

TUSSENRAPPORTAGE

“Voorkom een nieuwe actie tankslag”



Datum 15 februari 2018

Inhoudsopgave

Samenvatting	4
Samenvatting van het onderzoek (fase 1)	4
Vervolg	4
1 Inleiding	5
1.1 Probleemstelling	5
1.2 Aanleiding	6
1.3 Projectkader	6
1.4 Verantwoording	7
1.5 Leeswijzer Tussenrapport	7
2 Achtergrond werkveld	8
2.1 Achtergrond bijmenging van biobrandstoffen	8
2.2 Beschrijving actoren binnen de (diesel)brandstofketen	8
2.3 Corrosie stalen opslