, asfaltenen en overige organische verbindingen met hoge kookpunten en grote molecuulmassa's. Een kenmerk van residuale olie is dat het niet oplosbaar is in een alkaan (bijvoorbeeld hexaan of heptaan), maar wel in een aroma (bijv. toluen of xyleen).

Het RIVM heeft in de periode 2005 t/m 2008 jaarlijks onderzoek verricht naar de samenstelling van de bunkerolie die op varende en stilliggende zeeschepen is bemonsterd en geanalyseerd. In deze periode zijn in totaal honderden brandstoffen op hun chemische samenstelling onderzocht en zij geven daarmee een indicatie van de representativiteit van de bunkerolie. Het bepalen van de representativiteit was in het RIVM-onderzoek geen doel op zich. Het is zeer lastig om een eenduidige referentiesamenstelling van de bunkerolie te kunnen vaststellen. De verklaring hiervoor is dat aardolie, zoals het in diverse geografische gebieden van de aarde gewonnen wordt, bij aanvang al een verschillende chemische samenstelling heeft. De methoden en processen van winning, transport, raffinage, opslag, het mengen met bijproducten en levering aan zeeschepen zijn eveneens van significante invloed op de chemische samenstelling. Een standaard referentiesamenstelling zou hypothetisch gesproken kunnen helpen om afwijkingen van de samenstelling beter te kunnen opsporen voor het vinden van verklaringen.

In het jaarlijkse onderzoek zijn het zwavelgehalte, een groot aantal metalen en PAK gemeten (78, 79, 81, 86). In de hiernavolgende tabel is een voorbeeld van een overzicht van meetwaarden en hun standaard afwijkingen uit 2008 gegeven. De gemiddelde totaalgehalten aan aluminium, titanium, vanadium, koper en nikkel is een factor 10 hoger in stookolie (HFO) dan in gasolie (MGO). De gehalten aan fosfor (P), chroom (Cr), arseen (As), barium (Ba) en jodium (I) in stookolie zijn lager dan of gelijk aan die in gasolie.

In dit overzicht valt op dat de hoogste meetwaarde van een aantal elementen flink hoger is dan de gemiddelde meetwaarde. Het is interessant om deze vervolgens te vergelijken met de actiegrenswaarden van de indicatorstoffen van de zwarte stoffenlijst die verderop in de tekst zijn te vinden.

Een overschrijding van de grenswaarde is een aanwijzing dat de bunkerolie mogelijk is geproduceerd door bijmenging van een afvalstof. Dit zou voor de toezichthouder aanleiding kunnen zijn een nader inspectieonderzoek aan de productieketen te verrichten.

Tabel 2: Totaalgehalten van elementen (mg/kg) en zwavelgehalte (m/m%) in brandstoffen van varende schepen in 2008 (81)

	stookolie (n=21)				gasolie (n=13)			
	gem	stdev	min	max	gem	stdev	min	max
Mg	180	73	54	295	111	44	24	134
Al	32	26	1,4	74	1,4 ^a	0,0 ^a	1,4 ^a	1,4 ^a
Si	32	8,2	20	56	9,3	5,4	2,4	19
P	0,29 ^a	0,0 ^a	0,29 ^a	0,29 ^a	1,2	1,6	0,29	5,2
S (%)	1,6	0,28	0,91	2,2	0,13	0,04	0,08	0,22
Cl	33	12	5,3	45	13	9,2	8,1	43
K	3,7	2,7	3,1	15	3,1	1,0	1,8	5,2
Ca	16	4,6	9,2	35	14	4,0	1,0	15
Ti	13	30	0,45	98	0,45 ^a	0,0 ^a	0,45 ^a	0,45 ^a
V	59	33	0,51	110	0,84	0,63	0,51	2,3
Cr	1,6	0,34	1,6	3,1	1,9	0,85	1,6	4,1
Mn	2,8	5,2	0,71	18	0,83	0,30	0,71	1,6
Fe	16	14	0,50	60	4,5	0,79	3,2	6,0
Co	5,7	13	0,29	37	0,29	0,0	0,29	0,30
Ni	29	14	0,24	47	0,25	0,02	0,24	0,30
Cu	0,83	0,81	0,30	4,3	0,73	0,18	0,50	1,0
Zn	0,74	0,83	0,15	2,8	0,45	0,95	0,15	3,6
As	0,18	0,01	0,17	0,20	0,18	0,01	0,17	0,20
Br	0,22	0,11	0,10	0,60	0,14	0,03	0,10	0,20
Sr	0,26	0,87	0,0	3,6	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a
Cd	3,9	5,6	0,99	20	2,1	1,4	0,99	4,9
Sn	13	3,3	7,4	20	11	2,8	7,0	15

Sb	8,9	6,8	3,8	37	8,0	0,83	6,3	9,8
Ba	16	12	0,40	36	19	14	9,3	51
Pb	2,8	6,0	0,24	21	0,37	0,09	0,24	0,50
Te	16	4,6	11	28	14	4,9	5,8	21
I	11	7,7	7,7	22	12	3,4	7,7	19

- a) De meetwaarde van het betreffende element lag beneden de aantoonbaarheidsgrens van de analysemethode. Er is voor gekozen om in deze gevallen een ondergrens te stellen dat gelijk is aan drie keer de standaarddeviatie van het gemiddelde van de blanco waarden. Indien alle meetwaarden van één element beneden de aantoonbaarheidsgrens lagen, werden zowel de gemiddelden, de minimale en de maximale waarden van dit element alle gelijk aan de nieuwe ondergrens ($3 \times \text{stdev blanco's}$). Daardoor is de standaarddeviatie in de tabel gelijk aan $0,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- b) Elementen waaronder kwik (Hg) staan niet in de tabel, omdat de meetwaarden niet boven de aantoonbaarheidsgrens uitkwamen van de analyse van stookolie en gasolie.

In onderstaande tabel zijn de PAK-gehalten weergegeven van de RIVM metingen in 2007 en 2008 van stookolie en gasolie bemonsterd aan boord van zeeschepen. Voor deze metingen heeft het RIVM een analysemethode ontwikkeld en gevalideerd.

Tabel 3: PAK-gehalten in scheepsbrandstoffen van RIVM metingen in 2007 en 2008 (78, 81)

	stookolie HFO		gasolie MGO	
jaar	2007	2008	2007	2008
bemonsterde schepen	29	21	15	25
totaal PAK (EPA 16)	5100	3200	1700	1700
benzo-a-pyreen	50	50	0,5	0,4
% zware PAK	7%	9%	0,7%	0,9%

De PAK-gehalten in stookolie bedragen 0,51 en 0,32 massaprocent uitgedrukt als de 16 EPA PAK totaal som. In de gasolie was het gehalte lager met 0,17 massaprocent in beide jaren. Het gehalte benzo(a)pyreen is respectievelijk 0,05 in stookolie en 0,005 massaprocent in gasolie. Het verschil in PAK-gehalte is te verklaren door het aandeel zware PAK die vanwege een hoger kookpunt van de individuele verbindingen nauwelijks in destillaatbrandstoffen mee destilleren.

De PAK-gehalten kunnen worden aangemerkt als hoog vergeleken met bijvoorbeeld asfaltgranulaat dat teer (= PAK-)houdend is bij een wettelijke norm vanaf 75 mg per kilogram voor de som van de 10 VROM PAK. In de CLP-classificatie is HFO, dat als bunkerolie is bestemd onder CAS-nummer 68476-33-5, gevaarlijk voor de volksgezondheid op grond van gevaarsklasse *Carc. 1B* en gevaarscode *H350*. MGO ofwel *fuel diesel no2* met CAS-nummer 68476-34-6 is gevaarlijk op grond van gevaarsklasse *Carc.2* en gevaarscode *H351*. Beide mariene brandstoffen zijn ingedeeld volgens de geharmoniseerde classificatie (bron: ECHA-website).

De schadelijke stoffen die niet 'van nature' in bunkerolie voorkomen zijn te verklaren op grond van de behandeling en bewerking van de aardolie bij de winning en de raffinage. Verder zijn de gebruikte blends,

additieven en smeeroïen in het productieproces, de opslag in landtanks en zeeschepen en de uiteindelijke verbranding in de scheepsmotor van invloed.

Bij de winning, conservering en transport van ruwe aardolie gebruikt men diverse stoffen als additieven om de stabiliteit door invloeden als corrosie, hydraatvorming, neerslagvorming van hydraten/asfaltenen/waxen, waterstofsulfide en mercaptanen, bacteriën te beheersen. De gehalten waarin diverse stoffen als additieven worden toegepast in de aardolie ligt in een gebied tussen 0,001 en 0,02 massaprocent (18, 38, 39).

Vervolgens gebruikt men additieven bij de bewerking tot eindproducten met het doel de integriteit van tussen- en eindproducten te behouden en de schade aan metalen oppervlakken van opslagtanks, pijpleidingen en pompen door verzuring te beheersen.

In een recente RIVM-studie is de betekenis van brandstofadditieven uitvoerig toegelicht (18). Volgens dit rapport zijn additieven stoffen die na toevoeging aan brandstoffen bepaalde eigenschappen zoals verbrandingseigenschappen, stabiliteit, vloeibaarheid etc. kunnen verbeteren. Ook gebruikt men brandstofadditieven om het brandstofsysteem waaronder pomp, leidingen, filters en de verbrandingsmotor (waaronder de verbrandingskamer/cilinders, zuigerkleppen, injectors etc.) te beschermen en schoon te houden. Brandstofadditieven worden in gehalten van 0,1%-0,0001% op massa basis toegevoegd, maar er zijn ook de zogenaamde mengcomponenten, die in gehalten van 5-15 volumeprocent worden toegevoegd. In de praktijk worden meerdere verschillende blendcomponenten toegepast voor de productie van een bunkerolie.

Additieven zijn in drie hoofdgroepen te onderscheiden, te weten;

Stabilisatoren: stoffen die na toevoeging de integriteit van het product moeten beschermen. De gehalten kunnen tot maximaal enkele honderdsten massaprocenten bedragen,

Procestoevoegingen: stoffen die tijdens de bewerking zijn toegevoegd om het productieproces te optimaliseren. Ze komen als verontreinigingen tot enkele honderdsten van massaprocenten in het product voor,

Overige additieven: stoffen die zijn toegevoegd in het (eind)product met het oogmerk de verbrandingseigenschappen en de verwerkbaarheid te verbeteren. De gehalten kunnen variëren van een paar honderdsten tot maximaal 10 massaprocenten (38, 39).

In Bijlage A is een overzicht gegeven van de brandstofadditieven uit het RIVM-rapport (18). Dit overzicht heeft betrekking op brandstoffen in het algemeen en is niet specifiek gericht op bunkerolie

3.3 Schadelijke effecten van aanwezige stoffen

In onderstaand schema is een overzicht gegeven door CE Delft van mogelijke stromen die als blends legaal of illegaal kunnen worden toegepast. In het schema zijn de schadelijke stoffen en enkele eigenschappen genoemd (84).

Tabel 4: Toegepaste blendcomponenten in bunkerolie (84)

typering	mogelijke bestanddelen	aandachtspunten/eigenschappen
resin residuen	aromaten, terpenen,	laag vlampunt
(residuen van productie kunstharsen)	naftaleen, fenolverbindingen	
ethyleenkraker-residu	hogere naftalenen	slechte mengbaarheid
ethyleenkraker-zijstroom	styreen-monomeer	vorming polystyreen
	naftaleen naftalenen	stank
	cresolen	
	dicyclo-pentadien	
shale oil	fenol, hogere fenolen,	slechte mengbaarheid
(leisteenoilie)	arseen	
bruinkool- en	pak's, fenol, hogere	slechte mengbaarheid
	fenolen	
carbon black feedstock	cresolen	
afgewerkte olie	fosfor, zink, calcium en	
	magnesium	
residuen biodiesel	organische zuren	

In 2013 heeft een technische commissie in opdracht van het ministerie van I&M een document uitgebracht waarin voorstellen zijn gedaan voor het benoemen van een lijst met afvalstoffen/reststromen uit diverse chemische processen, die naar men aanneemt, als blends een extra risico (kunnen) vormen bij de productie, de levering en het gebruik van bunkerolie (85). Het is geen uitputtende lijst van stoffen, maar ze kunnen, zoals in Marpol Annex VI is geformuleerd, de veiligheid van het schip in gevaar brengen, de machinerie nadelig beïnvloeden, schadelijk zijn voor de bemanning of extra milieuvervuiling veroorzaken. De Technische Commissie heeft indicatorstoffen voorgesteld waarmee bij een onderzoek naar de samenstelling van de bunkerolie een aanwijzing kan ontstaan dat de corresponderende afvalstof of reststroom als blend is gebruikt.

Uit de lijsten in tabel 4 en 5 kan men vaststellen dat de meest schadelijke stoffen vrijwel in alle gevallen ook voorkomen in bunkerolie wanneer de brandstof volgens een geaccepteerde werkwijze wordt geproduceerd. Reststromen en afvalstoffen met zware metalen en hun verbindingen zullen de bunkerolie wel schadelijker maken, omdat de zware metalen bij de verbranding tot metaaloxiden of andere metaal speciaties zullen worden omgezet en via de rookgassen additioneel zullen vrijkomen. Vluchtige organische stoffen en oplosmiddelen met organohalogeenvverbindingen zullen bij de verbranding een additionele uitstoot van zuurvormende waterstofhalogeniden (zoutzuur, waterstofbromide, waterstoffluoride) en PBT-stoffen zoals gechlореerde en gebromeerde dioxinen, furanen en bifenylen veroorzaken.

Tabel 5: Actiegrenzen en indicatiestoffen voor andere stromen of stoffen (85)

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

De RIVM-metingen van de elementsamenstelling van de bunkerolie in 2008 in Tabel 2 geven indicaties dat sommige partijen bunkerolie hogere gehalten van magnesium, chloor, calcium, nikkel, koper en lood bevatten dan de actiegrenswaarden. Dit is toegestaan, omdat er geen wettelijke normstelling voor deze stoffen is vastgesteld. Een overschrijding van de actiegrenswaarde is een aanwijzing dat er mogelijk ongewenste bijmenging heeft plaatsgevonden. Een nader onderzoek van de productieketen van de bunkerolie kan hierover uitsluitsel geven. Daaruit zal moeten blijken of er ongewenste stoffen zijn bijgemengd en kan uit de aard en omvang van de bijmenging meer definitief geschat worden of er extra risico ontstaat voor een additionele luchtverontreiniging, de veiligheid van de motor, de voortstuwing van het schip en de arbeidersblootstelling.

3.4 Conclusies

Als gevolg van de winning van ruwe aardolie, de conservering, het transport, de olieraffinage, het gebruik van additieven en blendcomponenten en de gewenste verbrandingseigenschappen zijn de fysische eigenschappen en de chemische samenstelling van het eindproduct van de bunkerolie zeer gevarieerd. Het is daarmee zeer lastig om een representatieve samenstelling van de bunkerolie te beschrijven. Een referentiesamenstelling zou kunnen helpen om afwijkingen scherper in beeld te kunnen krijgen. Wel is inzichtelijk binnen welk spectrum aan stoffen en stofgroepen in aard en

hoeveelheden in de bunkerolie verwacht kan worden. Men kan een groot aantal metalen en hun verbindingen aantreffen zoals vanadium, nikkel, aluminium, titanium, koper, magnesium, ijzer, calcium, chroom, barium, silicium en arseen. De bunkerolie bevat een grote verscheidenheid aan organische verbindingen waaronder verzadigde en onverzadigde rechteketenige, vertakte en cyclische alifatische koolwaterstoffen en aromatische koolwaterstoffen zoals alkylbenzenen, PAK en alkylfenolen. De elementen zwavel, stikstof en fosfor zijn grotendeels organisch chemisch gebonden. De bunkerolie is hoofdzakelijk een vloeistof met een grote variatie in viscositeit, vloeibaarheid en ook de concentratie aan vaste-stofdeeltjes (as en neerslagvorming) die onoplosbaar zijn. Voorbeelden van additieven zijn stabilisatoren ter bescherming van de integriteit van de bunkerolie, processtoffen om de productie van bunkerolie te optimaliseren en stoffen om de verbrandingseigenschappen te verbeteren. De additieven komen in een bandbreedte van 0,01 tot enkele massaprocenten in bunkerolie voor. De blendcomponenten komen hoofdzakelijk uit de olieraffinage en de petrochemische industrie en kunnen illegaal toegepast zijn als reststromen of afvalstoffen. Ze hebben daarmee een zeer verschillende oorsprong en dientengevolge een verschillende chemische samenstelling met verschillende fysisch-chemische eigenschappen. De gehalten van blends in de bunkerolie zijn meestal hoger dan die van de additieven, te weten in een gebied van 1 tot 15 massaprocent. Op basis van de beschikbare kennis van de samenstelling van de bunkerolie en de gevaarseigenschappen van de stoffen in de zwarte stoffenlijst is de aard van de rookgassamenstelling van de zeeschepen vrij goed te schatten. De zwarte stoffenlijst bevat grotendeels stoffen die ook in aardolie voorkomen. Stoffen die niet van nature voorkomen in aardolie zijn (hoge gehalten) zware metalen zoals cadmium en kwik en hun verbindingen en organohalogeenvbindingen. Veel moeilijker is te schatten in welke hoeveelheden de rookgasbestanddelen geëmitteerd worden als een zeeschip met een dergelijke bunkerolie vaart.

4 Publicaties over beproefde blendcomponenten

In deze studie zijn aan de hand van de zwarte stoffenlijst wetenschappelijke publicaties gezocht, waarin de afvalstoffen (met of zonder voorbewerking) en -stromen als alternatieve blendcomponenten zijn toegepast of experimenteel zijn beproefd om inzicht te krijgen in de effecten, de aard en omvang van de luchtemissie van schadelijke stoffen.

Een review van het gebruik van brandstofadditieven voor de reductie van PM (aandeel BC) met toepassing in HFO. Effectieve reductie in PM-emissies van circa 50 tot 60% is aangetoond (48). Publicatie 2008	
HFO met organometaalverbindingen als additieven in gehalte tussen 0,01 en 0,1 massaprocent	De additieven betroffen: ferrocene; dicyclopentadienyliron; $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ naftenaten van Ni Co, Mn, Pb en Mg methyldicyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) coppersulphonate
Onderzoek naar de emissies van toxische organische stoffen van een 4-slag motor voorzien van gasolie geblend met 3, 10, 15 en 20% ethanol. Er is gemeten op de emissie van benzeen, toluen, ethylbenzeen, xylene, formaldehyde en acetaldehyde. Als referentie is een standaard gasolie met circa 10% MTBE die in de blends niet aanwezig is (45). Publicatie 2011	
Gasolie met 15% ethanol als blendmiddel in gasolie	Bij deze blend is het zuurstofgehalte 5,36 massaprocent en dit levert de hoogste reductie van toxisch organische stoffen. Nadelig effect is de toename van carbonyls in de rookgassen. Vooral de emissie van acetaldehyde is een factor 5 hoger.
Onderzoek naar de emissie van gasvormige stoffen en PM van een 4-cilinder directe injectie dieselmotor voorzien van laagzwavelig dieselolie met blends van ethanol, biodiesel en diethyleen glycol dimethylether (DGM) ter verkrijging van 2, 4, 6, 8 en 10 massaprocent zuurstof in de verschillende blends. In volumeverhouding verschillen de aandelen diesel en de blendcomponenten om de zuurstofgehalten te kunnen realiseren (68). Publicatie 2012	
Ethanol: 6, 12, 18 en 24 volumepercent Biodiesel: 19, 39, 59 80, 100 volumepercent DGM: 5, 10, 15, 20, 25 volumepercent Betreffen blends in dieselolie	Ethanol blends verhogen de emissies van HC, CO, NO_x en NO_2 terwijl DGM-blends ze verlagen. Die van biodiesel blends liggen er tussenin. Het cetaangetal is mede van invloed op de emissies. Ethanol blends zijn effectief in het verlagen van de massastroom en het aantal deeltjes van de PM-emissie. DGM-blends zijn minder effectief in de PM-massastroom reductie. Zowel DGM- als biodiesel blends verhogen het aantal deeltjes van de PM-emissie. DGM-blends zijn in staat om zowel de emissie van PM-massastroom als NO_x te verlagen.
Onderzoek naar de emissies van 2 MGO-blends in een 6-cilinder directe injectie dieselmotor (maximaal vermogen van 280 kW bij 1800 toeren per minuut). De blendcomponenten zijn DGM en biodiesel in de MGO-blends tot een zuurstofgehalte van 2,3 massaprocent (69). Publicatie 2012	
DGM: 20 volumepercent Biodiesel: 6 volume-percent	Beide MGO-blends behalen aanzienlijk lagere PM-emissies, terwijl de NO_x -emissie niet afwijkt van de MGO. De reductie van PM-emissies bedraagt voor DGM tussen

Betreffen blends in MGO	20 en 34% en voor biodiesel 27 tot 52% bij lage en hoge belading van de motor. Het verschil is dat de MGO-blend met DGM geen zeer fijne PM-emissie (aerosol met sulfaten, metalen en zeer fijne koolstof houdende deeltjes) bijdraagt doet de MGO-blend met biodiesel dat wel. Tevens een effectieve reductie van de CO (30%) en HC (15%) bij maximale belading van de motor. De MGO-blends hadden geen effect op de NO_x-emissies.
Onderzoek naar de prestaties van dieselolie geblend met olie afkomstig van afval HDPE-plastics dat een katalytische pyrolyse heeft ondergaan tot de vorming van een olie. De eigenschappen zijn gunstig om als feedstock te dienen voor de productie van brandstoffen. In het onderzoek is de luchtemissie van NO_x, CO, CO₂ bestudeerd (58). Publicatie 2013	
Olie van afval HDPE-plastics in blends van dieselolie: 10, 20, 30 en 40 volumeprocent	De olie is uitvoerig op chemische samenstelling geanalyseerd en is te karakteriseren als voornamelijk alifatisch (alkanen en alkenen). De emissie van NO_x is factor 2 hoger van de 40% blend vergeleken met dieselolie. Bij een hogere belading (belasting) van de brandstof neemt emissie af. Ook de HC (onvolledige verbranding van de brandstof) en CO-emissie is hoger dan die van de dieselolie. Bij een hoge belading is de CO-emissie hoger dan bij lage belading. De CO₂-emissie is echter lager voor de blends, ook bij lage en hoge belading in de motor.
Onderzoek waarin transformatorafvalolie op basis van katalytisch kraken bij relatief lage temperatuur rond 400 °C met hulp van vliegias als katalysator geschikt wordt gemaakt als feedstock/blend in dieselolie. De verbrandingseigenschappen zijn beter dan die van dieselolie. Ook de emissie van PM, CO en HC zijn lager. Echter, de NO_x-emissie is hoger. De motor is een directe injectie 4-slag dieselmotor (56). Publicatie in 2015	
Afval transformatorolie: blends van 10, 30 en 50 volumeprocent in dieselolie	De emissies van PM, HC en CO bij maximale belading in de motor zijn met respectievelijk 8, 5 en 15% lager dan de dieselolie. De NO_x-emissies is 10% hoger.
Onderzoek naar de emissies van het gebruik van een MGO-blend met een synthetische diesel (Fischer-Tropsch fuel van EcoPar AB fuel gemaakt van natural gas) in een 6-cilinder direct injection dieselmotor (55). Publicatie in 2012	
FT fuel: 10 volumeprocent in MGO	De emissies van PM, CO, HC en NO_x zijn lager bij hoge en lage beladingen van de motor. De emissies zijn lager bij hoge dan bij lage beladingen. PM-nummer en massastroom emissies zijn aanzienlijk lager. De motorprestaties zijn niet verschillend.
Het onderzoek bevat inzicht in de luchtemissies van schadelijke stoffen bij de verbranding van vier verschillende blends van dieselolie met blendcomponenten zoals plantaardige olie, biodiesel, ethanol en n-butanol. De motor is een 6-cilinder 4-slag directe injectie dieselmotor met een turbofunctie (67). Publicatie 2015	
- Plantaardige olie van katoenzaden: 10 en 20 volumeprocent - biodiesel (transesterificatie) van katoenzaadolie: 10 en 20	Alle diesel blends vertonen aanzienlijke reductie van de emissie van roet. Hoe groter het volumepercentage blendmiddel hoe lager de roetemissie. De blends met ethanol en n-butanol vertonen lichte reducties van NO_x-emissies, maar met plantaardige olie en biodiesel een lichte verhoging. De effecten nemen toe met een hoog

volumeprocent - ethanol: 5 en 10volumeprocent - n-butanol: 8 en 16 volumeprocent Betreffen blends in diesolie	volumepercentage van het blendmiddel. De blends met ethanol en n-butanol zijn effectief in het reduceren van de roet en NO_x-emissies, waarbij n-butanol relatief nog betere prestaties levert. De blends met biodiesel vertoont een reductie in CO-emissies maar tegelijkertijd een verhoging van de HC-emissies.
RIVM-rapport met een quick scan van twee biodieselbrandstoffen die zijn gemaakt van Fatty Acid Methyl Ester <i>FAME</i> en Hydrotreated Vegetable Oil <i>HVO</i> (87). Publicatie 2014	
FAME: tot 7 volume- procent HVO: tot 30 volume- procent Betreffen blends in dieselolie	In het onderzoek zijn slechts incidentele studies gevonden over de luchtemissies in de rookgassen van licht tot zware dieselmotoren bij het gebruik van biodiesel blends. Van de gereguleerde stoffen, CO, THC (total Hydro Carbon), NO_x, NO₂ en PM₁₀ vindt regelmatige monitoring plaats, maar voor niet-gereguleerde stoffen zoals, carbonyls (bijv. formaldehyde), PAK's, nitro-PAK, oxy-PAK en benzeen zou duidelijk meer aandacht moeten zijn aldus de RIVM-studie. Er zijn enkele bevindingen die duiden op afname van PAK-emissie van diesel blends met meer zuurstofhoudende blendcomponenten met < 10% FAME. Ondanks afname van PAK ziet men verhogingen van de nitro- en oxy-PAK en carbonyls in de rookgassen. In een andere studie is 27% minder PAK-emissie aangetoond van biodiesel blend met 20% v HVO. Nadrukkelijk geeft het RIVM aan dat te weinig wetenschappelijke studies zijn te vinden om conclusies te kunnen trekken.

4.1 Conclusies

In dit onderzoek zijn voorbeelden van studies gegeven, waarin toevoeging van additieven als ethanol, n-butanol, di-ethyleen glycol dimethylether en biodiesel, HVO, FAME, plantaardige olie, synthetische diesel en twee oliën die uit afvalstoffen zijn geproduceerd, in brandstoffen experimenteel zijn onderzocht op de effecten van de luchtemissie van schadelijke stoffen.

Ethanol en n-butanol blijken effectief in het reduceren van het fijnstof in de rookgassen. Echter, de luchtemissie van stikstofoxiden maar ook diverse verbrandingsproducten die het resultaat zijn van onvolledige verbranding blijkt hoger te zijn. Eveneens is de vorming van schadelijke carbonyls zoals formaldehyde en acetaldehyde in hogere emissies aangetoond.

Het gebruik van plantaardige olie, FAME en synthetische diesel hebben vanwege de aanwezige zuurstof in de verbindingen zoals de veresterde vetzuren chemisch hetzelfde effect als alcoholen. Nieuw is de bevinding dat zuurstofhoudende blendcomponenten ertoe kunnen leiden dat de emissie van nitro-PAK en oxy-PAK verhoogt terwijl de PAK als geheel reduceert. Overigens zijn deze bevindingen gebaseerd op slechts enkele studies.

Samenvattend zijn de volgende voor het milieu (zeer) schadelijke stoffen te benoemen die de zeeschepen in de rookgassen kunnen emitteren bij het stoken van bunkerolie.

Gereguleerde stoffen

- zwaveldioxide, kooldioxide, koolmonoxide, stikstofoxiden, fijnstof PM₁₀, PAK's, NMVOC, lood, arseen, cadmium, nikkel en indirect ozon.

Niet-gereguleerde stoffen

Persistente, bioaccumulerende en toxische stoffen

- nitro-PAK en oxy-PAK,
- PCB (dioxineachtige- en indicator PCB),
- dioxinen, furanen (zowel chloorhoudend als broomhoudend),
- individuele organohalogenen verbindingen
- overige zware metalen

Verzurende, eutrofiërende en corrosieve stoffen

- nitrieten, nitraten, sulfieten en sulfaten in aerosolen ofwel het secundair PM,
- waterstofchloride (zoutzuur), waterstofbromide en waterstoffluoride
- carbonyls ofwel aldehyden en ketonen waaronder formaldehyde en aceetaldehyde

Fijnstof

- Ultra fijnstof en aerosol met aerodynamische diameter < 0,5 micrometer en < 0,1 micrometer; betreft niet alleen de massa, maar ook het aantal deeltjes per volume-eenheid.

Gegeven de zeer uiteenlopende chemische samenstelling en fysische eigenschappen is het zeer moeilijk te bepalen welke stoffen en welke hoeveelheden bij de verbranding in de scheepsmotor ontstaan. De samenstelling heeft hierop een grote invloed. Verbranden is een chemisch proces waarin de brandstof met zijn bestanddelen in andere stoffen (reactieproducten) wordt omgezet. Indien dit proces niet optimaal gebeurt, ontstaat er een onvolledige verbranding en dientengevolge meer verschillende en vaak ook schadelijke verbrandingsproducten. De onderhoudsstatus en de bedrijfscondities van de scheepsmotor hebben daarom ook een grote invloed op de verbrandingscondities en de veroorzaakte luchtemissies. Het literatuuronderzoek wijst uit dat er weinig publicaties beschikbaar zijn van experimenteel onderzoek over het verband van additieven en blendmiddelen in stookolie op de vorming van de verbrandingsproducten in de rookgassen in aard en omvang.

5 REACH-registratie

5.1 Inleiding

Voor de stoffen of stoffstromen die op de lijst met stoffen staan die een indicatie geven van de bijmenging van afvalstoffen in stookolie, de zwarte stoffenlijst, is nagegaan of REACH-registratiedossiers aanknopingspunten bieden om een uitspraak te doen over het mogelijk oneigenlijk gebruik van deze stoffen in bunkerolie voor de scheepvaart. Het RIVM heeft in 2011 een studie verricht naar de chemische analysestrategie van ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen (82). De kennis is gebruikt bij het samenstellen van de lijst met indicatieve stoffen, opgesteld door een technische commissie in 2012/2013. Deze lijst van stoffen is weergegeven in tabel 5.

Chemische stoffen die in EU worden geproduceerd of geïmporteerd en op de markt worden gebracht moeten volgens de REACH-verordening worden geregistreerd. Registranten van bestaande stoffen kregen via een pre-registratie (voor 1 december 2010) uitstel van registratie afhankelijk van het jaarlijks gebruiksvolume en de gevaarseigenschappen van de stof. Stoffen met een gevaarsclassificatie kankerverwekkend, mutageen of vergiftig voor de voortplanting en stoffen met een productie of importvolume > 100 ton per jaar moeten al zijn geregistreerd. Stoffen met een jaarlijks productie of importvolume (per producent/importeur) tussen 1 en 100 ton dienen uiterlijk 1 juni 2018 te zijn geregistreerd. Uitgezonderd van de registratieverplichting zijn enkele toepassingsgebieden, zoals voedingsmiddelen, medicijnen en biociden.

Bij de registratie wordt een dossier ingediend en moeten de toepassingen waarvoor een stof wordt gebruikt worden geïdentificeerd. De registraties worden gedaan door producenten of importeurs die stoffen en chemische producten van buiten de Europese economische gemeenschap betrekken. De registratie dient de gehele tonnage en alle toepassingen in de toeleveringsketen af te dekken. Als een bepaalde toepassing niet in het registratiedossier van de producent of importeur is opgenomen mag een stof door een gebruiker in de keten niet worden gebruikt tenzij voor het betreffende gebruik door een gebruiker in de keten (downstream user) een chemische veiligheidsbeoordeling wordt uitgevoerd en dit wordt gemeld bij het ECHA. Deze veiligheidsbeoordeling van een downstreamgebruiker hoeft niet te worden ingediend bij het ECHA. Er is nog geen openbaar register van de door de gebruikers gemelde toepassingen. Wordt een stof in een brandstof aangetroffen en als zodanig gebruikt maar is dit gebruik niet in de registratie van de producent of importeur opgenomen, dan duidt dit op een oneigenlijk gebruik van de stof. Dit zegt echter nog niets over de herkomst van de stof, zoals de inzet/bijmenging van afval.

Mogelijk relevante informatie, die een indicatie kan geven van de mogelijke gezondheids- en milieueffecten bij toepassing in of als brandstof, staat eventueel in de bij het registratiedossier ingediende Veiligheidsbeoordelingsrapport (Chemical Safety Report, CSR). Dit rapport moet worden opgesteld vanaf een registratievolume van 10 ton

en als de stof is geclassificeerd. Een beoordeling moet worden uitgevoerd voor de geïdentificeerde toepassingen en de relevante blootstellingsroutes (afhankelijk van het gebruik en de gevaarseigenschappen van de stof en mengsels waarin de stof is verwerkt). Iedere registrant maakt een veiligheidsbeoordeling voor zijn specifieke toepassingen. Dat kan per registrant van dezelfde stof verschillen.

In de veiligheidsbeoordeling van de stoffen op de lijst van indicatiestoffen is gekeken of dit bruikbare informatie voor het beoordelen van mogelijke bijmenging van afvalstoffen in bunkerolie bevat. Er is vooral gekeken naar de vraag of het gebruik van een stof als brandstof is geïdentificeerd en naar de omschrijving van het gebruik, de gebruiksomstandigheden en de mate van detail en naar informatie die een indicatie kan geven van de mogelijke gezondheids- en milieueffecten bij toepassing in of als brandstof en de voorgeschreven (aanvullende) maatregelen om mogelijke risico's te beperken. De kwaliteit van de registratiedossiers is niet beoordeeld.

De registratiedossiers zijn opgevraagd van die registranten die de stof van de zwarte stoffenlijst hebben geregistreerd met productcode PC 13: Brandstoffen. De zwarte stoffenlijst bevat niet alleen indicatiestoffen, maar ook stoffstromen en stofgroepen, zoals verfresten, polymeren en vluchtige organische componenten. Deze stromen, het gaat vooral om mengsels van stoffen, worden niet geregistreerd volgens de REACH-verordening. Polymeren zijn in principe uitgezonderd van de REACH-registratieverplichtingen, de monomeren waaruit het polymeer is opgebouwd moeten wel worden geregistreerd. Afvalstoffen vallen buiten de reikwijdte van de REACH-verordening. Echter, het is wel zo dat REACH van toepassing is op de gehele levenscyclus van stoffen, inclusief het afvalstadium. Dus ook het afvalstadium dient als stap in de levenscyclus van een geregistreerde stof door de registrant te worden meegenomen bij het opstellen van een chemische veiligheidsbeoordeling waarbij de beheersmaatregelen dienen te worden vermeld in het chemisch veiligheidsrapport. Voor een aantal van deze stromen zijn stoffen geselecteerd die onder betreffende categorie vallen en die zijn geregistreerd met de toepassing als brandstof.

De chemische veiligheidsbeoordelingsrapporten zijn nader bekeken en voor zover beschikbaar zijn de hierin opgenomen blootstellingsscenario's geanalyseerd. Het kan namelijk zo zijn dat een stof niet is geclassificeerd als gevaarlijk voor het milieu of de mens of voor een bepaalde blootstellingsroute. In die gevallen is er ook geen of slechts een beperkte chemische veiligheidsbeoordeling uitgevoerd.

5.2 Resultaten

Monomeren

Voor een aantal stoffen van de groep monomeren is het gebruik als brandstof niet geregistreerd. Penteen en methyl indeen kunnen echter 'van nature' in brandstoffen voorkomen (o.a. benzine). Voor deze stoffen moet dus worden nagegaan wat typische concentraties zijn voor (aardolie)producten die gebruikt worden als bunkerolie, om een indicatie te geven of in geval van een verhoogde concentratie mogelijk afvalstoffen zijn bijgemengd. Van styreen wordt aangenomen dat het van nature niet voorkomt in brandstoffen, het is geen bestanddeel van

ruwe aardolie of transportbrandstoffen (88). Het is overigens nog wel mogelijk dat styreen bevattende stromen uit de chemische industrie worden gebruikt als brandstof. Bijproducten die gevormd worden tijdens de synthese van styreen worden bijvoorbeeld ingezet als brandstof (88). Een voorbeeld van een stof met een hoog styreengehalte, $\geq 10\%$, is 'solvent naphtha (coal), xylene-styrene cut' met CAS-nummer 85536-20-5 dat geregistreerd is als brandstof.

Steenkool(teer)producten

De beoordeelde teerproducten zijn wel geregistreerd als brandstoffen maar blijken bij nadere bestudering te worden toepast in primaire productie van aluminium en de elektro-staalindustrie. Het gaat daarbij om het gebruik in koolstofelektrodes (vaste matrix) als bindmiddel en brandstof (omzetting in koolstof). Dit is anders dan toepassing in traditionele vloeibare brandstoffen. De toepassing van deze stoffen in of als brandstof voor schepen is niet opgenomen in het registratiedossier en mag dan ook niet worden verwacht.

Gerecyclede gebruikte smeerolie

Het gaat om het gerecyclede product van afgewerkte smeerolie waarvan het gebruik als brandstof in het registratiedossier is opgenomen. Er zijn in het CSR, in aanvulling op de normale gebruiksomstandigheden, geen extra beheersmaatregelen vastgesteld naar aanleiding van de risicobeoordeling. De normale gebruiksomstandigheden betreffen veelal het gebruik van handschoenen, voldoende ventilatie (specificatie) en gesloten en gekoppelde leidingen.

Alcoholen

Van alcoholen is bekend dat ze als brandstof of als brandstoftoevoeging worden gebruikt. Alleen voor butanol is het gebruik in of als brandstof niet geregistreerd. Voor de overige in deze categorie genoemde stoffen zijn veiligheidsbeoordelingen uitgevoerd voor het mengen, distribueren, professioneel gebruik, en gebruik door consumenten. In de beoordelingen is in de meeste gevallen uitgegaan van de pure stof en is geen onderscheid gemaakt naar de toepassing in verschillende typen brandstoffen. Voor ethanol is bijvoorbeeld wel aangegeven dat het gehalte in benzine 25% of meer kan zijn en voor isopropylalcohol zijn verschillende subcategorieën van brandstoffen onderscheiden.

In de beoordeling wordt uitgegaan van een lokale situatie, waar bijvoorbeeld de brandstof wordt getankt. Per situatie wordt een beoordeling uitgevoerd voor de mens (werknemers, consumenten) en het milieu. Een omvattender beoordeling bijvoorbeeld voor een groter gebied (regio) dat tegelijkertijd door meerdere bronnen wordt belast, maakt eveneens onderdeel uit van het chemisch veiligheidsrapport. De mate van detail in de beschrijving van de gebruiksomstandigheden verschilt per stof, voor isopropylalcohol is de beschrijving specifiekere dan bijvoorbeeld ethanol. Voor ethanol is de beschrijving gebaseerd op een algemene beschrijving van het gebruik op basis van de standaard zinnen voor de beschrijving van de sector, het product, werkprocessen en emissiecategorieën voor het milieu (89). Een voorbeeld hiervan is PROC 16: gebruik als brandstof met geringe blootstelling aan het product. Voor isopropylalcohol zijn verschillende deeltaken onderscheiden inclusief de gebruiksomstandigheden en de bijbehorende

risicoreducerende maatregelen per taak zoals het gebruik van handschoenen, gesloten leidingen, gebruik binnen of buiten. Ook de gebruikshoeveelheden, gehalten, emissie en de gebruiksfrequentie zijn gegeven. Deze gegevens zijn ook opgenomen in het uitgebreide veiligheidsinformatieblad van deze stof.

Meervoudige alcoholen en glycolen

Voor diolen, triolen en glycolen is er een wisselend beeld. Voor glycerol ook wel glycerine en voor 1,2-ethaandiol (glycol of mono-ethyleenglycol) is in het betreffende registratiedossier het gebruik als brandstof waarschijnlijk een verkeerde beschrijving van het daadwerkelijke gebruik omdat de titel van de beschrijving van het gebruik 'Gebruik in coating' niet overeenkomt met de opgegeven productcategorie 'PC 13 Brandstof' en het gebruik niet terugkomt in de CSR. Uit de dossiers en dan vooral de CSR, kan niet worden opgemaakt dat deze stoffen als brandstof worden toegepast.

Voor tri-ethyleenglycol en monopropyleen- en dipropyleenglycol is het gebruik als brandstof opgenomen in het CSR. Voor deze toepassing zijn verschillende gebruiken als brandstof of brandstoftoevoeging opgenomen in het registratiedossier voor de verschillende stadia van de levenscyclus zoals het mengen, distribueren, professioneel gebruik, en gebruik door consumenten. Er zijn echter geen blootstellingsscenario's uitgewerkt omdat de stof zowel voor milieu als de mens niet als gevaarlijk is geclassificeerd door de registranten. Gezien de in het registratiedossier opgegeven intrinsieke eigenschappen van deze stoffen worden dan geen nadelige effecten voor mens of milieu verwacht bij de toepassing in of als brandstof en hoeven volgens de REACH-verordening geen blootstellingsscenario's uitgewerkt te worden.

Di-ethyleenglycol is wel als gevaarlijke stof geclassificeerd en voor het gebruik als brandstof zijn blootstellingsscenario's uitgewerkt. De stof wordt gebruikt als brandstof door zowel consumenten als professionals. Voor consumenten gaat het om toepassing in rechauds met een maximale hoeveelheid van 220 g per dag gedurende 300 min 52 keer per jaar. De omschrijving van de professionele toepassing is erg summier. Het betreft activiteiten als het overbrengen, laden en lossen van tanks en vaten. Bij de toepassing is uitgegaan van 100% pure stof. Er zijn geen risico's naar voren gekomen bij het gebruik waardoor er geen aanvullende beheersmaatregelen hoefden te worden vastgesteld.

Residuale brandstofolie

Residuale brandstofolie (CAS-nummer 68476-33-5) is één van de belangrijkste componenten van bunkerolie. Deze stof is onder REACH geregistreerd als brandstof. In aanvulling op de lijst met kritische stoffen is ook van deze stof het chemisch veiligheidsrapport geraadpleegd. Dit is gedaan om een breder beeld te krijgen van de beschrijving van het gebruik in het chemisch veiligheidsrapport en de mogelijke aanknopingspunten die dit biedt voor de handhaving. Voor deze stof zijn net zoals voor isopropylalcohol de blootstellingsscenario's uitvoerig beschreven. In de referenties is een uitgebreid veiligheidsinformatieblad opgenomen met daarin de beschrijving van de blootstellingsscenario's. Deze scenario's komen uit het bij het REACH-registratiedossier behorende CSR waarin de gevaarseigenschappen en

mogelijke risico's bij blootstelling aan de stof zijn beschreven. De beschrijvingen bieden aanknopingspunten voor handhaving op het vlak van de gebruiksomstandigheden. In sectie 2 van deze blootstellingsscenario's staan de operationele omstandigheden en beheersmaatregelen voor werknemers en het milieu beschreven. Deze zijn soms vrij algemeen maar kunnen ook specifieke informatie bevatten waarop kan worden gehandhaafd. Het gaat hierbij specifiek om de handhaving van de beschreven gebruiksomstandigheden bij een bepaalde toepassing, zoals de duur van de blootstelling en de hoeveelheid die per keer wordt gebruikt, type apparatuur (open of gesloten), emissie enz. en de voorgeschreven beheersmaatregelen. Deze aspecten moeten dan in de praktijk per situatie worden beoordeeld.

De lijst met beoordeelde stoffen en een korte samenvatting van de bevindingen is weergegeven in Bijlage I

Emissie

De uitstoot naar het milieu van een stof tijdens een bepaald gebruik kan worden gekwantificeerd door toepassing van een emissiefactor. Emissiefactoren worden gebruikt bij het bepalen van de blootstelling van het milieu en de indirecte blootstelling van de mens via het milieu zoals door inademing van buitenlucht of via drinkwater. Standaard emissiefactoren zijn beschikbaar voor de verschillende standaard emissie-/gebruikscategorieën zoals beschreven in ECHA (2015). Door verschillende Europese industriële brancheorganisaties zijn voor een groot aantal toepassingsgebieden van stoffen, sectorspecifieke documenten, zogenaamde sectorspecifieke emissiescenario's (SpERC) opgesteld met daarin vermeld de sectorspecifieke gebruiksomstandigheden en emissiefactoren met een toelichting op de reikwijdte en een onderbouwing de getallen. Voor brandstoffen is er een SpERC opgesteld door de Europese brancheorganisatie voor de oplosmiddelenindustrie (ESIG). De onderbouwing en de kwaliteit van de toegepaste emissiefactoren kan niet worden beoordeeld omdat de referentie ('personal communication Concawe') niet kan worden geraadpleegd.

Verder moet worden opgemerkt dat bij de beoordeling van de blootstelling in de CSR's er geen rekening is gehouden met verbrandingsproducten die ontstaan tijdens het gebruik. Volgens de regels van de REACH-verordening moet dit wel worden meegenomen in de beoordeling van het veilig gebruik van stoffen. In principe is dit voor alle brandstoffen relevant. Echter afhankelijk van het type brandstof, de gebruiksomstandigheden en de aard van de gevormde verbrandingsproducten kan dit meer of minder relevant zijn. Voor bijvoorbeeld residuale brandstofolie mag gezien de bovengenoemde factoren verwacht worden dat het relevant is om gevormde verbrandingsproducten mee te nemen in de veiligheidsbeoordeling.

5.3

Conclusies

Voor een aantal stoffen zoals o.a. styreen, butanol, glycerol, 1,2-ethaandiol en steenkoolteerproducten mag op basis van de REACH-registratiegegevens worden aangenomen dat deze niet in brandstoffen

thuishoren of aanwezig mogen zijn omdat het gebruik als brandstof (voor bunkerolie) niet is opgenomen in het registratiedossier.

Voor styreen geldt echter ook dat styreen bevattende producten uit de chemische industrie in of als brandstof mogen worden toegepast. Naast styreen geldt dat mogelijk ook voor de andere monomeren. Sommige monomeren komen van nature in brandstoffen voor zoals penteen en methylindeen. Voor deze stoffen moet dus worden nagegaan wat de typische concentraties zijn voor brandstoffen die gebruikt worden als bunkerolie.

Voor de bestudeerde teerproducten kan worden geconcludeerd dat deze volgens de REACH-registratiegegevens niet in vloeibare brandstoffen door de transportsector mogen worden gebruikt.

Ook van glycerol en 1,2-ethaandiol (glycol) mag men verwachten dat op basis van REACH-registratiegegevens deze stoffen niet in brandstoffen aanwezig horen te zijn.

Stoffen als methanol, ethanol, tri-ethyleenglycol en monopropyleen- en dipropyleen glycol en residuale brandstofolie, worden toegepast als brandstof of als brandstof toevoeging. Deze stoffen kunnen en mogen op basis van het REACH-registratiedossier in principe gebruikt worden als brandstof of om bijvoorbeeld de eigenschappen van een brandstof te verbeteren.

In de opgevraagde CSR's staan voor de meeste stoffen die volgens de REACH-registratiegegevens wel in of als brandstof worden gebruikt, weinig aanvullende informatie over het toepassingsgebied voor de stoffen. Te denken valt dan aan typische concentraties of nadere duiding van type producten/brandstoffen waarin deze stoffen kunnen worden toegepast of een gedetailleerde beschrijving van de gebruiksomstandigheden. Dat kan verklaard worden doordat de reikwijdte van de scenario's doorgaans zo breed mogelijk wordt gehouden. De beschreven blootstellingsscenario's voor residuale brandstofolie en isopropylalcohol zijn voorbeelden van stoffen waarvoor de registratiegegevens meer aanknopingspunten bieden voor de handhaving, zoals het onderscheiden van verschillende typen toepassingen als brandstof, de beschrijving van de uitvoering van de werkzaamheden en toepassen van beschermende maatregelen. Voor stoffen die niet geclassificeerd of ingedeeld zijn als gevaarlijk is het niet vereist om blootstellingsscenario's uit te werken en de veiligheid te beoordelen. In deze gevallen wordt verondersteld dat er geen risico's zijn bij het gebruik van een stof. Verder is uit de beoordelingen die voor verschillende stoffen zijn uitgevoerd geen mogelijke gezondheids- en milieueffecten van de stoffen bij toepassing in of als brandstof naar voren gekomen. Onder de beschreven (normale) gebruikscondities worden volgens de beoordelingen van betreffende stoffen dus geen nadelige gevolgen voor mens of milieu verwacht. Belangrijk om op te merken is, dat bij de beoordeling alleen is uitgegaan van de stof zelf en stoffen die gevormd worden tijdens de toepassing als brandstof niet zijn meegenomen in de beoordeling. Daarnaast moet worden opgemerkt dat de kwaliteit van de toegepaste emissiefactoren niet kan worden beoordeeld omdat niet duidelijk is waarop de emissiefactoren zijn

gebaseerd. De uitkomsten van de gemaakte veiligheidsbeoordelingen en mogelijke milieurisico's kunnen daarmee niet goed worden beoordeeld.

De analyse van REACH-registratiedossiers levert de volgende constatering:

- Als de registratie van het gebruik van de stof als brandstof niet is opgenomen in het registratiedossier. Er moet echter rekening mee worden gehouden, dat het bij brandstoffen vaak complexe mengsels van stoffen betreft die zijn geregistreerd als brandstof maar waarin bepaalde stoffen als bestanddeel of verontreiniging kunnen voorkomen die als individuele stof niet als brandstof zijn geregistreerd.
- Als in het registratiedossier van een stof het gebruik als brandstof is opgenomen dan kan aan de hand van de beschrijving van de gebruiksomstandigheden (processen, hoeveelheden, maatregelen) in het chemisch veiligheidsrapport worden gekeken of die overeenkomen met het gebruik in of als brandstof voor de scheepvaart. Een chemisch veiligheidsrapport is echter niet standaard aanwezig in het dossier en moet alleen onder bepaalde voorwaarden worden opgesteld. Vaak is de beschrijving te generiek om een specifieke toepassing als brandstof voor de scheepvaart (bunkerolie) uit te sluiten. Soms kan uit de beschrijving worden geconcludeerd dat het niet om de toepassing in vloeibare brandstoffen zoals bunkerolie gaat zoals geldt voor steenkoolteerproducten.
- Er is geconstateerd dat bij de beoordeling in het chemisch veiligheidsrapport, de verbrandingsproducten die tijdens het gebruik worden gevormd niet worden meegenomen. De dossiers bieden daarom op dit moment geen volledig beeld over de mogelijke (nadelige) gevolgen voor mens of milieu als gevolg van de toepassing in brandstoffen.
- Er is geen zicht op de mogelijk door gebruikers (verderop in de keten) opgestelde veiligheidsbeoordeling. Hiervoor is namelijk geen centrale registratieprocedure.
- Het is niet duidelijk waarop de emissiefactoren voor brandstoffen zijn gebaseerd. De uitkomsten van de gemaakte veiligheidsbeoordelingen en mogelijke risico's kunnen daarmee niet goed worden beoordeeld.

6 Luchtemissies van zeeschepen

6.1 Typisch emitterende stoffen en hun gevaarseigenschappen

De zeescheepvaart veroorzaakt een significante bijdrage aan de emissie van schadelijke stoffen in de lucht. De bijdrage aan de totale luchtemissie is zichtbaarder, doordat er steeds meer hierover gepubliceerd wordt door i) wetenschappelijke studies over de uitkomsten van de meetprogramma's aan de emissie van de stoffen, ii) wetenschappelijke publicaties over modelberekeningen van de emissies en de verspreiding van stoffen, en iii) periodieke monitoring en registratie van de emissies (database van www.emissieregistratie.nl) van gereguleerde stoffen op basis van de ontwikkelde emissiefactoren van onderzoeks- en kennisinstituten en beleidsdepartementen. De emissies van inrichtingen op het land en die van andere modaliteiten van transport laten een stabiliserende of dalende trend zien in diverse monitoring- en registratieprogramma's zoals die van het RIVM, het PBL, CBS, Rijkswaterstaat en TNO over de afgelopen periode van circa 25 jaren (15, 17, 70, 71, 72, 75, 76, 77, 80). Dit heeft, ondanks de gestage economische groei wereldwijd, in Europa en in Nederland, vooral te maken met de ontwikkeling in milieutechnologische innovaties in verschillende sectoren, de verbetering van machines en verbrandingsmotoren, de energievoorziening, de industriector (bijvoorbeeld olieraffinage), de aanscherping van de normstellende regelgeving voor de brandstoffen (benzine, diesel) en de bewustwording van de samenleving op het behoud van de kwetsbare leefomgeving van bronnen en receptoren. In de zeescheepvaart verloopt de innovatie aanmerkelijk minder snel. Dit komt onder andere doordat schepen en hun scheepsmotoren verhoudingsgewijs veel langer in gebruik blijven. Verder ontbreken er normen voor de luchtemissie van schadelijke stoffen in de rookgassen en van stoffen die niet in te hoge gehalten in de bunkerolie aanwezig zouden mogen zijn. De norm voor het zwavelgehalte vormt hierop een uitzondering. De wettelijke grenswaarde voor zwavel in scheepbrandstof voor de zeescheepvaart is per 1 januari 2015 aangescherpt en vastgesteld op 0,1 massaprocent. Deze grenswaarde geldt voor schepen die varen in het Sulfur Emission Control Area (SECA; het Kanaal, de Noordzee en de Baltische zee). Buiten de SECA geldt een grenswaarde van 3,5 massaprocent zwavel in scheepsbrandstoffen (Bron: IMO MARPOL annex VI regulation 14).

Risicobeheersing ontstaat door vigerende wet- en regelgeving met normstelling voor een geaccepteerde milieuluchtkwaliteit en in het bijzonder de luchtemissie van schadelijke stoffen. Voor bepaalde stoffen zijn er luchtkwaliteitseisen waaraan EU-landen moeten voldoen. Verder zijn er voor bepaalde stoffen emissieplafonds opgesteld (per land) met als doel een bepaalde luchtkwaliteit te bereiken. Om te kijken hoe het staat met de luchtkwaliteit en in welke mate de behaalde emissiereductie doorwerkt in de luchtkwaliteit wordt er gemonitord. Het RIVM heeft in 2015 een trendanalyse gemaakt van de cijfers uit de emissieregistratie van de jaarlijkse overzichten van de emissie van ammoniak, stikstofoxiden, zwaveloxiden, TSP, PM₁₀, PM_{2,5}, BC, PAK's, dioxinen, zware metalen, NMVOS en koolmonoxide over de periode 1990

tot 2013. Het gaat om de emissie in de lucht, naar het water en de bodem. Het rapport bevat tevens informatie over methoden, databronnen en de kwaliteitscontrole en -borging (15).

De zeescheepvaart is nog altijd economisch gezien een aantrekkelijke modaliteit om omvangrijke ladingen over grote afstand te verplaatsen. De marktprijs van bunkerolie van residuale brandstoffen zoals Heavy Fuel Oil (HFO) en Marine Diesel Oil (MDO) is concurrerend ten opzichte van destillaat brandstoffen zoals Marine Gas Oil (MGO). Verder is het effectieve vermogen uit de verbranding per massa-eenheid brandstof gunstig. Vanuit een oogpunt van een relatief hoog vermogen efficiëntie en laag verbruik zijn dit de actoren die de luchtemissies per afgelegde afstandseenheid relatief gezien lager maken vergeleken met die van andere transportmodaliteiten. Maar er is meer dan ooit duidelijk geworden, dat de luchtemissies van de schadelijke stoffen in de zeescheepvaart blijven toenemen of zich scherper aftekenen (15). In de volgende paragraaf geven wij aan welke schadelijke stoffen in de zeescheepvaart regelmatig in emissieprogramma's worden berekend en geregistreerd. De database met gegevens hierover is te vinden op www.emissieregistratie.nl. De E-PRTR Verordening (EG) 166/2006 verplicht EU-lidstaten om op nationale schaal de emissies van stoffen te monitoren, te registreren en naar de EU te rapporteren. We geven een toelichting van het chemische proces waarin de stoffen gevormd worden en vrijkomen in de rookgassen en welke gevaarseigenschappen deze stoffen hebben bij blootstelling aan de mens en het milieu. Uit enkele bronnen geven we ten slotte enkele kentallen van de luchtemissies op nationale en internationale schaal.

De verbranding van een minerale brandstof gebeurt door zeeschepen met hoofdmotoren, hulpmotoren en generatoren. De hoofdmotor is hoofdzakelijk in gebruik voor de voorstuwing van het schip. De hulpmotoren zijn nodig om een manoeuvre te maken, vaart te vermeerderen of te verminderen aan de wal aan te leggen of het schip bij vertrek van de wal af te manoeuvreren. Ook moeten ze gebruikt worden voor de energievoorziening indien er geen walstroom benut wordt of beschikbaar is. Denk hierbij aan het stilliggen in ankergebieden nabij de kust of in de zeehavens. De zeeschepen gebruiken tijdens de vaart op volle zee hoofdzakelijk HFO in de hoofdmotor, terwijl bij manoeuvres naar en in de haven ook MDO en/of MGO wordt gebruikt in de hulpmotoren.

Relevante schadelijke stoffen in de rookgassen van zeeschepen zijn: koolmonoxide, fijnstof, PAK's en NMVOS door de onvolledige verbranding van de scheepsbrandstof in de verbrandingskamer van de scheepsmotor. Stikstofoxiden waaronder NO, NO₂ en NO_x ontstaan door de hoge druk (de compressieslag van de motor), de hoge temperatuur (de ontbranding tijdens de arbeidsslag van de motor), een niet-optimale verbranding en de aanwezigheid van stikstof en zuurstof in de verbrandingskamers van de scheepsmotoren. Kooldioxide en zwaveldioxide ontstaan door oxidatie van de aanwezige koolstof en zwavel in de brandstof. De emissie van (zware) metalen ontstaat eveneens door hun aanwezigheid in de brandstof, smeerolie en slijtage van metaaloppervlakken. Indirect ontstaat er ozon in de rookgassen door de fotochemische reactie van de vrijgekomen stikstofoxiden, NMVOS en de invloed van licht.

Zwavedioxide

De emissie van het gasvormige zwavedioxide ontstaat door oxidatie van het element zwavel in HFO, MDO en MGO. De zwavel komt in een zeer grote diversiteit van organozwavel verbindingen in de brandstof voor, omdat het in belangrijke mate in ruwe aardolie te vinden is. De ruwe aardolie krijgt bij de productie van bunkerolie diverse bewerkingen met in hoofdzaak destillatie ter verkrijging van destillaatbrandstoffen en residuale olie die na mengen met geschikte aardoliedestillaten tot een bunkerolie wordt vervaardigd. Tijdens de verbranding verbreken de organozwavel verbindingen bij temperaturen tussen 500 en 600 graden Celsius. Het elementaire zwavel blijft over en oxideert met de aanwezige zuurstof in de verbrandingskamer van de motor tot zwavedioxide.

Zwavedioxide is een schadelijke stof. De belangrijkste gevaareigenschap is het verzurende effect op het biotisch en abiotisch ecosysteem. De vrijkomende zwavedioxide is gasvormig, maar kan afhankelijk van de omstandigheden worden omgezet in sulfieten en sulfaten door de aanwezigheid van waterdamp of andere zuurstofdragers in de atmosfeer. Waterdamp is overigens ook een reactieproduct bij de (volledige) verbranding van de brandstof. Hierdoor ontstaan aerosolen met een deeltjesdiameter tussen 0,01 en 0,5 micrometer. Dit noemt men ook wel secundair PM. Een substantiële vermindering van het wettelijk genormeerde zwavelgehalte in de brandstof heeft een gunstige invloed door een aanzienlijke vermindering van de luchtemissie zwavedioxide en de zeer fijne fractie van het fijnstof (TNO). Volgens een studie van het RIVM, ECN en TNO was in 2008 de emissie van zwavedioxide van varende zeeschepen op het Nederlands Continentaal Plat (NCP) 58,6 Kton, van stilliggende zeeschepen in de havens 4,6 Kton en tijdens manoeuvres nabij havens 6,6 Kton. Het totaal is afgerond 70 Kton (16). In de milieubalans 2009 en een recent rapport van CBS, PBL, TNO en RWS, gepubliceerd in 2013, staat dat de totale uitstoot van zwavedioxide door de zeeschepen in 2011 46% is van het totaal aan geëmitteerd zwavedioxide in Nederland (72, 76).

Op de website www.emissieregistratie.nl staan de meest recente cijfers; in 2014 bedroeg de jaarlijkse Nederlandse luchtemissie van alle bronnen afgerond 54 Kton. Hiervan was 21,4 Kton bijgedragen door de zeescheepvaart. Dit betreft de stilliggende zeeschepen in Nederlandse havens en ankergebieden en varende zeeschepen op Nederlands grondgebied en het Nederlands Continentaal Plat (NCP). Vergeleken met de cijfers van 2008 is dit een significante reductie die vooral het gevolg is van een verdere aanscherping van het zwavelgehalte in de scheepsbrandstoffen voor het SECA-vaargebied. Het Nederlands Emissie Plafond (NEC) 2010 is ter vergelijking vastgesteld op 50 Kton. De plafonds zijn voor enkele stoffen op Europees niveau aan de lidstaten opgelegd. Het doel hiervan is om aantasting van de leefomgeving door verzurende en eutrofiërende stoffen te verminderen. Bij de beoordeling zijn de industrie, energie en raffinaderijen, verkeer, consumenten, HDO en bouw en landbouw betrokken. In 2020 zullen aangescherpte NEC gebruikt worden. Voor zwavedioxide is de NEC vastgesteld op 47 Kton per jaar (zie Bijlage E). Uitgezonderd hiervan is de zeescheepvaart.

Kooldioxide en koolmonoxide

Kooldioxide is een gasvormige stof en ontstaat chemisch op een identieke manier als het hiervoor behandelde zwavedioxide. De

bunkerolie is grotendeels samengesteld uit een zeer grote diversiteit aan koolwaterstoffen. Dit betekent dat het element koolstof zeer rijkelijk (orde grootte 80 massaprocenten) aanwezig is, zodat tijdens de verbranding door oxidatie van de aanwezige zuurstof in de verbrandingskamer van de motor relatief substantiële hoeveelheden kooldioxide kunnen ontstaan. Hoewel kooldioxide een zeer belangrijke stof voor de leefbaarheid van de aarde is, is het in te hoge luchtconcentraties schadelijk vanwege het broeikaseffect en de daarmee verwachte klimaatverandering van de aarde (IPCC). De GWP (Global Warming Potential) van kooldioxide is gesteld op 1. Het broeikasvermogen of GWP van een stof geeft aan in welke mate deze stof bijdraagt aan de opwarming van de aarde ten opzichte van eenzelfde hoeveelheid kooldioxide, gezien over een periode van honderd jaar. De levensduur van (H)CFK's is vele malen groter dan die van kooldioxide zodat de GWP vaak meer dan duizenden malen groter is (bron: Chemiekaarten).

Indien de verbranding onvolledig is ontstaat naast kooldioxide ook koolmonoxide. De verbranding gebeurt onvolledig indien er bijvoorbeeld te weinig zuurstof aanwezig is of de temperatuur van de verbranding te laag is. Koolmonoxide is een brandgevaarlijk en humaan-toxisch gasvormige stof.

In het CBS/PBL/TNO/RWS-rapport staat dat de totale emissie van kooldioxide door de zeeschepen in 2011 2,9% is van het totaal aan geëmitteerde kooldioxide in Nederland. Voor koolmonoxide is dat 3,9%. Op de website van de emissieregistratie bedraagt in 2014 de totale jaarlijkse Nederlandse luchtemissie van kooldioxide 177 Mton. De bijdrage van de zeescheepvaart was in dat jaar 4,8 Mton ofwel 2,7%. De luchtemissie van koolmonoxide in 2014 was afgerond 644 Kton. Hiervan was 18 Kton bijgedragen door de zeescheepvaart.

Voor koolmonoxide is geen NEC vastgesteld. Koolstofdioxide en andere broeikasgassen worden niet via NEC, maar in andere kaders gereguleerd.

Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK's)

De PAK's vormen een groep van honderden individuele organische verbindingen die twee of meer benzeenringen bevatten. Elk van de PAK-verbindingen kunnen uiteenlopende toxische eigenschappen bevatten. Ze ontstaan standaard bij onvolledige verbrandingsprocessen van organische stoffen, zoals scheepsbrandstoffen. De luchtemissies van PAK's kunnen gebeuren doordat vooral de residuale olie, die de basis vormt van de stookolie, de hoogmoleculaire PAK's bevat. Tijdens de verbranding kunnen de PAK's in andere PAK's worden omgezet door kraken (eliminatie) of omzettingen. PAK's kunnen ook ontstaan uit andere koolwaterstof verbindingen met aromatische molecuulstructuren. Dit zijn voornamelijk verbindingen met één of meerdere benzeenringen. Typisch chemische mechanismen zijn onder andere eliminatie, substitutie, additie, reductie, oxidatie, (de)hydrogenatie en combinaties hiervan.

Afhankelijk van de molecuulstructuur en de daarmee samenhangende massa kunnen individuele PAK-verbindingen gasvormig, vloeibaar of een vaste stof zijn onder atmosferische condities van luchtdruk en temperatuur. PAK's zijn gevaarlijk vanwege hun persistentie, het bioaccumulerend vermogen en humaan-toxische eigenschappen. Benzo(a)pyreen is bij blootstelling in het menselijk lichaam

kankerverwekkend. Een verwante stofgroep die ook geëmitteerd kan worden zijn de nitro-PAK en oxy-PAK. Dit zijn PAK's die op moleculair niveau één of meerdere NO₂-functionele groep(en) en/of zuurstofatomen bevat(ten).

In de rookgaskanalen van de zeeschepen zullen de PAK's zich grotendeels gaan hechten aan de fijnstofdeeltjes en aerosolen die ook emitteren. Dit gebeurt vanwege de lage dampspanning en de hydrofobiciteit van vooral hoogmoleculaire PAK's met vier of meer benzeenringen in hun molecuulstructuur. Dit impliceert dat de PAK's in de rookgassen zich zullen verspreiden volgens de fysische transportverschijnselen van fijnstof en aerosolen.

Op grond van voorgaande toelichting is te verwachten dat de luchtemissie van PAK's door de zeeschepen toeneemt naarmate de bunkerolie een hoger PAK-gehalte bevat. Blendcomponenten met een hoog PAK-gehalte die in de zwarte stoffenlijst staan zijn koolteer en creosootolie. Deze zijn ongewenst om als blendcomponenten te gebruiken bij de productie van bunkerolie. Zoals eerder in dit rapport is toegelicht bevatten residuale scheepsbrandstoffen 'van nature' al hoge PAK-gehalten en is het ongewenst om het PAK-gehalte substantieel extra te verhogen door bijmenging van producten met een hoog PAK-gehalte zoals steenkoolteer en creosootolie.

Op de website van de emissieregistratie zijn gegevens te vinden van zeven afzonderlijke EPA PAK's maar niet als totaal. We noemen ze hier.

Tabel 6: Luchtemissie van PAK's door de zeescheepvaart vergeleken met uitlaatgassen wegverkeer en de luchtemissie van alle geregistreerde bronnen in Nederland opgegeven in kilogram in 2014 (bron: website emissieregistratie)

Metaal	Luchtemissie zeescheepvaart¹	Luchtemissie uitlaatgassen wegverkeer	Totale luchtemissie Nederland
naftaleen	6909	37.680	-
fluorantheen	114	653	-
Anthraceen	74	389	-
Benzo(a)pyreen	16	67	1614
Benzo(k)fluorantheen	6,5	49	797
Benzo(b)fluorantheen	13	64	1513
Indeno(123cd)pyreen	0,003	46	803

1) Totaal van de luchtemissies van varende schepen op Nederlands grondgebied en het NCP en stilliggende schepen in ankergebieden en havens.

Samenvattend is de luchtemissie van de individuele PAK-verbindingen op Nederlands grondgebied door de zeescheepvaart nogal verschillend (duizendste procent tot 20%) in omvang. Vergeleken met die van de uitlaatgassen van het wegverkeer zijn de luchtemissies circa een factor 5 lager. Een uitzondering vormt indeno(123cd)pyreen met een factor 15300 lagere luchtemissie, maar in alle gevallen zijn de luchtemissies significant lager. De luchtemissie door het wegverkeer vergeleken met die van het totaal is vrij constant een factor 15 tot 25.

Wereldwijd en buiten de SECA-vaargebieden is te verwachten dat de luchtemissie van de PAK's door zeeschepen als geheel substantieel hoger is, omdat de zeeschepen met zwaardere stookolie mogen varen.

Metalen

Bij de verbranding van bunkerolie komen (zware) metalen in de rookgassen vrij zoals aluminium, ijzer, calcium, magnesium, arseen, cadmium, koper, nikkel, vanadium en zink.

De meeste metalen kan men verklaren op basis van de herkomst van de ruwe aardolie (vanadium, arseen) en de productiemethode in een olieraffinage waar men katalysatoren van metaalverbindingen (nikkel, koper, aluminium, silicium), additieven en blendcomponenten toepast. In de rookgassen hechten ze zich grotendeels aan de geëmitteerde stofdeeltjes en verspreiden zich op die manier via de lucht en de depositie op de landbodem en het oppervlaktewater op identieke wijze als de PAK's. De metalen kunnen vervolgens afhankelijk van hun eigenschappen verschillende chemische reacties ondergaan zoals oxidatie en reductie tot nieuwe metaalverbindingen.

De metalen en hun verbindingen zijn voor wat betreft de gevaarseigenschappen afhankelijk van de speciatie waarin ze in de leefomgeving kunnen voorkomen. De belangrijkste bedreiging is de accumulatie van toxische metalen en hun verbindingen in het ecosysteem gecombineerd met een grote gevoeligheid van de kwetsbare receptoren op schadelijke effecten.

Tabel 7: Luchtemissie metalen door de zeescheepvaart vergeleken met uitlaatgassen wegverkeer en de luchtemissie van alle geregistreerde bronnen in Nederland opgegeven in kilogram in 2014 (bron: website emissieregistratie)

metaal	luchtemissie zeescheepvaart¹	luchtemissie uitlaatgassen wegverkeer	totale luchtemissie nederland
arseen	40	220	-
chromium	211	226	-
cadmium	16	35	-
koper	526	1178	-
kwik	40	-	642
lood	121	41	14.060
nikkel	32.272	209	-
seleen	24	-	524
zink	494	22.560	-

1) Totaal van de luchtemissies van varende schepen op Nederlands grondgebied en het NCP en stilliggende schepen in ankergebieden en havens.

2) De emissies zijn berekend uit het product van de activiteit en de emissiefactor (zie nader uitleg in Bijlage F).

De luchtemissie van de zware metalen verschillen in omvang. Nikkel komt in relatief hoge emissievracht vrij bij de uitstoot van de zeescheepvaart. Het is ruim een factor 150 hoger dan de luchtemissie door de uitlaatgassen van het wegverkeer. De loodemissies van de

zeescheepvaart is een factor 3 hoger dan de bijdrage door het wegverkeer. De emissiebijdrage van chroom is vergelijkbaar met die van het wegverkeer. De luchtemissies van de zeescheepvaart van de overige metalen zoals arseen, cadmium, koper, kwik, seleen en zink zijn lager voor zover vergelijkbaar en dragen aantoonbaar bij aan de totale emissie in Nederland.

Fijnstof (PM₁₀ en PM_{2,5})

Particulate Matter ofwel stofdeeltjes met een aerodynamische diameter van kleiner dan 10 of 2,5 micrometer staan bekend als PM₁₀ en PM_{2,5}. De deeltjes kunnen een vaste stof of een vloeistof zijn. Tot de vaste-stoffractie kan men *black carbon* of *elemental carbon* rekenen. Dit is uitsluitend de fractie koolstof. De vloeistoffractie ontstaan indirect uit de geëmitteerde gas- en dampvormige stoffen zoals NMVOS, NO₂ en SO₂ tot de vorming van aerosolen. De stikstof- en zwaveloxiden kunnen zich omzetten in nitrieten, nitraten, sulfieten en sulfaten in de rijkelijk aanwezige waterdamp van de rookgassen en de atmosfeer. De NMVOS kunnen condenseren. Dit zogeheten secundair fijnstof kenmerkt zich door een deeltjes-diameter variërend in een gebied van 0,01 tot 0,5 micrometer, waardoor ze bij de inhalatoire blootstelling van mensen dieper in de luchtwegen kunnen doordringen en hun schadelijke werking veroorzaken (20).

Diverse onderzoeken van onder andere het RIVM en TNO tonen aan dat het fijnstof in de rookgassen van zeeschepen grotendeels (circa 80%) uit zeer fijn stof (< 2,5 micrometer) bestaat.

In de milieubalans 2009 staat in tabel B1.2a de luchtemissie van PM₁₀ en PM_{2,5} door de zeescheepvaart over 2008 genoemd in. Het betreffen emissiebijdragen in Nederland en het NCP. Voor PM₁₀ bedraagt de emissie 8 Kton en voor PM_{2,5} is dat eveneens 8 Kton. Het totaal van alle emissiebijdragen door andere sectoren in Nederland is respectievelijk 37 Kton en 19 Kton.

Op de website van de emissieregistratie bedraagt de jaarlijkse Nederlandse luchtemissie van PM₁₀ in 2014 afgerond 31 Kton. Hiervan was 4,4 Kton bijgedragen door de zeescheepvaart. De Nederlands Emissie Plafond (NEC) 2010 van PM₁₀ ontbreekt. Voor PM_{2,5} bedraagt de jaarlijkse luchtemissie 16 Kton waarvan de bijdrage door de zeescheepvaart is vastgesteld op 4,2 Kton. Zowel uit de cijfers van de milieubalans 2009 als die van de emissieregistratie blijkt het PM₁₀ van de zeescheepvaart vrijwel volledig uit PM_{2,5} te bestaan. Net als PM₁₀ ontbreekt er een Nederlands Emissie Plafond voor PM_{2,5}. Echter vanaf 2020 zullen nieuwe NEC gebruikt worden en voor het eerst ook die van PM_{2,5}. Het nieuwe emissieplafond is gebaseerd op een reductie van 37% van het niveau van 2005 met een emissie van 21 Kton uitkomend op een NEC van 13,23 Kton PM_{2,5} vanaf 2020.

In het oog springt de reductie van de luchtemissie fijnstof met een halvering in 2014 vergeleken met de luchtemissie in 2008. Dit is onder meer te verklaren door de verdere aanscherping van het zwavelgehalte in bunkerolie in het SECA-vaargebied en doordat de zeeschepen in het SECA-gebied lagere vaarsnelheden gebruiken.

Stikstofoxiden

De stikstofoxiden zoals stikstofdioxide en stikstofmonoxide ontstaan bij verbrandingsprocessen waarbij er hoge temperatuur en hoge luchtdruk heerst en stikstof en zuurstof in de lucht van de verbrandingskamer

voorradij is. Dieselmotoren van zeeschepen voldoen hieraan. Bij normale atmosferische omstandigheden is het een gas maar het kan bij afkoeling vloeibaar worden. Belangrijke gevaarseigenschappen zijn dat de stof in reactie met water(damp) in salpeterzuur kan worden omgezet en daarmee een verzurend effect kan veroorzaken in analogie met zwaveldioxi-den. Verder zijn stikstofoxiden humaan-toxisch bij inhalatoire blootstelling van de algemene bevolking waaronder kwetsbare groepen zoals kinderen en ouderen. Ten slotte spelen stikstofoxiden een rol in de vorming van ozon.

Volgens de studie van het RIVM, ECN en TNO was in 2008 de emissie van stikstofoxiden van varende zeeschepen op het Nederlands Continentaal Plat (NCP) 117 Kton, van stilliggende zeeschepen in de havens 6,5 Kton, en tijdens manoeuvres nabij havens 13,6 Kton. Een totaal van afgerond 137 Kton (16). Dit komt overeen met de rapportage van de milieubalans 2009. In een recent rapport van CBS, PBL, TNO en RWS gepubliceerd in 2013 staat dat de totale uitstoot van stikstofoxiden door de zeeschepen in 2011 29% is van het totaal aan geëmitteerde stikstofoxiden in Nederland (71, 72).

Op de website van de emissieregistratie bedraagt de jaarlijkse Nederlandse luchtemissie in 2014 afgerond 341 Kton. Hiervan was 91 Kton bijgedragen door de zeescheepvaart. Dit is met 27% van de totale uitstoot opnieuw substantieel. De Nederlands Emissie Plafond (NEC) 2010 is vastgesteld op 260 Kton. De aangescherpte NEC is vanaf 2020 vastgesteld op 202 Kton per jaar.

NMVOS

Niet methaan vluchtige organische stoffen komen in de rookgassen voor door onvolledige verbranding van de bunkerolie of brandstof die zonder ontbranding de verbrandingskamer van de scheepsmotor verlaten. In de rookgassen kunnen ze afhankelijk van het kookpunt of dampspanning condensereren tot vloeistof en onderdeel zijn van de aerosolen. De NMVOS kunnen ook hechten aan de vaste stoffractie van het fijnstof. De milieubalans 2009 rapporteert een luchtemissie van NMVOS door de zeescheepvaart varende in de Nederlandse kustwateren en het NCP van 4 Kton in 2008.

Op de website van de emissieregistratie bedroeg de jaarlijkse Nederlandse luchtemissie van NMVOS in 2014 afgerond 151 Kton. Hiervan was 2,7 Kton bijgedragen door de zeescheepvaart. De Nederlands Emissie Plafond (NEC) 2010 vastgesteld op 185 Kton. Vanaf 2020 zal de NEC voor NMVOS op 166 Kton per jaar uitkomen.

6.2 Wetenschappelijke publicaties van gemeten luchtemissies

De luchtemissie van relevante schadelijke stoffen in de rookgassen van zeeschepen zijn ook recent in diverse wetenschappelijke publicaties onderzocht op basis van metingen. Deze onderzoeken hebben als doel om nieuwe inzichten te verkrijgen in de aard en omvang van de luchtemissies van de zeeschepen. De metingen zijn een goede basis om de emissies berekend op basis van emissiefactoren te vergelijken met de meetwaarden. Op deze manier kunnen de gebruikte emissiefactoren indien nodig nauwkeuriger worden vastgesteld. In deze paragraaf geven we enkele voorbeelden van meetcampagnes in het Noorpoolgebied, de Maasmond van Rotterdam, de Nevabaai in de Finse kustwateren, de monding van de Elbe en de Californische kust.

Het RIVM heeft in de periode 2005 tot en met 2011 emissiemetingen uitgevoerd aan honderden varende zeeschepen op de **Westerschelde bij Vlissingen, Terneuzen en Hansweert** en op de **Noordzee en het Noodzeekanaal bij de haven van IJmuiden**. Van deze schepen zijn tevens de samenstelling van de scheepsbrandstof bemonsterd en geanalyseerd op diverse metalen: chloor, broom, fosfor en EOX. Op vergelijkbare manier zijn stilliggende schepen in de havens van Rotterdam en Amsterdam onderzocht op beide karakteristieken. Interessant in dit onderzoek zijn de eerste metingen in 2005 waarin het RIVM tevens eenmalig onderzoek heeft gedaan naar de luchtemissies van dioxinen, furanen, PCB en overige gehalogeneerde verbindingen in het bemonsterde totaalstof van de rookgassen. De metingen zijn uitgevoerd vlakbij de opening van de schoorsteen en richtten zich op de bepaling van de emissieconcentratie stofgebonden componenten in de rookgassen. In dit onderzoek zijn geen emissievrachten bepaald. De volgende conclusies heeft RIVM kunnen trekken op basis van de metingen. De TSP is gemeten tussen 3 en 315 milligram per kubieke meter, het totaal PAK (10 van VROM) tussen 0,4 en 14 microgram per kubieke meter, het totaal magnesium, aluminium, zwavel, chloor, calcium, vanadium, ijzer, nikkel en tin tot maximaal 3000 microgram per kubieke meter, het totaal zink, cadmium, antimoon, telluur en barium tot maximaal 350 microgram per kubieke meter, het totaal lood, titanium, chroom, mangaan, kobalt, koper, seleen, broom, strontium, kwik, thallium en bismut tot maximaal 100 microgram per kubieke meter. De emissie van de stofgebonden dioxinen, dioxineachtige PCB, indicator PCB en organisch gebonden halogeenvbindingen zijn niet boven de bepalingsgrens van de analysemethode aangetoond. Dit ondanks dat enkele HFO-brandstoffen chloorhoudende stoffen boven de aantoonbaarheidsgrens van de EOX en totaal chlooranalyses zijn aangetoond met gehalten maximaal van 23 milligram per kilogram en 44 milligram per kilogram. Verder blijkt dat de concentratie van stofgebonden elementen van MDO (gasolie ofwel lichte stookolie) gestookte scheepsbrandstoffen substantieel lager zijn die van de HFO (zware stookolie). Dit is in overeenstemming met de verwachting. Ten dele kan de aangetoonde luchtconcentratie van stofgebonden elementen verklaard worden uit de elementsamenstelling van de brandstoffen. De PAK zijn eveneens uit de samenstelling van de brandstoffen te verklaren. Voor het aangetoonde tin, kwik, chroom, broom en barium in de rookgassen kan een eenduidige verklaring niet worden gegeven. De metingen in 2005 zijn gebaseerd op het onderzoek van de luchtemissie van elf varende zeeschepen.

In latere jaren zijn de meetprogramma's voortgezet waarbij tevens het zwaveldioxide op afstand is gemeten met Light Detection And Ranging (LIDAR). Hiervoor heeft het RIVM een meetmethode ontwikkeld en gevalideerd. De zwaveldioxide-emissies zijn vervolgens in emissievrachten berekend en uitgedrukt in gram per seconde. Ook zijn de fijnstofemissiemetingen uitgebreid met metingen gedimensioneerd naar drie verschillende fracties.

In 2008 heeft het RIVM aangetoond dat het TSP voor meer dan 90 massaprocent uit ultrafijn PM bestaat. Dit komt overeen met deeltjes tot maximaal een aerodynamische diameter van 0,1 micrometer. In Bijlage D zijn tabellen gegeven van het karakter van het fijnstof naar type brandstof en varend of stilliggend zeeschip (78, 79, 81, 86).

Onderzoekers van het *Atmospheric Processes Research Section, Environment Canada* en het *Climate Chemistry Measurements and Research Section* hebben in 2013 metingen verricht van de invloed van de zeescheepvaart op luchtkwaliteit bij twee meetstations in het Arctisch gebied van Canada. Het gaat om de meetstations in *Cape Dorset* en *Resolute* waar belangrijke vaarroutes zijn voor de zeeschepen in het zomerseizoen. De luchtconcentraties van NO_x , O_3 , SO_2 en $\text{PM}_{2,5}$ zijn met gestandaardiseerde meetmethoden en luchtverspreidingsmodellen bepaald en gemonitord. Het fijnstof $\text{PM}_{2,5}$ is tevens geanalyseerd op de deeltjesgrootteverdeling en het aandeel zogeheten *black carbon (BC)*. Het BC is interessant vanwege de eigenschap dat het zonlicht absorbeert waardoor de energie in de vorm van warmte afgegeven wordt. Met de depositie van dit materiaal ontstaat er tevens het effect dat het ijs wordt bedekt en dientengevolge de terugkaatsing van zonlicht door het ijs verzwakt. Er is het risico dat met een groei van de vaarbewegingen van de zeeschepen in deze kwetsbare poolgebieden een onomkeerbaar proces in gang wordt gezet van opwarming en smelting van het poolijs (11, 84). De procentuele emissie van zeeschepen in Cape Dorset en Resolute van alle emissiebronnen in dit poolgebied zijn met statistische analyses significant te noemen en bedragen voor achtereenvolgens NO_x , O_3 , SO_2 , en $\text{PM}_{2,5}$: 12,9-17,5%; 16,2-18,1%, 16,9-18,3%; 19,5-31,7% en respectievelijk 1,0-7,2%; 2,9-4,8%; 5,5-10,0% en 4,3-9,8%. De samenstelling van de $\text{PM}_{2,5}$ fijnstof bevat op basis van additionele analyses 1,3-9,7% BC van de totale $\text{PM}_{2,5}$ massa in de rookpluim (11).

Onderzoekers van het European Commission Joint Research Centre, Chalmers University of Technology, TNO, RIVM, Finnish Meteorological Institute en Norwegian Institute for Air Research hebben in 2009 zwavel- en stikstofoxiden gemeten met hulp van drie verschillende remote-sensing technieken aan de **havenmond van Rotterdam**. De luchtmissies van 21 in- en uitgaande zeeschepen zijn in de periode 23 tot 27 september in de meetcampagne betrokken. In het onderzoek is gebruikgemaakt van LIDAR-, DOAS- en UV-camera. Deze metingen zijn ook vergeleken met metingen aan boord van een schip. Tevens zijn voor dit schip de emissies berekend aan de hand van het model STEAM (Ship Traffic Emission Assessment Model) ontwikkeld door het Finse onderzoeksinstituut. De onderzoekers concluderen dat met de remote-sensing technieken de emissiefactoren (in eenheden van kg/uur) vrij goed experimenteel kunnen worden bepaald. Uit de vergelijking van de metingen aan boord van een zeeschip en de remote-sensing metingen blijkt dat 14% van de zwavel in de brandstof niet als zwaveldioxide vrijkomt in de rookgassen. Dit lijkt in overeenstemming met de uitkomsten van andere veldmetingen.

In een eerdere publicatie van deze onderzoeksgroep (exclusief het RIVM) zijn de bevindingen van een meetcampagne in de periode 17 tot en met 29 september van hetzelfde jaar (2009) bij Maasmond uitgebracht. Op drie meetlocaties aan de oevers zijn benedenwinds de rookpluimen van 497 zeeschepen bemonsterd en de verzamelde monsters geanalyseerd. De stoffen betreffen SO_2 , NO , NO_2 en PM . De CO_2 -metingen zijn gebruikt om de emissiefactoren te normaliseren op het verbruik van de scheepsbrandstof van elk passerend schip. De verdelingen van de emissiefactoren van SO_2 , NO_x en PM is berekend waarbij rekening is gehouden met de scheepsbeweging, het vermogen van de hoofdmotor en het aantal toeren per minuut. Een belangrijke

constatering is dat in het onderzoek geen verschil is gevonden in 2-slag en 4-slag dieselmotoren voor de emissiefactor van SO_2 . Een toename in SO_2 -emissie is aangetoond vermoedelijk door afnemende bijdrage van de hulpmotoren. Verder is er een lineair verband aangetoond tussen SO_2 - en PM-emissies. De emissiefactor van SO_2 is bepaald tussen 4 en 18 g/kg brandstof. Deze waarden komen overeen met 0,3 respectievelijk 0,9 massaprocent zwavel in de brandstof, zodat dit voldoet aan de SECA-norm. De zwavel die als sulfaten in PM vrijkomen, ontstaat uit 144 gram sulfaten per kilogram zwavel in de brandstof. Dit betekent na berekening dat 4,8% van het totaal aan zwavel emitteert als sulfaten in PM. De gemiddelde diameter van deze fractie van PM is 0,042 micrometer.

De gemiddelde emissiefactor van NO_x is 54 g/kg brandstof. De waarde wordt lager naarmate het aantal toeren per minuut van de motor hoger is. Aanzienlijk lagere emissiefactoren van NO_x vindt men voor 4-slag dieselmotoren gebouwd vanaf 2000. Van het totaal aan stikstofoxiden komt circa 20% voor rekening van NO. Een verband van de verhouding NO_2/NO_x en ozon in de buitenlucht is er niet in de rookpluim van de zeeschepen. Dit impliceert dat de omzetting van NO naar NO_2 met hulp van ozon niet snel plaatsvindt en tijd nodig heeft. Aldus de onderzoekers (1, 6).

Een onderzoeksgroep van wetenschappers uit Finland, Rusland en Zweden heeft het onderzoek van de luchtemissie van zeeschepen in twee meetcampagnes uitgevoerd in de zomerperiode van 2011 en 2012 in de **golf van Finland, de Nevabaai**. De metingen zijn op het land en vanaf twee mobiele platforms (boot en helikopter) uitgevoerd. In totaal zijn 466 rookpluimen van 311 individuele schepen bemonsterd en chemisch geanalyseerd. Hiervan zijn de emissiefactoren van SO_2 , NO_x en PM_{10} bepaald en uitgedrukt in gram per kilogram brandstof. Voor SO_2 bedraagt de emissiefactor tussen de 4,6 en 18,2 g/kg. Op basis van deze metingen is grote overeenkomst geconstateerd met de SECA-norm van 1,0% zwavel in de scheepsbrandstof. De metingen van NO_x komen uit op een gemiddelde van 58 g/kg. Men vindt een 12% lagere waarde dan in andere vergelijkbare studies en verklaart dit door de lagere vaarsnelheid (circa 10 knopen) en daardoor lagere toediening van de brandstof in de motor. Bij de metingen van PM_{10} is circa 70% van de gemeten massa afkomstig van de PM met een diameter kleiner dan 0,3 micrometer. In de deeltjesgrootteverdeling zijn twee fracties te onderscheiden, te weten PM tussen 0,03 en 0,3 micrometer en tussen 2 en 10 micrometer. De gemiddelde emissie is gemeten op een niveau van 0,2 tot 3,4 g/kg brandstof.

Vergelijking van de metingen met die van de modelberekening (STEAM) geeft aan dat er goede overeenkomst aangetoond is voor de emissies van de zeescheepvaart (5).

Een Duitse onderzoeksgroep van het Max Planck Institute for Chemistry en het Institute of Atmospheric Physics van de Johannes Gutenberg University, beide gevestigd in Mainz, heeft een vijfdaagse meetcampagne uitgevoerd in het **kustgebied van de Elbe monding** in 2011. De metingen van de emissies van varende zeeschepen op de vaarroute zijn in de rookpluimen verricht om op basis hiervan emissiefactoren te kunnen bepalen. De kooldioxidemetingen hebben als functie om als aanwijzing te dienen dat er een rookpluim passeert. Met hulp van de

AIS-gegevens is een indeling van de zeeschepen gemaakt in de klasse kleiner dan 5000 ton, tussen 5000 en 30.000 ton en groter dan 30.000 ton. Verder is er onderscheid gemaakt in schepen die een hoge emissie PM en BC lieten zien. In totaal zijn 139 passerende zeeschepen op hun luchtemissie onderzocht. Verder is er informatie gegeven over de vaarsnelheden (tussen 9 en 14 knopen), volume-inhoud 4500 tot 124.000 m³, motorvermogen (circa 3000 tot 40.000 KW), maximum moment (28 tot 44 NM) en het zwavelgehalte in de brandstof (tussen 0,2 en 0,6%).

De gemiddelde SO₂-emissie is 7,7 g/kg brandstof dat goed overeenkomt met maximaal 0,4 massaprocent zwavel in de brandstof. De emissie van PM₁ bedraagt gemiddeld 2,4 g/kg. De PM₁ (diameter kleiner dan 1 micrometer) blijkt gemiddeld voor 72% te bestaan uit OC, 22% uit sulfaten en 6% uit BC. De emissie van BC komt gemiddeld uit op 0,15 g/kg.

In het onderzoek concludeert men dat het PM op basis van de metingen een duidelijk verband geeft met de samenstelling van de brandstof en de karakteristiek van de motor zoals het type, de werking zoals efficiëntie en verbranding en het rookgassysteem. De samenstelling van het PM bestaat hoofdzakelijk uit OC, sulfaten en BC. De OC is vooral afhankelijk van het motortype, de hoeveelheid toegediende brandstof (kans op onvolledige verbranding) en de smeerolie. Het BC is vooral afhankelijk van het motortype. Circa 0,2 massaprocent van de sub micro-aerosolen bestaat uit PAK's. Dat aandeel is groter naarmate de schepen kleiner zijn. De stikstofoxiden zijn direct gerelateerd op basis van de metingen met de verbrandingstemperatuur in de motor. Bij hogere temperatuur is de emissie ook hoger. De deeltjesgrootteverdeling van PM dat voornamelijk uit aerosolen (sulfaten) en OC/BC bestaat vertoont twee verdelingen, te weten rond de 0,03 en vanaf 0,1 micrometer in aerodynamische deeltjesgrootte. De factoren die hierop invloed hebben zijn het vermogen van de motor, het zwavelgehalte in de brandstof en de verkoelings- en verdunningseffecten nadat de emittenten zijn gevormd onmiddellijk na de verbranding in de motor tot en met het vrijkomen uit rookgaskanalen.

De zeeschepen in de klasse < 5000 ton vertonen een lagere emissie van het aantal deeltjes PM, BC en PAK. Daarentegen zijn de emissies van NO, NO₂, NO_x, SO₂, SO₄, OC en PM₁ het hoogst vergeleken met de overige twee klassen (5000-30.000 en > 30.000ton) van zeeschepen. Hierin is een evenredig verband aangetoond van de emissie en de grootte van de zeeschepen (3).

Een onderzoeksgroep met wetenschappers van diverse Amerikaanse en Canadese universiteiten en onderzoeksinstituten heeft in situ aan boord van een schip (R/V Atlantis) metingen van *black carbon* (BC) uitgevoerd in 135 rookpluimen van in totaal 71 varende zeeschepen binnen de **24-mijlszone van de Californische kust**. De schepen voeren allen op laagzwavelige brandstoffen variërend van 0,03 tot 0,4 massaprocent zwavel. De verschillende typen zeeschepen voeren op verschillende typen motoren waaronder *Slow Speed*-, *Medium Speed*- en *High Speed*-motoren. De metingen zijn uitgevoerd met hulp van 5 meter hoge masten op het dek van de Atlantis. De roestvrijstalen masten waren op temperatuur gebracht (geconditioneerd) om de bemonstering van de rookpluimen van de passerende schepen zo integer mogelijk te kunnen

uitvoeren. Tijdens de bemonstering werden de rookpluimen gefilterd over 1 micrometer filter. De gemiddelde aerodynamische diameter van BC is 0,15 micrometer, zodat de filtering geen barrière is voor de te bepalen BC-emissie. De meetapparatuur was in een container op het schip opgesteld. De metingen zijn gerealiseerd met vier verschillende meettechnieken. Te noemen zijn: *Particle Soot Absorption Photometer* (PSAP), *Photo Acoustic Spectrometer* (PAS), *Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer* (SP-AMS) en *Single Particle soot photometer* (SP²). Het artikel doet een poging BC te definiëren. BC is voornamelijk koolstofachtig materiaal dat primair is gevormd in vlammen en als zodanig ook emitteert naar de buitenlucht. De fysische eigenschappen zijn uniek zoals 1) een sterke neiging om licht te absorberen in het zichtbaar gebied van het golflengtespectrum, 2) de massa-absorptie coëfficiënt is ten minste 5 m² per gram bij 550 nanometer, 3) refractie met een verdampingstemperatuur van 4000 K, 4) grafiet met SP² koolstofbindingen in een aggregaat morfologie en 5) onoplosbaarheid in water en veelvoorkomende oplosmiddelen.

De onderzoekers hebben op basis van de metingen van de BC emissie de emissiefactoren berekend naar motortype en scheepstype. Het geometrische gemiddelde van de emissiefactor tussen de drie verschillende motortypen was niet significant verschillend en over alle scheepstypen bedroeg het gemiddelde 0,31 gram BC per kilogram brandstof. De overall gemiddelde bedroeg 0,28 gram BC per kilogram brandstof (9).

6.3 Wetenschappelijke publicaties van berekende luchtemissies

In navolgende tekst zijn enkele recente voorbeelden gegeven van berekende emissies op basis van de beschikbare emissiefactoren en overige relevante informatie zoals de samenstelling van de brandstof, de scheepsafmetingen, de motorkenmerken, de manoeuvres en vaarsnelheden enz. Voorbeelden zijn de haven van Constanta aan de Zwarte Zee (2012), de Turkse zeestraat in de Marman Sea (2015), het Belgische deel van de Noordzee en zijn zeehavens (2008), de emissies van zeeschepen op vaarroutes in het Arctisch gebied (2010) en de kustgebieden van de Noordzee (2010).

Een onderzoeksgroep van de Faculty of Navigation and Naval Management, Naval Academy Mircea cel Batran in Constanta (Roemenië) en de Higher Colleges of Technology, ADMC Business Faculty Abu Dhabi, United Arab Emirates heeft de luchtemissie van schadelijke stoffen van vier typen zeeschepen over een periode van 2006-2012 in de haven van Constanta aan de Zwart Zee berekend op basis van de emissiefactoren en een aantal relevante actoren.

Tabel 8: Vergelijking van luchtemissies van zeeschepen in verschillende delen van de wereld opgegeven in kiloton per jaar (12)

vaargebied	NO _x	SO ₂	CO ₂	HC	PM _{tot}	Source
wereldwijd	11.900	6800	501.000	-	912	Endersen et.al., 2003
Middelandse zee	1.766	1.40	93.600	61	172	ILASA, 2007
Marmara zee	111	87.2	5450	-	4,8	Deniz & Durmuşoglu, 2008
Baltische zee	362	720	1500	13	60	Jalkanen, 2013
NO Atlantische oceaan	764	522	31109	26	67	ILASA, 2007
Zwarte zee	89	65	3.852	3	8	ILASA, 2007
Zwarte zee	85,5	61,6	4.614	3	7,4	Nicolae, 2012

Allereerst staat in dit wetenschappelijke artikel een treffend overzicht van de luchtemissies van relevante schadelijke stoffen in diverse zeegebieden in de wereld. Hierin is luchtemissie van het havengebied van Constanta aan de Zwarte Zee vergeleken met die van andere belangrijke zeevaartgebieden in de wereld. In onderstaande tabel is het overzicht toegelicht (12).

De volgende gegevens van de beschouwde zeeschepen zijn in onderstaande tabel gegeven. Hierin staan onder andere het type schip, het ledig gewicht, het type scheepsmotor en het oppervlakte waarbinnen de schepen varen.

Tabel 9: De gemiddelde scheepskenmerken beschouwd in trend analyses (bron: 12)

scheepstype	Ledig gewicht	A	Motor	N						
				2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
vrachtschip	55.000	12	SS	472	360	415	386	419	401	439
gemengde lading	12.500	12	MS	2862	2935	2881	2748	3145	2879	2692
olietanker	85.000	12	SS	1129	958	957	724	647	632	673
containerschip	76.900	12	MS	841	1059	1201	694	523	577	651

Motor: SS - Slow speed (laag toerental); MS - Medium speed (middelmatig toerental); N - aantal schepen per jaar; A - oppervlakte (Mm).

De onderzoekers geven aanbevelingen in de sfeer van maatregelen aan de haven autoriteiten om aanzienlijk meer te monitoren op de luchtemissies van de zeescheepvaart. Verbeteringen in de energie managementsystemen aan boord van schepen kan effectief zijn in het verminderen van de uitstoot. Ook beveelt men aan om de motorcondities te bewaken en te verbeteren.

Onderzoekers van het Maritiem Instituut van de Universiteit te Gent in België hebben een schatting gemaakt van de geëmitteerde schadelijke stoffen van zeeschepen op **Belgisch Continentaal Plat** en in de vier grootste zeehavens (Gent, Antwerpen, Zeebrugge en Oostende) van de

Belgische kust en stilliggende schepen in ankergebieden. De schattingen zijn gemaakt door data-analyse en berekeningen met emissiefactoren over de periode van een jaar lopende van april 2003 tot april 2004. Diverse gegevens zijn verzameld in het belang van het schatten van de emissies zoals onder andere type zeeschip (er zijn 15 typen onderscheiden), het aantal gemelde zeeschepen per type en hun afgelegde afstand gedurende het beproefde jaar, de vaarsnelheid, het vermogen van de hoofdmotor en hulpmotor. In navolgende tabel is een overzicht gegeven van de vaarsnelheid en het vermogen van de hoofd- en hulpmotor per scheepstype.

Tabel 10: Vaarsnelheden en motorvermogen (ME-AE) per type zeeschip

scheepstype	gemiddelde vaarsnelheid	gemiddelde hoofdmotor	gemiddelde hulpmotor
	(Kn) ^a	power (kW) ^b	power (kW) ^b
olie tankers	14,0	7390	1810
chemicalien tankers	13,7	3959	1502
gas tankers	16,8	4534	1880
veerschepen	15,4	10140	2257
vrachtschepen	14,3	8830	1964
algemene zeeschepen	12,3	3097	1024
containers	19,3	23376	4768
passagierschepen	20,8	18628	3320
RoPax	15,3	15056	4760
koelschepen	16,9	10150	3888
overige lading schepen	13,5	3824	1003
LNG schepen	16,8	4534	1880

^abron: Whall et al., 2002.

^bbron: Llyod's Register of Ships.

In de volgende twee tabellen staan de geschatte emissies toegelicht uitgesplitst naar varende schepen op de Noordzee en nabij of in de zeehavens van België.

Tabel 11: Geschatte luchtemissie van zeeschepen varende op het Belgische deel van de Noordzee in Kton jaar-1

scheepstype	NO _x	SO ₂	CO ₂
olie tankers	0.447	0.351	20.660
chemicalien tankers	0.805	0.537	31.655
gas tankers	0.298	0.434	28.773
veerschepen	7.390	5.305	312.172
lading schepen	1.276	0.756	44.495
algemene zeeschepen	1.708	1.142	67.466
containers	8.008	4.896	288.745
passagierschepen	0.078	0.069	4.115
RoPax	2.449	1.804	126.307
koelschepen	1.013	0.623	36.752
overige ladingschepen	0.076	0.089	5.214
LNG	0	0	17.854
visserij schepen	0.191	0.013	10.500
sleepboten	0.018	0.014	0.868
baggerschepen	0.274	0.222	13.097
totaal	24.030	16.255	1.008.672

Tabel 12: Geschatte luchtemissie van zeeschepen in Belgische zeehavens in Kton jaar-1

scheepstype	NO _x	SO ₂	CO ₂
olie tankers	1.247	1.320	77.771
chemicalien tankers	1.465	1.333	78.233
gas tankers	0.411	0.738	48.662
veerboten	3.362	3.205	188.444
ladingschepen	0.562	0.475	27.945
algemene zeeschepen	1.274	1.163	68.741
containers	2.815	2.425	142.665
pasagierschepen	0.025	0.028	1.652
RoPax	1.512	1.503	100.629
koelschepen	0.564	0.488	28.808
overige ladingschepen	0.007	0.009	0.528
LNG	0	0	1.580
visserij schepen	0	0	0
totaal	13.244	12.687	765.658

De onderzoekers concluderen dat de resultaten zich goed verhouden tot die van soortgelijke data-analyses in Nederland (70 en 71). De totalen op de Nederlandse situatie waren 4801 Kton CO₂, 68 Kton SO₂ en 118 Kton NO_x voor het jaar 2000-2001. Hierbij is onder andere rekening gehouden met een correctie voor het relatief grotere zeegebied van het Nederlands Continentaal Plat.

De resultaten van de totalen aan luchtmissies afkomstig van de varende schepen op het Belgisch Continentaal Plat blijken eveneens heel goed overeen te komen met de ENTEC emissiefactoren berekende emissies. De totalen in dit onderzoek (zie tabel) zijn 1009 Kton CO₂, 16 Kton SO₂ en 24 Kton NO_x en de totalen van EMTEC zijn over het jaar 2000 990 Kton CO₂, 13 Kton SO₂ en 20 Kton NO_x (53).

Een Duitse onderzoeksgroep van het Instituut voor kustonderzoek heeft een analyse gemaakt van de luchtvervuiling in de **kustgebieden van de gehele Noordzee** door de bijdrage van zeeschepen. Voor dit onderzoek heeft men gebruikgemaakt van de scheepsgegevens van *Lloyds Marine Intelligent Unit* (LMIU). Het gaat om onder andere 15.625 zeeschepen, 651.825 scheepsbewegingen op 58.324 verschillende vaarroutes. Tot de zeeschepen worden gerekend schepen met een Gross Tonnages groter dan 100 GT. Verder van belang zijn gegevens over het type zeeschip, motortype, aantal motoren aan boord, toeren per minuut van de motor, brandstoftype, motorvermogen en maximum vaarsnelheid. Er is gerekend met de emissiefactoren van Cooper en Gustafsson (91). Belangrijke conclusies die de onderzoekers trekken zijn dat de bijdrage van zeeschepen aan de luchtvervuiling door de luchtmissie van secundair-aerosolformaties in de kustgebieden van de Noordzee groot is. Vooral de kustgebieden van Noord Duitsland, Denemarken en Zuid-Zweden ondervinden meer dan 50% vervuiling aan sulfaten aerosolen. In het zomerseizoen is eenzelfde orde grootte van meer dan 50% luchtverontreiniging aan nitraten- en ammonium aerosolen toe te rekenen aan bronnen op het land. Duitsland en Denemarken worden het meest blootgesteld. Schepen die vlak langs de kust varen zijn te herkennen aan de berekende NO₂- en SO₂-luchtconcentraties aan de kust. Ze komen zeer duidelijk voor rekening van de zeeschepen en nauwelijks van bronnen op het land. De modelberekeningen laten een overschatting zien van de berekende NO₂- en SO₂-luchtconcentraties en een onderschatting van het secundaire PM samengesteld uit voornamelijk nitraten en sulfaten die ontstaan door de luchtmissie van NO_x en SO_x van de zeeschepen en vervolgens in aerosolen worden omgezet. De onderzoekers stellen vast dat door aanscherping van het zwavelgehalte de luchtverontreiniging door SO₂- en sulfaat aerosolen merkbaar is verminderd, maar dat de NO₂- en nitraat aerosolen juist is toegenomen. Men beredeneert dat een afname van SO₂ onmiddellijk betekent dat het vrijgekomen NO₂ in de rookgassen minder concurrentie ondervindt van SO₂ in de vorming van nitriet- en nitraat aerosolen. Dit negatieve effect is echter minder groot dan het positieve effect van de reductie van sulfaten aerosolen. De onderzoeksgroep uit zijn zorg over de milieurisico's als gevolg van de analyse en de berekende luchtverontreiniging in de kustgebieden. Vooral de sulfaten- en nitraten aerosolen die als secundair PM door zeeschepen worden bijgedragen, leveren additionele eutrofiëring (overmaat aan voedingsstoffen) in de kustwateren en de Oostelijke kustgebieden van

de Noordzee. In dit verband noemen ze ook gevoelige ecosystemen zoals de Waddenzee (75).

Een onderzoeksgroep van wetenschappers van Amerikaanse en Spaanse onderzoeksinstituten en universiteiten heeft de te verwachten positieve effecten van een SECA-maatregel in het **Marmara zeegebied van de Turkse zeestraat nabij de wereldstad Istanboel** onderzocht. Een beperking van het zwavelgehalte in de brandstof voor zeeschepen die in dit gebied varen is nog niet gerealiseerd. De onderzoekers hebben gebruikgemaakt van luchtverspreidingsmodellen om de luchtverontreiniging te schatten door bijdragen van de zeescheepvaart in de Marmara Zee. Vervolgens heeft men modelmatig een doorvertaling gemaakt naar de gezondheidsschade van de algemene bevolking in de kustgebieden waaronder Istanboel en omgeving met een concentratie van circa 14 miljoen burgers. De Marmara Zee is een binnenzee en verbindt de Zwarte Zee met Aegean Zee. Voor het modelleren heeft men het CALPUFF-dispersiemodel gebruikt voor dit onderzoek. Dit model is geschikt voor deze toepassing in retrospectieve studies van atmosferische verontreinigende stoffen (antropogene stoffen). De input behelst de emissiegegevens van de zeeschepen in dit vaargebied. Analooq aan vergelijkbare studies waarin de emissies naar de luchtkwaliteit is geschat heeft men volgens Europese standaarden en protocollen gewerkt. De aannames zijn in overeenstemming met het *Ship Emission Model System* (SEMS). De onderzoekers hebben PM₁₀, PM_{2,5} en SO₂ als de relevante parameters beschouwd in de analyse. De output van de luchtverspreidingsmodellering leidt tot de bepaling van de blootstelling van de burgers aan voornoemde stoffen. Met hulp van het Benefits Mapping and Analysis Program-Community Edition (BenMAP-CE), een GIS tool dat door de US-EPA is ontwikkeld, vertaald men de blootstelling naar gezondheidseffecten. De gehele exercitie hebben de onderzoekers gedaan voor de situatie zonder en met SECA-maatregel. De volgende conclusies zijn getrokken: een reductie van 67% van zeeschepen gerelateerde PM₁₀ en PM_{2,5} en 96% SO₂ is berekend. In Istanboel neemt de jaargemiddelde bijdrage door de zeescheepvaart af met 5 naar 1,7% voor PM₁₀ en PM_{2,5} en 46 naar 4,6% voor SO₂. In de totale regio van het Marmara zeegebied neemt als gevolg daarvan het aantal jaarlijkse ziekenhuisopnames af met 205 gevallen door verminderde blootstelling aan PM₁₀, 460 ziekenhuisopnames door verminderde blootstelling aan PM_{2,5} en 390 ziekenhuisopnames door verminderde blootstelling aan SO₂. Naar schatting zullen jaarlijks 30 burgers minder vroegtijdig overlijden door een verminderde blootstelling aan PM_{2,5}. De onderzoekers lichten toe dat er onzekerheden in de uitkomsten bestaan die te verklaren zijn door de intrinsieke onzekerheden van de gemodelleerde luchtverspreiding van de luchtemissies van PM₁₀, PM_{2,5} en SO₂, de meetonzekerheden bij het bepalen van de luchtkwaliteit voor deze stoffen en de modelapplicatie BenMAP-CE naar gezondheidseffecten. Het artikel geeft geen informatie over de grootte van de onzekerheden (49).

Een Amerikaanse/Canadese onderzoeksgroep heeft onderzoek gedaan naar de luchtemissie van zeeschepen in **het Noordpoolgebied**. Hierbij zijn voor het jaar 2004 de emissies van BC, OC, PM, NO_x, SO_x, CO en CO₂ berekend. Vervolgens zijn met het jaar 2004 als referentie een groot aantal scenario's doorgerekend tot 2050 over de vaarbewegingen

in dit kwetsbare gebied en daarmee samenhangende geschatte emissies. Er is rekening gehouden met een *Business As Usual (BAU)* scenario en een *High Growth (HG)*-scenario. Verder is rekening gehouden met de wereldwijd afgesproken aanscherping van het zwavelgehalte in de scheepsbrandstoffen in internationale wateren in 2020. Tevens is een scenario doorgerekend waarbij allerlei mogelijke technologische verbeteringen aan de motor, de brandstof, de zuivering van de rookgassen aan boord in de berekende emissies zijn verdisconteerd. De onderzoeksgroep heeft speciale aandacht gegeven aan BC. BC ontstaat door onvolledige verbranding van de brandstof en draagt bij aan de uitstoot van PM. Eerder in dit rapport is uitleg gegeven over de eigenschappen van BC. In het poolgebied bestaat er een extra milieurisico van klimaatverandering doordat BC zonlicht absorbeert en warmte afgeeft en het poolijs door depositie van BC minder in staat is om de terugkaatsing van zonlicht te verzorgen. Het cumulatieve effect is dat de temperatuur stijgt en het poolijs smelt. Dit proces kan onomkeerbaar worden bij een te verwachten toename van het aantal zeeschipbewegingen in het Arctisch gebied. Gegevens over de verschillende typen zeeschepen die in het arctisch gebied varen zijn door de onderzoeksgroep bij het Arctic Marine Shipping Assessment (ASMA) overgenomen. Onderstaand overzicht geeft een overzicht over het referentiejaar 2004 (25). Er is gerekend met de emissiefactoren van de IMO-studie (90).

Tabel 13: Scheepvaartverkeer per type zeeschip en seizoen over het jaar 2004 in het Noorpoolgebied

scheepstype	Jaarlijkse vaarten	seizoen	seizoens vaarten
vrachtschepen	1052	winter (december-februari)	3072
containerschepen	2096		
algemene zeeschepen	1403	lente (maart-mei)	3390
overheidsschepen	273		
offshore voorraadschepen	58	zomer (juni-augustus)	4807
passagierschepen	6972		
tankers	2827	herfst (september-november)	3729
sleepboten	317		
totaal vaarten in 2004	14.998		14.998

Note: Containervaart is inclusief de scheepsbewegingen van de oceaan oversteken die dit doorkruisen; dit geldt niet voor de vaarten van andere scheepstypen.

Tabel 14: Berekende luchtmissies van de zeeschepen per type in 2004 in het arctische Noordpoolgebied (mt/j)¹

scheepstype	CO ₂ (1000 mt/y)	BC (mt/y)	OC (mt/y)	SO _x (mt/y)	NO _x (mt/y)	PM (mt/y)	CO (mt/y)
containerschepen ²	2400	260	790	40.000	58.000	3900	5500
algemene lading schepen	2000	220	670	34.000	49.000	3300	4600
vrachtschepen	1200	130	410	21.000	30.000	2000	2800
passagierschepen	1100	120	380	19.000	27.000	1900	2600
tankers	900	100	300	15.000	22.000	1500	2100
overheidsschepen	380	40	130	6000	9000	630	880
sleepboten	40	4	12	600	863	59	82
offshore voorraad schepen	10	1	4	183	263	18	25
transit totaal	8000	880	2700	136.000	196.000	13.300	18.600
visserij schepen ³	3200	350	1080	10 000	58 000	1100	7500
totaal (mt/j) ⁴	11.200	1230	3780	146.000	254.000	14.500	26.100

1. Waarden zijn afgerond op 10 mt/j, behalve voor CO₂ (afgerond op 10.000 mt/j) en waarden rond de nul (zijn afgerond op een geheel getal).
2. Containerschepen inclusief een deel van de trans pacific route binnen het AMSA domein.
3. De gerapporteerde gegevens van visserij schepen zijn schattingen ter vergelijking en zijn niet geleverd in dit overzicht. De schattingen bevatten meer onzekerheid dan de overige gegevens.
4. De totale CO₂ emissies (voor een vergelijking) in het Arctisch gebied is minder dan één procent van de wereldwijd CO₂ emissies van schepen in Sect. 2.

Tabel 15: Emissies van zeeschepen in Arctisch vaargebied in 2004 en doorgerekende BAU-scenario's

BAU scenario's	2004	2020	2030	2050
CO ₂ (mt/j)	8 100 000	11 000 000	14 000 000	24 000 000
NO _x as NO ₂ (mt/y)	196 000	231 000	244 000	429 000
SO _x as SO ₂ (mt/j)	136 000	34 000	43 000	76 000
PM (mt/y) ¹	13 000	4700	5900	10 000
CO (mt/j)	19 000	25 000	32 000	56 000
BC (mt/j)	880	1200	1500	2700
OC (mt/j)	2700	1300	1700	3000
MFR BC (mt/j)	880	360	460	800
MFR OC (mt/j)	2700	400	510	890

¹ Afname van PM emissies is het resultaat van huidige regelgeving voor reductie van SO_x emissies en hiermee geassocieerde OC reducties van zeeschepen door lagere zwavelgehalte in de brandstof (90). MFR scenarios gericht op BC reduceert eveneens het totaal PM, door controle van BC direct en indirect door reductie van OC emissies.

Tabel 16: Emissies van zeeschepen in Arctisch vaargebied in 2004 en doorgerekende HG-scenario's

Hoge groei scenario	2004	2020	2030	2050
CO ₂ (mt/j)	8 100 000	13 000 000	19 000 000	43 000 000
NO _x as NO ₂ (mt/j)	196 000	279 000	329 000	752 000
SO _x as SO ₂ (mt/j)	136 000	46 000	58 000	133 000
PM (mt/j) ¹	13 000	5600	7900	18 000
CO (mt/j)	19 000	31 000	43 000	99 000
BC (mt/j)	880	1500	2000	4700
OC (mt/j)	2700	2800	2300	5200
MFR BC (mt/j)	880	480	610	1400
MFR OC (mt/j)	2700	840	690	1570

¹ Afname van PM emissies is het resultaat van huidige regelgeving voor reductie van SO_x emissies en hiermee geassocieerde OC reducties van zeeschepen door lagere zwavelgehalte in de brandstof (90). MFR scenarios gericht op BC reduceert eveneens het totaal PM, door controle van BC direct en indirect door reductie van OC emissies.

6.4 Conclusies

De literatuur gepubliceerd in de afgelopen vijftien jaren geeft een goed beeld van de bijdrage van de zeescheepvaart aan de luchtemissie van schadelijke stoffen in Nederland, Europa en wereldwijd. Voor de Nederlandse situatie is het aandeel substantieel vergeleken met de totale emissie en de luchtemissie van het wegverkeer. Voorbeelden zijn NMVOS, zware metalen (Ni, Pb, As, Hg, Zn, Cr, Cd en Se), PAK's, PM₁₀ en PM_{2,5}, CO₂, CO, SO₂ en NO_x, gerangschikt vanaf 2% tot 50% relatieve bijdrage aan het totaal van de luchtemissie. Voor enkele PAK verbindingen en zware metalen zijn relatieve bijdragen gebaseerd op de totale luchtemissie van het Nederlandse wegverkeer.

Er zijn voldoende onderzoeken te vinden waarin de luchtemissie van schadelijke stoffen is gemeten en berekend. Behalve drukke vaargebieden nabij grote zeehavens zijn er ook studies gedaan in het Arctisch vaargebied van de Noordpool.

Van de gereguleerde stoffen, te weten PM₁₀, PM_{2,5}, CO, SO₂, NO_x, NMVOS en een aantal zware metalen, kan men vaststellen dat de gemeten emissiefactoren goed overeenkomen met de eerder gepubliceerde emissiefactoren in het Lloyds register en IPCC en latere studies van H. Oonk, C. Trozzi en D.A. Cooper.

Tabel 17: Emissiefactoren bepaald op basis van meetcampagnes opgegeven in gram stof per kilogram brandstofverbruik
Maasmond Noordzee, Nederland

NO _x	SO ₂	PM _{2,5}
54	4-18	-
Nevabaai, Finland		
NO _x	SO ₂	PM ₁₀
58	4-18	0,2-3,4
Monding Elbe Noordzee, Duitsland		
NO _x	SO ₂	PM ₁
-	7,7	2,4
Californische kust, VS		
NO _x	SO ₂	PM (BC) ²
-	-	0,28
Gepubliceerde emissiefactoren ¹		
NO _x	SO ₂	PM
53-111	2-70	1,6-2,8

- 1) Lloyds register, engineering register/TNO-rapport R 2003-485/Trozzi C. (zie ook tabellen in Bijlage H van dit rapport).
- 2) Black carbon (BC) draagt voor circa 6 massaprocent bij aan het Particulate Matter (PM), omgerekend is dat 4,6 gram PM per kilogram brandstof.

Indien dat niet het geval zou zijn ontstaat er grondslag om de emissiefactoren bijvoorbeeld aan te passen. Hierdoor ontstaat er een goed actueel beeld van de blootstelling aan de geëmitteerde stoffen.

Nieuw is dat er meer aandacht is voor de niet-gereguleerde stoffen. Denk aan BC, nitro-PAK en oxy-PAK en de zeer fijne fractie PM met een

aerodynamische diameter tussen 0,01 en 0,5 micrometer en carbonyls, zoals formaldehyde en acetaldehyde, die vooral ontstaan bij blends met zuurstofgebonden verbindingen. Er zijn geen studies gevonden over de luchtemissie, de luchtverspreiding en de blootstelling van zware metalen en gehalogeneerde koolwaterstoffen zoals dioxinen en furanen. Zowel de metalen als de dioxinen zullen zich in de rookgassen op dezelfde manier als de PAK's grotendeels binden aan het fijnstof en zich op die manier verspreiden in het milieu.

Interessant is de vraag wat de samenstelling van het fijnstof is die de zeeschepen uitstoten tijdens de vaart en als ze stilliggen in ankergebieden of de zeehavens; wijkt dit bijvoorbeeld significant af van het fijnstof uit andere emissiebronnen waarbij fossiele brandstoffen worden gebruikt. Hiervan zijn geen (uitputtende) studies gevonden. Ook het *Dossier Fijnstof* heeft het over een 'niet nader gedefinieerd' deel van het fijnstof (19).

Dit literatuuronderzoek heeft tevens geen studies opgeleverd, die antwoord geven op de vraag welke gevaarlijke stoffen anders dan de gereguleerde stoffen en de hierboven genoemde niet-gereguleerde stoffen kunnen ontstaan of zijn aangetoond bij het gebruik van reststromen of afvalstoffen in bunkerolie tijdens de vaart. Anderzijds kan men beredeneren dat in verbrandingsprocessen in de scheepsmotor nauwelijks grote afwijkingen in de samenstelling van de rookgassen zijn te verwachten dan wat men nu weet van processen in verbrandingsmotoren.

De conclusie is te trekken dat er geen technische onderzoeken in de wetenschappelijke literatuur zijn gevonden waarin het verband is gelegd tussen de chemische samenstelling van de bunkerolie en de effecten op de luchtemissies van schadelijke stoffen. Dit geldt voor de brandstofkwaliteit volgens een geaccepteerde productiemethode en die waarbij één of meerdere van de stoffen van de zwarte stoffenlijst zijn bijgemengd.

7 Milieurisico's luchtmissie zeescheepvaart

Als gevolg van de winning van ruwe aardolie, de conservering, het transport, de olieraffinage, het gebruik van additieven en blendcomponenten en de gewenste verbrandingseigenschappen zijn de fysische eigenschappen en de chemische samenstelling van het eindproduct van de bunkerolie zeer gevarieerd. Het is daarmee zeer lastig om een representatieve samenstelling van de bunkerolie te beschrijven. Een referentiesamenstelling zou kunnen helpen om afwijkingen scherper in beeld te kunnen krijgen. Wel is inzichtelijk binnen welk spectrum aan stoffen en stofgroepen in aard en hoeveelheden in de bunkerolie verwacht kan worden.

Verder kunnen additieven worden toegevoegd zoals stabilisatoren ter bescherming van de integriteit van de bunkerolie, processtoffen om de productie van bunkerolie te optimaliseren en stoffen om de verbrandingseigenschappen te verbeteren. De additieven komen in een bandbreedte van 0,01 tot enkele massaprocenten in bunkerolie voor. De blendcomponenten komen hoofdzakelijk uit de olieraffinage en de petrochemische industrie en kunnen illegaal toegepast zijn als reststromen of afvalstoffen. Ze hebben daarmee een zeer verschillende oorsprong en dientengevolge een verschillende chemische samenstelling met verschillende fysisch-chemische eigenschappen. De gehalten van blends in de bunkerolie zijn meestal hoger dan die van de additieven, te weten in een gebied van 1 tot 15 massaprocent.

Uit het onderzoek naar de REACH-registratiegegevens kan informatie worden verkregen over de toepassing van stoffen in of als brandstof. Als de toepassing als brandstof niet is opgenomen in het registratiedossier mag een stof daarvoor niet worden aangewend. Dit is voor een aantal stoffen vastgesteld. Om duidelijk te krijgen of een stof kan worden gebruikt in de specifieke toepassing als scheepsbrandstof moet goed naar de beschrijving van het gebruik worden gekeken. Afhankelijk van het detailniveau van de beschrijving kan hier wel of geen uitspraak over worden gedaan. Verder kunnen stoffen als bestanddeel of verontreiniging aanwezig zijn in een bepaald petrochemisch product. Het gaat veelal om producten met complexe samenstelling die onder REACH als stof worden geregistreerd. Zo kan het voorkomen dat voor sommige stoffen als zodanig het gebruik als brandstof niet is opgenomen in het REACH-registratiedossier maar dat de stof wel aanwezig is in het geregistreerde petrochemisch product dat als brandstof wordt gebruikt.

In deze literatuurstudie kon een extra milieurisico niet aangetoond worden die het gevolg kan zijn van het stoken van bunkerolie waarin (illegaal) reststromen of afvalstoffen zijn bijgemengd in de zeescheepvaart. Er zijn geen technische onderzoeken in de wetenschappelijke literatuur gevonden waarin het verband is blootgelegd van de chemische samenstelling van de bunkerolie en de effecten op de luchtmissies van schadelijke stoffen voor brandstoffen waarbij één of meerdere van de stoffen van de zwarte stoffenlijst zijn bijgemengd. Dit betekent niet dat een verhoogd milieurisico door het bijmengen van afvalstoffen van de zwarte stoffenlijst niet aanwezig zou

zijn. Veel is nog onduidelijk. Uit het REACH-spoor is op dit terrein ook geen aanvullende informatie verkregen. Dit komt onder andere doordat de verbrandingsproducten die ontstaan tijdens het gebruik, ondanks dat dit wel zou moeten, niet worden meegenomen in de beoordeling van stoffen. Verder is het zo dat voor geregistreerde stoffen die als intrinsiek veilig worden beschouwd (niet geclassificeerd) er geen chemische veiligheidsbeoordeling hoeft te worden uitgevoerd waardoor er, als dat al zou worden gedaan, geen risicobeoordeling kan of hoeft te worden uitgevoerd met inachtneming van de gevormde verbrandingsproducten.

Op basis van de beschikbare kennis van de samenstelling van de bunkerolie en de gevaarseigenschappen van de stoffen in de zwarte stoffenlijst is de aard van de rookgassamenstelling van de zeeschepen vrij goed te schatten. De zwarte stoffenlijst bevat grotendeels stoffen die ook in aardolie voorkomen. Een uitzondering hierop zijn de toegevoegde stromen en afvalstoffen met bestanddelen die van nature niet voorkomen in aardolie, waarmee bunkerolie wordt geproduceerd. Het gaat om zware metalen zoals cadmium en kwik (en hun verbindingen) en organohalogeenvverbindingen. Veel moeilijker is te schatten in welke hoeveelheden de rookgasbestanddelen geëmitteerd worden als een zeeschip met een dergelijke bunkerolie vaart.

Wel zijn de luchtemissies van schadelijke stoffen genoemd die nu nog niet of ten dele niet in monitoringprogramma's en emissieregistraties worden meegenomen op nationale en internationale schaal. We noemen nitro-PAK, oxy-PAK, carbonyls (formaldehyde en aceetaldehyde), zeer fijn stof ($PM_{0,5}$ en $PM_{0,1}$), de samenstelling hiervan zoals sulfaten, nitraten, (zware)metalen, NMVOS, black carbon, organohalogeenvverbindingen zoals dioxinen, furanen, PCB en overige chloor- en broomhoudende verbindingen.

De schadelijke stoffen in de rookgassen verspreiden zich over grote afstanden. Dit effect is sterker voor zeeschepen die buiten de SECA-gebieden varen op open zee en oceanen. Deze schepen mogen op brandstoffen met een hoger wettelijk toegelaten zwavelgehalte varen. Dergelijke brandstof kwaliteit veroorzaakt tijdens de vaart een significant hogere luchtemissie van zwaveldioxide en de zeer fijne fractie van PM_{10} (aerosolen met sulfaten). De uitstoot van zeer fijn stof is een zeer geschikt dragermateriaal voor veel van de hierboven genoemde schadelijke stoffen die eveneens in de rookgassen voor kunnen komen. Ofschoon een extra milieurisico door onvoldoende informatie in de literatuur niet kan worden aangetoond draagt de luchtemissie van schadelijke stoffen wel bij tot een risico op blootstelling van kwetsbare receptoren in het biotisch en abiotisch ecosysteem op het land en het oppervlaktewater aan deze stoffen. Hierin gedragen de geëmitteerde stoffen zich op verschillende manieren en vinden ze uiteindelijk hun weg om schadelijke effecten te veroorzaken. De volgende stoffen komen in de rookgassen vrij zoals; SO_2 , NO_x , CO, PAK, nitro-PAK, oxy-PAK, carbonyls (formaldehyde en aceetaldehyde), ozon, fijn stof (PM_{10} , $PM_{2,5}$), zeer fijn stof (PM_1 , $PM_{0,5}$, $PM_{0,1}$), de samenstelling hiervan zoals sulfaten, nitraten, (zware)metalen, NMVOS, black carbon, waterstofchloride, waterstofbromide, waterstofsulfide, organohalogeenvverbindingen zoals dioxinen, furanen, PCB en varianten hierop. Deze stoffen kenmerken zich door verschillende

gevaarseigenschappen zoals persistentie, bioaccumulatie, toxiciteit, carcinogeniteit, verzuring en corrosie.

Veel aandacht gaat uit naar de kooldioxide-emissie vanwege het broeikaseffect van dit gas. Ook het black carbon krijgt steeds meer aandacht, omdat ze in de rookgassen van de zeeschepen vrijkomen die in toenemende mate in het kwetsbare Noordpoolgebied varen. Black carbon is schadelijk doordat het extra bijdraagt aan verdere opwarming in dit gebied.

Literatuurlijst

- 1) B. Alfoldy, J.B. Loov, F. Lagler, J. Mellqvist, N. Berg, J. Beecken, H. Weststrate, J. Duyzer, L. Bencs, B. Horemans, F. Cavalli, J.P. Putaud, G. Janssens-Maenhout, A.P. Csord, R. van Grieken, A. Borowiak en J. Hjorth
Measurements of air pollution emission factors for marine transportation in SECA
 Atmos. Meas. Tech., 6, 1777-1791, 2013
- 2) J. Westerlund, M. Hallquist en A.M. Hallquist
Characterization of fleet emissions from ships through multi individual determination of size-resolved particle emissions in a coastal area
 Atmospheric Environment, 112, 159-166, 2015
- 3) J.M. Diesch, F. Drewnick, T. Klimach en S. Borrmann
Investigation of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany
 Atmos. Chem. Phys., 13, 3603-3618, 2013
- 4) L. Pirjola, A. Pajunoja, J. Walden, J.P. Jalkanen, T. Rönkkö, A. Kousa, en T. Koskentalo
Mobile measurements of ship emissions in two harbour areas in Finland
 Atmos. Meas. Tech., 7, 149-161, 2014
- 5) J. Beecken, J. Mellqvist, K. Salo, J. Ekholm, J.P. Jalkanen, L. Johansson, V. Litvinenko, K. Volodin en D.A. Frank-Kamenetsky
Emission factors of SO₂, NO_x and particles from ships in Neva Bay from ground-based and helicopter-borne measurements and AIS-based modeling
 Atmos. Chem. Phys., 15, 5229-5241, 2015
- 6) J. M. Balzani Lööv, B. Alfoldy, L.F.L. Gast, J. Hjorth, F. Lagler, J. Mellqvist, J. Beecken, N. Berg, J. Duyzer, H. Weststrate, D.P.J. Swart, A.J.C. Berkhout, J.P. Jalkanen, A.J. Prata, G.R. van der Hoff en A. Borowiak
Field test of available methods to measure remotely SO_x and NO_x emissions from ships
 Atmos. Meas. Tech., 7, 2597-2613, 2014
- 7) H. Agrawal, W. Welch, J.W. Miller en D.R. Cocker
Emission measurements from a Crude Oil Tanker at Sea
 Environ. Sci. Technol., 42, 7098-7103, 2008
- 8) C.D. Cappa, E.J. Williams, D.A. Lack, G.M. Buffaloe, D. Coffman, K.L. Hayden, S.C. Herndon, B.M. Lerner, S.-M. Li, P. Massoli, R. McLaren, I. Nuaaman, T.B. Onasch en P. K. Quinn
A case study into the measurement of ship emissions from

- plume intercepts of the NOAA ship Miller Freeman**
Atmos. Chem. Phys., 14, 1337-1352, 2014
- 9) G.M. Buffaloe, D.A. Lack, E.J. Williams, D. Coffman, K.L. Hayden, B.M. Lerner, S.M. Li, I. Nuaaman, P. Massoli, T. B. Onasch, P. K. Quinn en C.D. Cappa
Black carbon emissions from in-use ships: a California regional assessment
Atmos. Chem. Phys., 14, 1881-1896, 2014
- 10) D.A. Lack en J.J. Corbett
Black carbon from ships: a review of the effects of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing
Atmos. Chem. Phys., 12, 3985-4000, 2012
- 11) A.A. Aliabadi, M. Staebler en S. Sharma
Air quality monitoring in communities of the Canadian Arctic during the high shipping season with a focus on local and marine pollution
Atmos. Chem. Phys., 15, 2651-2673, 2015
- 12) F. Nicolae, C. Popa en H. Beizadea
Shipping air pollution assessment. Study case on port of constanta
14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014
- 13) R. Sausen, S. Unterstrasser en A. Blum
Proceedings of the 3rd international conference on transport, atmosphere and climate (TAC-3)
Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt Institut für Physik der Atmosphäre Oberpfaffenhofen
- 14) M. Giernalczyk en Z. Górski
Analysis concerning possibilities of reduction of toxic substances and CO₂ emission by use of dual fuel diesel engines for seagoing ships main propulsion
Journal of KONES Powertrain and Transport, Vol. 21, No. 2 2014
- 15) **Emissions of transboundary air pollutants in the Netherlands 1990-2013**
RIVM 2014-0166, 2015
- 16) H.D. v. d. Gon en J. Hulskotte
Methodologies for estimating shipping emissions in the Netherlands, a documentation of currently used emission factors and related activity data
Coproductie van ECN, TNO en PBL (RIVM) uitgevoerd in opdracht van ministerie VROM, 2010
- 17) S.C. Kasifa
Scheepvaart en Milieu – mogelijkheden voor emissiereductie
RIVM-rapport 773002019/2002, 2002

- 18) **Ketenanalyse brandstoffen en brandstofadditieven**
RIVM-rapport 2015-0063
- 19) **RIVM Dossier fijnstof**
2013
- 20) S. Oeder, T. Kanashova, O. Sippula, S.C. Sapcaru, T. Streibel, J.M. Arteaga-Salas, et al.
Particulate Matter from Both Heavy Fuel Oil and Diesel Fuel Shipping Emissions Show Strong Biological Effects on Human Lung Cells at Realistic and Comparable In Vitro Exposure Conditions
PLOS one, 2015
- 21) V. Matthias, I. Bewersdorff, A. Aulinger en M. Quante
The contribution of ship emissions to air pollution in the North Sea regions
Environmental Pollution, 158, 2241-2250, 2010
- 22) A. Ahmed, J. Reda, J. Schnelle-Kreis, G. Orasche, J. Abbaszade, J. Lintelmann, J.M. Arteaga-Salas, B. Stengel, R. Rabe, H. Harndorf, O. Sippula, T. Streibel en R. Zimmermann
Gas phase carbonyl compounds in ship emissions: Differences between diesel fuel and heavy fuel oil operation
Atmospheric Environ., 112, 370-380, 2015
- 23) V. Celo, E. Dabek-Zlotorzynska en M. McCurdy
Chemical Characterization of Exhaust Emissions from Selected Canadian Marine Vessels: The Case of Trace Metals and Lanthanoids
Environ. Sci. Technol., 49, 5220-522, 2015
- 24) J.J Corbett, J.J Winbrake, E.H. Green, P. Kasibhatla, V. Eyring en A. Lauer
Mortality from Ship Emissions: a Global Assessment
Environ.Sci.Technol., 41, 8512-8518, 2007
- 25) J.J. Corbett, D.A. Lack, J.J Winebrake, S. Harder, J.A. Silberman en M. Gold
Arctic shipping emissions inventories and future scenarios
Atmos. Chem. and Phys., 10, 9689-9704, 2010
- 26) G. Chen, G. Huey, M. Trainer, D. Nicks, J. Corbett et al.
An investigation of the chemistry of ship emission plumes during ITCT 2002
Journal of Geophysical Research, 119, 2005
- 27) M. Kasper, K. Sattler, S.K. Siegmann, T.U. Matter en H.C. Siegmann
The influence of fuel additives on the formation of carbon during combustion
J.Aerosol Sci. vol.30, no 2. 217-225, 1999

- 28) A. Koelmans, M.T.O. Jonker, G. Cornelissen, T.D. Bucheli, P.C.M. v. Noort en O. Gustafsson
Black carbon: The reverse of its dark side
 Chemosphere, 63, 365-377, 2006
- 29) E.J Highwood en R.P. Kinnersley
When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health
 Environ. Int., 32, 560-566, 2006
- 30) S. Brynolf, E. Fridell en K. Andersson
Environmental assessment of marine fuels: liquefied natural gas, liquefied biogas, methanol and bio-methanol
 Journal of cleaner production, 74, 86-95, 2014
- 31) E. dos Santos Prucole, R. Rodrigues da Cunha Pinto en M. L. Murta Valle
Use of biodiesel in marine fuel formulation: A study of combustion quality
 Fuel Processing Technology, 122, 91-97, 2014
- 32) J. Kleeblatt, B. Stengel, C. Radischat, J. Passig, T. Streibel, O. Sippula, R. Rabe, H. Harndorf en R. Zimmermann
Needle trap sampling thermal-desorption resonance enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometry of analysis of marine diesel engine exhaust
 Anal. Methods., 7, 3608-3617, 2015
- 33) **Styrene undermining bunkers and crew**
 MER. June 2005
- 34) **More off-specs found via chemical screening**
 MER. July/august 2009
- 35) P.Y. Hsieh, K.R. Abel en T.J. Bruno
Analysis of marine diesel fuel with the advanced distillation curve method
 Energy fuels, 27, 804-810, 2013
- 36) M. R. Canagaratna, P. Massoli, E.C. Browne et al.
Chemical compositions of black carbon particle cores and coatings via soot particle aerosol mass spectrometry with photoionization and electron ionization
 J. Phys. Chem. A, 119, 4589-4599, 2015
- 37) **Air pollution from ships**
 Jointpartners: Airclim, The North Sea Foundation, European Environmental Bureau, Seas at Risk, Transport & Environment, Bellona Foundation; 2011 Website van CONCAWE
- 38) **Chemicals used in crude oil production and impact for imported crudes**
 CONCAWE, version 5 november 2008

- 39) **Additives in liquid hydrocarbon fuels and blending streams imported into the EU under REACH**
CONCAWE, version 18 november 2008
- 40) **Chemicals used in condensate production and impact for imported natural gas condensates**
CONCAWE, version 26 november 2008
- 41) **Marine fuels and hydrogen sulfide**
CONCAWE, report no. 8/13
- 42) **Transportation and fuels: looking ahead at the future of marine fuels**
CONCAWE, review, volume 23, nr 1, 2014
- 43) **Towards the establishment of a protocol for the quantification of VOC diffuse emissions using open-path remote monitoring techniques: DIAL monitoring of a VOC of known emission flux**
CONCAWE, report no 12/14
- 44) **Hazard classification and labelling of petroleum substances in the European Economic Area – 2014**
CONCAWE, report no 12/14
- 45) Y. Yao, J. Tsai en H. Chiang
Emissions of Organic Air Toxics from a Four-Stroke Motorcycle Using Ethanol-Blended Gasoline
Environmental engineering science, 28, nr. 2, 2011
- 46) R.D. Whitby
Marine diesel engine oils –oil requirements in Europe spark concern for the shipping industry
Tribology & Lubrication Technology, 71, 2015
- 47) S. Bengtsson, K. Andersson en E. Fridell
A comparative life cycle assessment of marine fuels: liquefied gas and three other fossil fuels
Proc. IMechE Vol. 225 part M; J. Engineering for the Maritime environment, 2015
- 48) D.C. Kim, K.C. Song en R.D. Kaushik
Fuel additives for particulate matter/dust reduction
Asian Journal of chemistry, 20, no 8, 5797-5817, 2008
- 49) M. Viana, N. Fann, A. Tobias e.a.
Environmental and health benefits from designating the Marmara Sea and the Turkish Straits as an emission control area (ECA)
Environ. Sci. Technol. 49, 3304-3313, 2015
- 50) A. Sarvi, J. Lyyranen, J. Jkimiemi en R. Zevenhoven
Particulate emissions form large-scale medium-speed diesel

engines: 2. Chemical composition

Fuel Processing Technology 92, 2116-2122, 2011

- 51) A. Sarvi, C. Fogelholm en R. Zevenhoven
Emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 1. Influence of engine operation mode and turbocharger
 Fuel Processing Technology, 89, 510-519, 2008

- 52) A. Roiger, J.L. Thomas, H. Schlager, K.S. Law, J. Kim, A. Schäfler, B. Weinzierl, F. Dahlkötter, I. Krisch, L. Marelle, A. Minikin, J.-C. Raut, A. Reiter, M. Rose, M. Scheibe, P. Stock, R. Baumann, I. Bouarar, C. Clerbaux, M. George, T. Onishi en J. Flemming
Quantifying emerging local anthropogenic emissions in the arctic region
 The ACCESS Aircraft Campaign Experiment
 American Meteorological Society, march 2015

- 53) P. d.Meyer, F. Maes en A. Volckaert
Emissions from international shipping in the Belgian part of the North Sea and the Belgian seaports
 Atmospheric Environment, 42, 196-206, 2008

- 54) E. Butler, G. Devlin en K. McDonnell
Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research – review
 Waste Biomass Valor, 2, 227-255, 2011

- 55) M.N. Nabi en J. E. Hustad
Investigation of engine performance and emissions of a diesel engine with a blend of marine gas oil and synthetic diesel fuel
 Environmental Technology, 33, no. 1, 9-15, 2012

- 56) S. Prasanna Raj Yadav, C.G. Saravanan, R. Vallinayagam, S. Vedharaj en William I. Roberts
Fuel and engine characterization study of catalytically cracked waste transformer oil
 Energy Conversion and Management, 96, 490-498, 2015

- 57) L.M. Castanier en W.E. Brigham
Modifying in-situ combustion with metallic additives
 In situ, 21(1), 27-45, 1997

- 58) S. Kumar, R. Prakash, S. Murugan en R.K. Singh
Performance and emission analysis of blends of waste plastic oil obtained by catalytic pyrolysis of waste HDPE with diesel in a CI engine
 Energy Conversion and Management, 74, 323-331, 2013

- 59) M. Mani, C. Subash en G. Nagarajan
Performance, emission and combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil
 Applied thermal Engineering, 29, 2738-2744, 2009

- 60) O. Arpa en R. Yumrutas
Experimental investigation of gasoline-like fuel obtained from waste lubrication oil on engine performance and exhaust emission
 Fuel Processing Technology, 91, 197-204, 2010
- 61) O. Arpa, R. Yumrutas en O. Kaska
Desulfurization of diesel-like fuel produced from waste lubrication oil and its utilization on engine performance and exhaust emission
 Applied Thermal engineering, 58, 374-381, 2013
- 62) S.I. Wong, N. Ngadi, T.A.T. Abdullah en I.M. Inuwa
Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review
 Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50, 1167-1180, 2015
- 63) S.S. Kalligeros, F. Zannikos, E. Lois en G. Anastopoulos
Monoglyceride content in marine diesel fuel - A Guide
 SAE Int.J. Engines, 2014-01-2775, 2014
- 64) F. Zhang, J. Wang, D. Tian, J. Wang en S. Shuai
Research on unregulated emissions from an alcohols-gasoline blend vehicle using FTIR, HPLC and GC-MS measuring methods
 SAE Int.J. Engines, 6, 2013
- 65) O. Arpa, R. Yumrutas en A. Demirbas
Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolytic distillation
 Applied Energy, 87, 122-127, 2010
- 66) G. Skillas, Z. Qian, U. Baltensperger, U. Matter en H. Burtscher
The influence of additives on the size distribution and composition of particles produced by diesel engines
 Combust.Sci. and Tech. 154, 259-273, 2007
- 67) D.C. Rakopoulos, C.D. Rakopoulos en E.G. Giakoumis
Impact of properties of vegetable oil, bio-diesel, ethanol and n-butanol on the combustion and emissions of turbocharged HDDI diesel engine operating under steady and transient conditions
 Fuel, 156, 1-19, 2015
- 68) X. Wang, C.S. Cheung, Y. Di en Z. Huang
Diesel engine gaseous and particle emissions fueled with diesel-oxygenate blends
 Fuel, 94, 317-323, 2012
- 69) M.N. Nabi en J.E. Hustad
Influence of oxygenates on fine particle and regulated emissions from a diesel engine
 Fuel, 93, 181-188, 2012

- 70) J. Hulskotte, E. Bolt en D. Broekhuizen
EMS-protocol Emissies door verbrandingsmotoren van varende en manoeuvrerende zeeschepen op Nederlands grondgebied
 TNO-MEP, RWS-AVV, versie 1, 22.11.2003
- 71) J. Hulskotte, E. Bolt en D. Broekhuizen
EMS-protocol Emissies door verbrandingsmotoren van varende en manoeuvrerende zeeschepen op Nederlands Continentaal Plat
 TNO-MEP, RWS-AVV, versie 2, 22.11.2003m
- 72) J. Klein, G. Geilenkirchen, J. Hulskotte, A. Hensema, N. Ligterink, P. Fortuin en H. Molnar-in het Veld
Methods for calculating the emissions of transport in the Netherlands
 CBS, TNO, RWS, mei 2013
- 73) **Nationaal Samenwerkingsprogramma Luchtkwaliteit**
 Rapport 2009
- 74) J. van der Ree, P.P. Morgenstern en A. Dusseldorp
Fijn stof van antropogene bronnen- Een literatuurstudie naar samenstelling en verspreiding
 RIVM-rapport 609300016/2010, 2010
- 75) P. Hammingh, J.M.M. Aben, W.F. Blom, B.A. Jimmink, W.J. de Vries en M. Visser
Effectiveness of international emission control measures for North Sea shipping on Dutch air quality
 MNP Report 500092004/2007
- 76) **Milieubalans 2009**
 Planbureau voor de Leefomgeving (PBL), september 2009
 PBL-publicatienummer 500081015
- 77) **Klimaatverandering. Samenvatting van het vijfde IPCC-assessment en een vertaling naar Nederland**
 PBL (Planbureau voor de Leefomgeving) KNMI (Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut) Den Haag/De Bilt, 2015 ISBN: 978-94-91506-89-5 PBL-publicatienummer: 1405
- 78) M.H. Broekman, M.E. Gerlofs-Nijland en D.P.J. Swart
Metingen van de luchtemissie en de samenstelling van brandstoffen van zeeschepen
 RIVM-briefrapport 609021075/2008
- 79) M. Mooij, A.J.C. Berkhout, D.P.J. Swart, G.R. van der Hoff en J.B. Bergwerff
Zwavel dioxide-uitstoot van zeeschepen op afstand gemeten met lidar
 RIVM-rapport 609021115/2011
- 80) M. Mooij en M.G. Mennen
Invloed van zeeschepen op luchtkwaliteit
 RIVM-rapport 609021056/2007

- 81) M. Mooij, M.E. Gerlofs-Nijland en D.P.J. Swart
Zeeschepen: metingen van chemische stoffen in rookgassen en brandstoffen
 RIVM-rapport 609021090/2010
- 82) M.H. Broekman, R.M. Ramlal en M. Boshuis
Chemische analysestrategie van ongewenste bijmengingen in scheepsbrandstoffen
 RIVM-rapport 609021117/2011
- 83) E. Donkers en E. Leemans
Exploratory Survey on Marine Bunker Quality Regulations And Standards
 2007
- 84) **Blends in beeld – Een analyse van de bunkerolieketen**
 Rapport CE Delft, mei 2011
- 85) Zwarte lijst
Technische Commissie i.o.v. Min I&M
 Document, 2013
- 86) M.H. Broekman
Luchtemissie van schadelijke stoffen bij zeeschepen
 RIVM-briefrapport 20051064 IMD mhb, 2006
- 87) M.E. Gerlofs-Nijland e.a.
Impact of increasing the blend ratio of biodiesel on engine emission associated toxicity
 RIVM-rapport 240007001/2014, 2014
- 88) EC (2002)
European Union Risk Assessment Report, Styrene, part I
 Environment, volume 27.
- 89) EC (2015)
Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment
 Chapter R.12: Use description. Version 3.0, December 2015
- 90) O.Buhang, J.J. Corbett, J.J. e.a.
Second IMO Greenhouse Gas Study,
 International Maritime Organization, London, 2009
- 91) D.A. Cooper, T. Gustafsson,
Methodology for calculating emissions form ship: 1. Update of emission factors.
 SMHI Swedish Metrologica land Hydrological Institute, Norrköping, Sweden.
- 92) **Verwijzingen naar veiligheidsinformatiebladen**

Isopropyl alcohol

<http://www.dow.com/webapps/msds/ShowPDF.aspx?id=090003e880681740>

<http://www.dow.com/webapps/msds/MSDSResults.aspx?TPName=isopropanol&Country=NL>

Fuel oil blend

http://www.shell.com/business-customers/trading-and-supply/trading/trading-material-safety-data-sheets/_jcr_content/par/expandablelist/expandablesection_1683490759.file/1447444429400/e6279deafaf37f733e196e382cf4b097/fo-fuel-oil-blend-str-nl.pdf

Residual fuel oil

http://www.shell.com/business-customers/trading-and-supply/trading/trading-material-safety-data-sheets/_jcr_content/par/expandablelist/expandablesection_1683490759.file/1447444335482/90d168f31f91a9bbe72d058e562ae3c3/fo-fuel-oil-residual-cas-68476-33-5-str-nl.pdf

Bijlagen

Bijlage A: additieven —	77
Bijlage B: Raffinageprocessen —	80
Bijlage C: Andere toepassingen van producten uit olieraffinage —	82
Bijlage D: toelichting – Dossier fijnstof – in Nederland —	83
Bijlage E: NEC-stoffen —	85
Bijlage F: Registratie emissies in Nederland —	87
Bijlage G: Gereguleerde stoffen luchtkwaliteit —	89
Bijlage H: Afgeleide emissiefactoren —	90
Bijlage I: Registratiedossiers van de zwarte stoffenlijst —	93

Bijlage A: additieven

In een recent verschenen RIVM-rapport is de diversiteit en toepassing van additieven in brandstoffen toegelicht (18). Hier volgt een inventarisatie.

Antiklopmiddelen of octaanverbeteraar

Deze stoffen verhogen het octaangetal van benzine en voorkomen de ongecontroleerde zelfontbranding van benzine, het zogenaamde pingelen. In het verleden is tetra-ethyllood gebruikt als antiklopmiddel maar dat is inmiddels verboden. Tetra-ethyllood wordt nog wel gebruikt in bepaalde vliegtuigbrandstoffen. In plaats van tetra-ethyllood worden tegenwoordig zuurstof bevattende stoffen gebruikt zoals ethers (MTBE) en alcoholen (ethanol). Vervangers voor tetra-ethyllood in loodvrije benzine zijn onder meer organometaalverbindingen, gebaseerd op ijzer of mangaan. Toevoeging van aromatische koolwaterstoffen zoals xyleen, propylbenzeen, en 1,2,4-trimethylbenzeen, zorgt er ook voor dat het octaangetal van benzine wordt verhoogd.

Antioxidanten

Deze worden toegevoegd om de brandstof te stabiliseren en afbraak van de brandstof tijdens opslag, zoals door vorming van gom via oxidatie van onverzadigde verbindingen, te voorkomen. Als antioxidanten worden gehinderde fenolen en aromatische amines en diamines gebruikt.

Metaalbindende middelen

Door het toevoegen van metaalbindende middelen wordt de stabiliteit van de brandstof verhoogd. Dat komt vooral door het binden van opgeloste metaalionen waardoor de katalyse van oxidatiereacties wordt voorkomen. Een veel gebruikte stof voor zowel benzine als diesel is N,N'-disalicylidene-1,2-propanediamine.

Loodvangers

Loodvangers worden toegepast wanneer loodhoudende verbindingen zijn toegevoegd als antiklopmiddel in bijvoorbeeld bepaalde brandstoffen voor vliegtuigen. Het wordt toegevoegd om vervuiling van de verbrandingsmotor met loodaanslag te voorkomen.

Roestwerende middelen/corrosieremmers

Deze middelen voorkomen de corrosie van koperen en ijzeren onderdelen van het brandstofsysteem en dan vooral de motoronderdelen. Daarmee wordt voorkomen dat metaalionen vrijkomen die het oxidatieproces en vorming van gom versnellen.

Antivriesmiddelen

Dit zorgt ervoor dat het in de brandstof aanwezige water bij temperaturen onder het vriespunt niet bevriest en voorkomt daarmee de vorming van ijskristallen zodat bijvoorbeeld verstopping van brandstoffilters wordt voorkomen. Deze middelen, vaak alcoholen of ethers, worden vooral in vliegtuigbrandstoffen toegepast.

Smeermiddelen/wrijvingsverlager

Smeermiddelen in brandstoffen verminderen vermogensverlies ten gevolge van wrijving in interne verbrandingsmotoren. Deze middelen vervangen de zwavelhoudende stoffen die tijdens het raffinageproces voor laagzwavelige brandstoffen zijn verwijderd. Deze stoffen voorkomen o.a. schade aan de brandstofpompen. Als smeermiddelen worden bijvoorbeeld onverzadigde vetzuren en esters van vetzuren gebruikt.

Detergenten en disperseermiddelen

Disperseermiddelen zorgen ervoor dat onoplosbare deeltjes niet samenklonteren en daarmee niet neerslaan en dus in oplossing blijven. Amineverbindingen (polyamino-amides/imides) en alcoholen worden hiervoor gebruikt. Zie ook afzettingsverwijderaars.

Kleur- en markeerstoffen

Kleurstoffen worden toegevoegd om verschillende typen commerciële brandstof en daarmee samenhangende accijnstarieven te onderscheiden. Een bekende stof die als markeerder aan rode diesel wordt toegevoegd is furfural.

Verbrandings-/cetaanverbeteraar

Dit zijn stoffen die de zelfontbranding van diesel bij compressie verbeteren. Verbrandingsverbeteraars zijn stoffen die tijdens het verbrandingsproces veel vrije radicalen produceren. Hiervoor worden organische nitraatverbindingen en peroxiden gebruikt.

Verbrandingskatalysatoren

Brandstofkatalysatoren zorgen er onder andere voor dat er minder energie nodig is voor het regenereren van roetfilters voor dieselmotoren. Het zijn in brandstof oplosbare organometaalverbindingen van ijzer, colloïdale suspensies van cerium of ijzeroxide of een combinatie daarvan.

(Koude)vloeiverbeteraar (= pour point depressant)

Vloeiverbeteraars voorkomen de vorming van grote waskristallen en het neerslaan van was bij lage temperaturen. Typische voorbeelden van stoffen die hiervoor worden gebruikt zijn ethyleen-vinyl-acetaat.

Polymeren of olefin-ester-copolymeren.

Afzettingsverwijderaars/reinigingsadditief

Deze stoffen zorgen er niet alleen voor dat gevormde aanslag op het binnenwerk van de motor, verbrandingskamer, kleppen en injectors, wordt verwijderd maar zorgen er ook voor dat er in het gehele brandstofsysteem aanslag wordt verwijderd. Afzettingsverwijderaars worden vaak ook wel aangeduid als detergenten. Voorbeelden van deze additieven zijn verbindingen van polyisobuteen (PIB) zoals PIB-amine en succinimides (PIBSI).

Vloeiverbeteraar

Vloeiverbeteraars vormen een dunne laag op oppervlakken waarmee wordt voorkomen dat deeltjes neerslaan en aankoeken en zich geen afzetting kan vormen op de motoronderdelen. Typische verbindingen die hiervoor worden gebruikt zijn poly-alpha olefinen, poly-ethers,

polyglycolen or polypropyleen glycolen en polybuteen glycolen. Deze verbindingen werken ook als stolpuntsverlagers of koudevloeiverbeteraars.

Emulsiebrekers

Emulsiebrekers voorkomen dat emulsies van brandstoffen met water worden gevormd. Hiervoor worden sulfonaten, polyamides, esters, phenolharsen, alcoholethoxylaten en alkylfenoethoxylaten gebruikt.

Antischuimmiddelen

Vooral dieselbrandstoffen hebben de neiging om te gaan schuimen bij het overpompen: om dat te voorkomen worden antischuimmiddelen op basis van polysiloxanen en polyacrylaten toegevoegd. Deze stoffen verlagen de oppervlaktespanning van een schuimbel waardoor deze eerder in elkaar klapt.

Antistatische middelen

Deze stoffen verhogen de elektrische geleidbaarheid van de brandstof. Hierdoor is er minder kans op ophoping van statische elektrische elektriciteit die mogelijk kan leiden tot het vormen van vonken en daarmee gepaard gaand explosiegevaar. Stoffen die elektrische geleidbaarheid van een brandstof verhogen zijn bijvoorbeeld meervoudige alcoholen, zwavelbevattende verbindingen, quaternaire ammoniumverbindingen, in brandstof oplosbare metaalverbindingen van alkylnaftylsulfonzuurzouten van barium en calcium en polysulfonaten.

Biociden

Om vooral tijdens de opslag van brandstoffen te voorkomen dat deze worden aangetast door micro-organismen worden conserveringsmiddelen toegevoegd. Hiervoor worden glutaaraldehyde, morpholines of thiazolines gebruikt.

H₂S-vangers/verwijderaars

Deze stoffen zorgen ervoor dat zwavelwaterstofsulfide, dat kan worden gevormd door een chemische of biologische reactie, wordt gebonden. Typische verbindingen die hiervoor worden gebruikt zijn stikstofverbindingen zoals triazines, ethanolamines en alkyamines.

Pipeline drag reducing additives

Om turbulente stroming in transportleidingen te verminderen worden deze stoffen toegevoegd zodat een betere stroming van ruwe aardolie en motorbrandstoffen wordt bewerkstelligd. De stoffen hechten zich niet aan de wand van de buizen maar gaan in oplossing met de te vervoeren brandstof. Dit type additief is niet toegestaan voor vliegtuigbrandstoffen. Stoffen die hiervoor worden gebruikt zijn vaak hoogmoleculaire polymeren.

Bijlage B: Raffinageprocessen

In olieraffinaderijen past men diverse chemisch technologische processen toe om zo veel mogelijk rendement te realiseren in het produceren van destillaten die hoofzakelijk als brandstoffen en blendcomponenten hun toepassing vinden. Er is onderscheid te maken in olieraffinaderijen die beschikken over minder en meer complexe bewerkingsprocessen. Het zijn de meer complexe inrichtingen die over technieken beschikken om residuale olie te bewerken voor de productie van meer destillaten.

De volgende technieken worden toegepast:

Reforming: dit is een dehydrogenering ofwel het onttrekken van waterstof uit paraffinen en cycloparaffinen tot de vorming van aromatische koolwaterstoffen en iso paraffinen. Het doel van dit proces is het verbeteren van het octaangetal (klopvastheid) van de destillaten zoals benzine. Voor dieselolie is dit proces juist slecht en zou het omgekeerde proces moeten plaatsvinden, te weten *hydrogenering* zoals waterstofadditie aan onverzadigde koolwaterstoffen tot verzadigde koolwaterstoffen en vergroting van het aandeel (cyclo) paraffinen om het cetaangetal te verhogen.

Catalytic Cracking: dit is een proces waarbij oliedestillaten pyrolytisch (zonder zuurstof) onder hoge temperatuur in aanwezigheid van katalysatoren worden omgezet in gasvormige brandstoffen zoals LPG. Een variant is *Fluid Catalytic Cracking* van residuale olie tot het omzetten van hoogwaardiger meer vloeibare olie.

Hydro treating: dit is een proces waarbij onder druk van circa 10 tot 20 MPa (mega pascal), een temperatuur van 200 tot 450 °C en aanwezigheid van kobalt-, nikkel- en molybdeen katalysatoren zwavel, stikstof, zuurstof en metalen uit de olie worden verwijderd. Tevens bereikt men een vermindering van de aromaticiteit in de koolwaterstoffen. Dit is gunstig voor brandstoffen zoals HFO en MDO om in *Compression Ignition (CI) engines* zonder een externe vonk tot ontbranding te komen.

Hydro-cracking gecombineerd met hydro-treatment: dit proces past men toe specifiek bij de behandeling van residuale fracties om enerzijds waterstof toe te voegen en anderzijds koolstof te onttrekken. Residuale fracties bevatten immers een lage verhouding H/C. Het proces van *hydro-treating* is hierboven uitgelegd. *Hydro-cracking* gebeurt onder hogere druk dan *hydro-treating*. Hierbij past men zowel thermisch kraken zoals *visbreaking* en *coking* en *residue catalytic cracking* toe. Omzettingssnelheden van waterstofadditie en koolstofonttrekking ligt tussen 60 tot 90%.

Alkylation, polymerisation en isomeration: dit zijn chemische reactiemechanismen om bijvoorbeeld gasolie in eigenschappen te verbeteren.

Het massapercentage aan residuale olie bij standaard olieraffinaderijen om het residu te behandelen bedraagt circa 43,5%. De meer complexe

olieraffinaderijen bereiken massapercentages van 22,7% aan residuale olie.

Bijlage C: Andere toepassingen van producten uit olieraffinage

Zoals aangegeven vinden de destillaten en residuale brandstoffen hun toepassing hoofdzakelijk als brandstof. Een relatief klein percentage (circa 6% in de VS in 2008) van de producten uit de olieraffinage vinden hun toepassing in de petrochemische industrie. Het gaat om petroleumgas, nafta, kerosine en lichte gasolie. Tevens kan het gaan om methaan, ethaan en vloeibare petroleumgas die uit aardgas worden geproduceerd. De petrochemische industrie maakt van deze grondstoffen diverse basischemicaliën zoals etheen, propheen, butadiëen, benzeen, toluëen en xylenen.

In de tabel is een overzicht van de belangrijkste basischemicaliën, de grondstoffen, de chemische procestechnieken en tussen- en eindproducten genoemd. De tabel heeft betrekking op de situatie in de VS, maar zou evengoed kunnen gelden voor de situatie in andere delen van de wereld.

Tabel 18: Opsomming van de productie van basischemicaliën in de VS

Product	Prijs (€/t)*	Proces	Feedstock	tussen/eind producten
etheen	692-1.084	TC	ethaan, propaan, nafta, gasolie	PE product (50 wt%), antivries, polyester fibers, PVC, PS plastic (schuim), zepen, plastics, detergents
propheen	692-1.279	TC	ethaan, propaan, nafta, gasolie	Polypropyleen, plastics, fibres, foams, Cumeen(IP), C4 alcoholen, oligomeren, zepen, detergents
buta-dieen	602-1.656	TC, DH	ethaan, propaan, nafta, gasolie (TC), butaan, butenen (DH)	Styreen-butadiëen rubber (banden), overage elastomeren, nylon monomeren
benzeen	710-922	CR, HDA	Nafta (CR) Toluëen (HDA)	Styreen (IP), Cumeen (IP), Cyclohexaan (IP), polyurethaan
toluëen	582-828	CR	nafta	benzine octaan verbeteraar, benzeen (IP), TNT (explosief)
xylenen	597-862	CR	nafta	benzine, benzeen, oplosmiddelen, PET, textile fibers, fotografische film, zachte drinkflessen, weekmakers, onverzadigde polyester resins, gealkyleerde resins

* Prijzen gelden voor USA, verrekend naar 2008 €/metrische ton

TC thermal cracking (thermisch kraken); DH dehydration (ontwatering); CR catalytic reforming (katalytische omzetting); HDA hydrodealkylation (hydrodealkylering); IP intermediary product (tussenproduct)

Bijlage D: toelichting – Dossier fijnstof – in Nederland

Volgens het *Dossier Fijnstof* lijkt de samenstelling van PM_{10} en die van $PM_{2,5}$ sterk op elkaar. De aandelen secundair anorganisch aerosol en de totale hoeveelheid aan koolstofhoudend fijnstof zijn dominant. Samen dragen ze twee derde bij aan de PM_{10} - en 80% aan de $PM_{2,5}$ -concentraties. Van deze twee is secundair anorganisch aerosol het meest dominant. Het grove deel fijnstof, dat zijn de deeltjes met een diameter van 2,5 tot 10 μm , is rijk aan deeltjes, die door mechanische processen in de lucht terechtkomen. Toch is nog ongeveer een derde deel in de fijnere fractie van fijn stof afkomstig van bodemstof, metalen en zeezout. De bijdragen kunnen echter variëren afhankelijk van de locatie en van de tussendagen met hoge dan wel lage fijnstofconcentraties. Deze verschillen zijn het gevolg van de nabijheid van bronnen van fijnstof in combinatie met het weer.

De samenstelling van PM_{10} en $PM_{2,5}$ verandert als de hoogte van de concentraties verandert. Hoge fijnstofconcentraties blijken voor een belangrijk deel het gevolg van een toename van het aandeel van het secundair anorganisch aerosol. Bij PM_{10} -concentraties boven 30 $\mu g/m^3$ kan het relatieve aandeel van dit bestanddeel oplopen tot 50%. Ook het relatieve aandeel van het bestanddeel 'niet nader gespecificeerd' neemt toe tot ongeveer 20%. Dit is een aanwijzing voor de aanwezigheid van water in het bestanddeel 'niet nader gespecificeerd', dat wil zeggen water dat is gebonden aan het secundaire anorganische aerosol. De antropogene bijdrage neemt toe en de bijdrage door zeezout neemt af. Hoge PM_{10} -concentraties komen vooral voor bij aanvoer van lucht uit oost- en zuidoostelijke richtingen en als er – langere tijd – geen regen is gevallen. Een bepalende factor voor de uitstoot van fijnstof door zeeschepen is de onvolledige verbranding en de samenstelling van de brandstof (19).

In de zeescheepvaart zijn er drie verschillende brandstoffen in gebruik, te weten Marine Gas Oil (MGO), Marine Diesel Oil (MDO) of Heavy Fuel Oil (stookolie; HFO). Elk van deze drie brandstofsoorten bevatten verschillende gehalten zwavel, metalen en onoplosbare deeltjes. De viscositeit die een rol speelt bij het verbrandingsproces is voor MGO lager dan die van MDO die op zijn beurt weer lager is dan HFO. Gasolie stoot bij verbranding in de scheepsmotor relatief meer kleine deeltjes uit in de lucht (81).

Schepen liggen soms één tot meerdere dagen in de haven, terwijl voor varen en manoeuvreren van/naar ligpositie slechts enkele uren nodig zijn. In de Rotterdamse haven is driekwart van de uitstoot van stilliggende schepen afkomstig van olietankers, containerschepen en ferry's. De emissie vindt plaats door het gebruik van machines bij het laden en lossen, het warm houden van ruimtes of het koud houden van koelcontainers. Ook worden de hulpmotoren gebruikt om stookolie te verwarmen voorafgaand aan het starten van de hoofdmotor. Deze hulpmotoren werken vaak op schonere brandstof dan de hoofdmotor (80).

In onderstaande tabellen zijn de meetwaarden gegeven van de RIVM luchtemissiemetingen van het fijnstof in de rookgassen van zeeschepen. De metingen leverden emissieconcentraties van drie verschillende fracties van fijnstof.

Tabel 19: Fijnstof: fractieverdeling (massa%) en emissieconcentraties (mg/m³) per brandstofsoort (gem ± stdev) (bron: 81)

soort brandstof	coarse 10-2,5 µm (%)	fine 2,5-0,1 µm (%)	ultrafine < 0,1 µm (%)	emissie- concentratie (mg/m³)	aantal schepen
gasolie	2,2 ± 2,4	35 ± 17	63 ± 18	103 ± 104	17
stookolie	2,4 ± 1,8	20 ± 11	78 ± 11	122 ± 80	11
marine dieselolie	1,3 ± 1,7	13 ± 1,3	86 ± 0,50	86 ± 2	2
totaal	2,2 ± 2,1	28 ± 16	70 ± 17	109 ± 91	30

Tabel 20: Gemiddelde procentuele verdeling van de fijnstoffracties (massa%) en de emissieconcentraties (mg/m³) voor varende, stilliggende en het totaal aan schepen (bron: 81)

	coarse 10-2,5 µm (%)	fine 2,5-0,1 µm (%)	ultrafine < 0,1 µm (%)	emissie concentratie (mg/m³)	aantal schepen
stilliggende schepen	1,6 ± 1,1	34 ± 21	64 ± 21	137 ± 116	11
varende schepen	2,5 ± 2,5	24 ± 12	74 ± 13	92 ± 92	19
totaal ^a	2,2 ± 2,1	28 ± 16	70 ± 17	109 ± 91	30

Bijlage E: NEC-stoffen

De emissieplafonds voor NO_x, SO₂, PM_{2,5}, NH₃ en VOS, of National Emission Ceilings (NEC), waren afgesproken voor het jaar 2010 en vormen de basis voor veel van de huidige Nederlandse regelgeving. Voor 2020 en 2030 zullen nieuwe plafonds worden afgesproken. Er is een belangrijke relatie tussen de internationale doelstellingen in het kader van Gothenburg (zie onder) en NEC en het verbeteren van de lokale luchtkwaliteit. Door het terugdringen van de NO_x- en VOS-emissies kan de vorming van ozon worden tegengegaan. Ozon is samen met fijnstof en in mindere mate NO_x en SO₂ verantwoordelijk voor smogvorming.

Behalve ozon zijn ook de concentratie van NO_x en fijnstof belangrijk voor de eisen aan de nationale luchtkwaliteit, zoals ook blijkt uit de grenswaarden voor deze stoffen waaraan Nederland op grond van de Wet Luchtkwaliteit moet voldoen. Als onder invloed van de NEC-richtlijn de NO_x- en SO₂-emissies worden teruggedrongen nemen de concentraties van stikstofoxide en fijnstof in de lucht af.

De richtlijn verplicht de lidstaten van de Europese Unie (EU) te voorkomen dat de emissies de vastgestelde plafonds overschrijden. Als een lidstaat niet voldoet aan een richtlijn kan de EU sancties opleggen.

De NEC-richtlijnen (de oude uit 2010, en het nieuwe voorstel) hebben tot doel de oppervlakte in Europa die door verzuring is aangetast minimaal met de helft te verminderen. Een tweede doel van de richtlijn is de vermindering van de ozonbelasting voor de mens.

Onderzoek door het RIVM laat zien dat de kosten en baten van het verlagen van de emissies van NO_x, fijnstof, SO₂, NH₃ en VOS voor de samenleving positief uitvallen. Het RIVM verwacht een verlenging van de gemiddelde levensverwachting in 2020 met 4,5 maanden ten opzichte van 2005 als gevolg van de verbetering van de milieukwaliteit.

Rol bevoegd gezag

De afspraken die in EU-verband worden vastgelegd moeten de lidstaten verwerken in nationale regelgeving. Voor het Wet milieubeheer (Wm) bevoegd gezag zijn de internationale afspraken dus niet direct van toepassing.

Het Europese parlement en de Europese raad hebben eind 2013 voorstellen gedaan voor plafonds per lidstaat voor 2020 en 2030. De plafonds zijn uitgedrukt als een percentage van de emissies in het jaar 2005. De plafonds staan in een voorstel voor een EU-richtlijn, dat is gebaseerd op de afspraken die zijn gemaakt in het kader van het Gothenburg-protocol. In mei 2012 zijn in Genève afspraken gemaakt over nieuwe emissieplafonds voor luchtverontreinigende stoffen in Europa (zie Tractatenblad 2013, nr. 70). Deze afspraken zijn vastgelegd in het vernieuwde Gothenburg-protocol. Hierdoor zullen vanaf 2020 in Europa aangescherpte emissieplafonds per land gaan gelden voor NO_x, SO₂, VOS, NH₃ en voor fijnstof.

Deze plafonds gelden voor de lidstaten van de EU en voor Zwitserland, Noorwegen, Kroatië en Wit-Rusland. De verwachting is dat later ook andere landen zullen toetreden tot het Protocol, zoals Rusland, de Oekraïne en de VS. Dan gelden ook voor hen aangescherpte emissieplafonds.

De emissieplafonds vanaf 2020 in het Gothenburg-protocol zijn lager dan de huidige geldende NEC-plafonds vanaf 2010 in Europa. Vanaf 2020 zal voor het eerst ook een emissieplafond gelden voor fijnstof, uitgedrukt in $PM_{2,5}$.

De nieuwe plafonds zijn gebaseerd op prognoses van de effecten van het huidige beleid in Europa. Deze effecten zijn berekend met een rekenmodel, GAINS, waarmee de kosten en baten van het emissiebeleid in Europa optimaal over de verschillende landen verdeeld kunnen worden.

Nederland is in onderhandeling met de EU over de plafonds voor Nederland voor 2020 en 2030. De plafonds voor Nederland in 2020 zijn naar verwachting haalbaar als het huidige, ingezette beleid wordt uitgevoerd (zie tabel).

Tabel 21: Nederlandse emissieplafonds 2010 en 2020

	huidige NEC plafond	gerealiseerde emissie	Gothenburg- protocol plafond	raming PBL, ingezet beleid
	2010	2010	2020	2020
	Kton/jr	Kton/jr	Kton/jr	Kton/jr
SO₂	50	34	47	46
NO_x	260	276	202	184
NH₃	128	122	123	119
VOS	185	151	166	153
PM_{2,5}	-	15	13	13

Opmerking: Berekeningen zijn van het Planbureau voor de Leefomgeving (PBL)

In de NEC-richtlijn (2001/81/EC) waren voor de Europese lidstaten emissieplafonds (National Emission Ceilings) voor 2010 vastgesteld voor de stoffen NO_x, SO₂, NH₃ en VOS (Vluchtige Organische Stoffen).

De Nederlandse regering heeft in de uitvoeringsnotitie 'Erop of Eronder' uit 2003 de NEC-emissieplafonds onderverdeeld naar verschillende sectoren. In het Nationaal Milieubeleidsplan 4 (NMP 4) is gekozen voor inspanningsverplichtingen voor 2010 die verder gaan dan de NEC-plafonds. Via milieuregelgeving is geborgd dat de plafonds worden gehaald.

De Nederlandse NEC-emissieplafonds zijn voor SO₂ en voor VOS ruimschoots gehaald. De economische recessie van 2009 is van grote invloed geweest op de emissies. Zie voor meer informatie het RIVM-rapport. Bij de vastgestelde emissieplafonds is in de Europese Richtlijn bepaald, dat de bijdrage van de zeescheepvaart hiervan is uitgesloten.

Bijlage F: Registratie emissies in Nederland

Waar mogelijk gebruikt de emissieregistratie de door bedrijven gerapporteerde emissies uit de zogenaamde Milieujaarverslagen (formele naam: integraal PRTR-verslag). Deze emissies zijn door het bevoegd gezag (provincies, waterschappen, gemeenten of Rijkswaterstaat) geaccordeerd en worden ook doorgeleverd aan het Europese milieuregister E-PRTR. Maar er zijn ook andere bronnen gebruikt om de bedrijfsemissies in de emissieregistratie zo compleet mogelijk te maken. Onderstaande tabel geeft een overzicht van de mogelijke herkomst van de emissiecijfers op bedrijfsniveau:

- a) Milieujaarverslag, geaccepteerd door het bevoegd gezag (MJV A)
- b) Milieujaarverslag, versie nog niet gevalideerd door het bevoegd gezag (MJV N)
- c) Milieujaarverslag maar aangepast door de emissieregistratie (MJV C)
- d) Kopie van registratie voorafgaand jaar (ER K)
- e) Schatting door de emissieregistratie (ER S)
- f) CBS-enquête, gemeten effluenten (RWZI) (CBS G)
- g) Geschat door CBS (RWZI) (CBS S)
- h) Geschat door Waterdienst/Deltares (RWZI) (WD S)
- i) Milieujaarverslag (papier 1991-2002)
- j) Inventarisatie emissieregistratie Individueel (1985-1998)(ERI)
- k) CIW-enquête (Commissie Integraal Waterbeheer) (1990-2006)(CIW)
- l) WVO-info (1990-2006) (WVO)
- m) Milieujaarverslag incorrect overgenomen in de emissieregistratie, correctie volgende versie
- n) Milieujaarverslag intussen gewijzigd door bedrijf, wijziging wordt volgend jaar overgenomen in de ER

Voor het berekenen van nationale totaalemissies, wijkt de emissieregistratie soms af van de emissies zoals die door bedrijven worden gerapporteerd en door bevoegde gezagen worden vastgesteld. Hierdoor kunnen er verschillen voorkomen tussen de gerapporteerde/vastgestelde cijfers zoals die voor individuele bedrijven op de site worden getoond en de nationale totalen.

Voor de niet-industriële bronnen (ofwel overige doelgroepen) zoals de zeescheepvaart worden de berekeningen gemaakt op basis van het algemeen gehanteerde principe:

Emissie = Activiteit (Emissieverklarende eenheid) x Emissiefactor
($E=A*EF$)

De berekening van de emissies van de zeescheepvaart wordt uitgevoerd door groepen van deskundigen van de diverse betrokken instituten (taakgroepen). De taakgroepen maken daarvoor gebruik van (landelijke) statistische informatie (basisgegevens) en emissiefactoren. Activiteitendata worden veelal betrokken uit landelijke statistieken en soms zijn er bronspecifieke basisgegevens voorhanden. Voor de zeescheepvaart is de taakgroep Verkeer en Vervoer betrokken. Voor de zeescheepvaart zijn de emissiefactoren voor het eerst vastgesteld in 1992. (Bron: website emissieregistratie)

Bijlage G: Gereguleerde stoffen luchtkwaliteit

Luchtkwaliteitsnormen geven de risicogrenzen aan voor stoffen in de buitenlucht. Ze zijn gericht op de bescherming van mens en ecosysteem. De Wet milieubeheer onderscheidt grenswaarden en richtwaarden. Grenswaarden moeten binnen een bepaalde termijn worden bereikt en mogen, wanneer eenmaal bereikt, niet meer worden overschreden. Richtwaarden moeten voor zover mogelijk binnen een bepaalde termijn worden bereikt.

In de Wet milieubeheer staan luchtkwaliteitsnormen voor zwaveldioxide, stikstofdioxide, stikstofoxiden, fijnstof (PM₁₀ en PM_{2,5}), lood, koolmonoxide, benzeen, ozon, arseen, cadmium, nikkel en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's).

Daarnaast staan in de Wet milieubeheer informatiedrempels (voor ozon) en alarmdrempels (voor ozon, zwaveldioxide en stikstofdioxide). Het bevoegd gezag waarschuwt de bevolking bij overschrijding van deze drempels. De informatiedrempel heeft betrekking op gevoelige groepen, terwijl de alarmdrempel betrekking heeft op de algemene bevolking.

Voor een aantal stoffen zijn in Nederland beleidsmatige normen vastgesteld. Veel van deze normen zijn ad-hoc normen. Ad-hoc normen zijn afgeleid via een versnelde procedure, omdat er vanuit de vergunningverlening behoefte bestond aan normen voor deze stoffen. De beleidsmatige normen spelen een rol bij de vergunningverlening, met name in het kader van de Nederlandse Emissierichtlijn Lucht (NeR). In de NeR zijn algemene emissie-eisen vastgelegd. De NeR heeft geen formele wettelijke status. Het is de bedoeling dat de NeR wordt gebruikt als richtlijn voor de vergunningverlener. In de NeR staat dat de vergunningverlener rekening moet houden met de niet-wettelijke MTR- en streefwaarden voor de luchtkwaliteit. Met name voor minimalisatieplichtige (MVP) stoffen moet aan de beleidsmatige milieukwaliteitsnormen worden getoetst.

Als grenswaarden (dreigen te) worden overschreden, dan moeten de verantwoordelijke overheden een luchtkwaliteitsplan maken. Daarin geven zij de maatregelen aan waarvan verwacht mag worden dat daarmee de grenswaarden tijdig kunnen worden bereikt. De luchtkwaliteitsplannen van gemeenten, provincies en rijk zijn samengebracht in het Nationaal Samenwerkingsprogramma Luchtkwaliteit (NSL). Overschrijding van de beleidsmatig vastgestelde normen kan gevolgen hebben voor de vergunningverlening.

EU-wetgeving

Richtlijn 2008/50/EG bevat normen voor de concentraties van een aantal stoffen in de buitenlucht. De Vierde dochterrichtlijn 2004/107/EG (metalen en PAK's) zal naar verwachting later ook worden ondergebracht in de nieuwe richtlijn.

Nederlandse wetgeving

De normen uit de EU-richtlijnen zijn in Nederland opgenomen in de Wet milieubeheer, Titel 5.2 Luchtkwaliteitseisen. De EU onderscheidt grenswaarden en streefwaarden, die in de Wet milieubeheer zijn opgenomen als grenswaarden en richtwaarden.

Bijlage H: Afgeleide emissiefactoren

Tabel 22: Emissiefactoren voor lage-toerenmotoren (tweetaktmotoren, in gram per kilogram brandstof) (bron: TNO-rapport 2003/458)

jaar	HC	CO	NO _x	PM HFO	PM MDO
< 1974	2,9	14	76	8,1	2,4
1975-1879	3,0	15	90	8,5	2,5
1980-1984	3,2	16	100	8,9	2,6
1985-1989	3,3	14	111	9,4	2,8
1990-1994	2,9	11	103	9,7	2,3
1995-1999	2,4	12	88	8,8	1,8
2000	1,8	12		8,9	1,8

Tabel 23: Emissiefactoren voor medium en hoge toerenmotoren (viertaktmotoren, in gram per kilogram brandstof) (bron: TNO-rapport 2003/458)

jaar	HC	CO	NO _x	PM HFO	PM MDO
< 1974	2,7	13	53	3,6	2,2
1975-1879	2,8	14	65	3,7	2,3
1980-1984	2,9	15	73	3,9	2,4
1985-1989	3,1	13	82	4,1	2,6
1990-1994	2,6	11	74	4,2	2, 1
1995-1999	2,2	11	59	3,9	1,6
2000	1,6	11		3,7	1,6

Tabel 24: Emissiefactoren (bron: Carlo Trozzi)

Phase	Motor type	Brandstof type	NOx EF 2000 (kg/ton)	NOx EF 2005 (kg/ton)	NMVOC EF (kg/ton)	TSP PM10 PM2,5 EF (ka/ton)
hoofdmotoren						
kruis snelheid	gas turbine	BFO	20,0	19,3	0,3	0,3
		MDO/MGO	19,7	19,0	0,3	0,0
	hoog toerental	BFO	59,6	57,7	0,9	3,8
	diesel	MDO/MGO	59,1	57,1	1,0	1,5
	Medium toerental	BFO	65,7	63,4	2,3	3,8
	diesel	MDO/MGO	65,0	63,1	2,4	1,5
	Laag toerental	BFO	92,8	89,7	3,0	8,7
	diesel	MDO/MGO	91,9	88,6	3,2	1,6
	stoom	BFO	6,9	6,6	0,3	2,6
	turbine	MDO/MGO	6,9	6,6	0,3	1,0
manoeu- vrering stilliggen	gas turbine	BFO	9,2	8,9	1,5	4,5
		MDO/MGO	9,1	8,8	1,5	1,6
	Hoog toerental	BFO	43,6	39,7	2,5	10,3
	diesel	MDO/MGO	43,0	44,3	2,6	4,0
	medium	BFO	47,9	46,2	6,3	10,3
	diesel	MDO/MGO	47,5	45,7	6,6	4,0
	Laag toerental	BFO	67,4	65,1	8,2	11,2
	diesel	MDO/MGO	66,7	64,2	8,6	4,4
	stoom	BFO	5,1	4,8	0,9	7,1
	turbine	MDO/MGO	5,0	5,0	0,9	2,8
hulpmotoren						
kruis snelheid	Hoog toerental	BFO	51,1	49,4	1,7	3,5
manoeu- vrering	diesel	MDO/MGO	50,2	48,6	1,8	1,4
stilliggen	Medium toerental	BFO	64,8	62,5	1,7	3,5
	diesel	MDO/MGO	64,1	62,0	1,8	1,4

Source: Entec, de emissiefactoren van NMVOC is voor 98% afgeleid van de HC emissiefactoren gebaseerd op CH4 factoren van IPCC.

Tabel 25: Emissiefactoren van andere schadelijke stoffen dan NO_x, NMVOC, PM

stof	BFO	MDO/MGO	eenheid	referentie
CO	7,4	7,4	Kg/ton	10
SO _x	20 * S ¹	20 * S ¹	kg/ton brandstof	10
Pb	0,18	0,13	g/ton brandstof	10 en 11
Cd	0,02	0,01	g/ton brandstof	10 en 11
Hg	0,02	0,03	g/ton brandstof	10 en 11
As	0,68	0,04	g/ton brandstof	10 en 11
Cr	0,72	0,05	g/ton brandstof	10 en 11
Cu	1,25	0,88	g/ton brandstof	10 en 11
Ni	32	1	g/ton brandstof	10 en 11
Se	0,21	0,10	g/ton brandstof	10 en 11
Zn	1,20	1,2	g/ton brandstof	10 en 11
PCDD/F	0,47	0,13	TEQ mg/ton	12
HCB	0,14	0,08	mg/ton	12
PCB	0,57	0,38	mg/ton	12

opmerkingen

1. S = zwavelgehalte in de brandstof in massaprocenten

Referenties in tabel

10. Lloyd's Register (1995), Marine Exhaust Emissions Research Programme, Lloyd's Register Engineering Services, London, 1995.

11. Cooper, D.A., Gustafsson, T. (2004), Methodology for calculating emissions from ships: 1. Update of emission factors, Swedish Methodology for Environmental Data, assignment for Swedish Environmental Protection Agency, 2004

12. Cooper, D.A. (2005), HCB, PCB, PCDD and PCDF emissions from ships, Atmospheric Environment 39,4901 (2005).

Bijlage I: Registratiedossiers van de zwarte stoffenlijst

Stroom of stofgroep	Stofnaam	CAS-nummer	IU Registratiedossier
koolteer	hoge temperatuur koolteer	65996-89-6	Gebruik als brandstof geregistreerd. Niet toegepast als typisch vloeibare brandstof*
	koolteerdestillaten	90640-86-1	Gebruik als brandstof is geregistreerd. Niet toegepast als typisch vloeibare brandstof*
creosootolie	creosote olie, acenaftheen fractie	90640-84-9	Gebruik als brandstof geregistreerd. Niet toegepast als typisch vloeibare brandstof *
hergebruikte smeeroilie	hergebruikte smeeroliën	70514-12-4	Gebruik als brandstof geregistreerd.
verfresten			Geen REACH-stof, betreft afval
diverse afvalstromen en gascondensaat polymeren			Afval valt buiten de reikwijdte van REACH. Geen representatieve stoffen beoordeeld
vluchtige organische componenten	LEL max 50%		Polymeren zijn onder REACH vrijgesteld van registratie
monomeren	styreen max 1,0%		Geen discrete REACH stof maar een fysische duiding van een brede groep stoffen
monomeren	dicyclopentadien	77-73-6	Gebruik als brandstof niet geregistreerd
	penteen	109-67-1	Gebruik als brandstof niet geregistreerd
	pentadien	504-60-9	Alleen als tussenstof (intermediate) geregistreerd
	indeen	95-13-6	Gebruik als brandstof niet geregistreerd
	methylindeen	767-59-9	Niet geregistreerd
alcoholen	methanol	67-56-1	Niet geregistreerd
	ethanol	64-17-5	Gebruik als brandstof is geregistreerd zowel industrieel, professioneel en voor toepassing door consumenten
	isopropanol	67-63-0	Gebruik als brandstof is geregistreerd zowel industrieel, professioneel gebruik en voor consumenten
	n-butanol (1-butanol)	71-36-3	Gebruik als brandstof en als brandstofadditief in registratiedossier Zowel voor gebruik door consumenten, professioneel als industrieel toegepast. CVR bevat scenario's voor professioneel en consumentengebruik als brandstof
diolen	glycol (1,2-ethaandiol; monoethyleen-glycol (MEG))	107-21-1	Gebruik als brandstof of brandstofadditief niet in registratiedossier opgenomen
glycolen	di-ethyleenglycol (DEG)	111-46-6	Er zijn wel scenario's uitgewerkt maar niet voor de toepassing als brandstof, de stof lijkt niet juist geregistreerd als brandstof
			Gebruik als brandstof geregistreerd voor toepassing door consumenten en professionals. De stof is wel geclassificeerd en

Stroom of stofgroep	Stofnaam	CAS-nummer	IU Registratiedossier
			scenario's zijn doorgerekend voor zowel consumenten als werknemers
	tri-ethyleenglycol (TEG)	112-27-6	Professioneel en consumentengebruik als brandstof is geregistreerd. Er zijn geen blootstellingsscenario's uitgewerkt omdat de stof niet hoeft te worden geclassificeerd volgens de regels van de CLP-verordening en de stof geen PBT of vPvB-eigenschappen bezit
	monopropyleen glycol (MPG)	57-55-6	Gebruikt als brandstof of additief door professionals als consumenten wel geïdentificeerd. Er zijn geen blootstellingsscenario's uitgewerkt omdat de stof hoeft niet te worden geclassificeerd volgens de regels van de CLP-verordeningen en de stof geen PBT of vPvB-eigenschappen bezit
	dipropyleenglycol (DPG)	25265-71-8	Gebruikt als brandstof of additief door professionals als consumenten wel geregistreerd. Geen blootstellingsscenario's uitgewerkt omdat de stof niet is geclassificeerd

* Voor toepassing in primaire productie van aluminium en de elektro-staalindustrie. Het gaat om het gebruik in koolstofelektrodes als bindmiddel en brandstof. Dit is anders dan toepassing in traditionele brandstoffen.



.....

M.H. Broekman | J. Bakker

.....

RIVM rapport 2016-0067

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
Nederland
www.rivm.nl

juni 2015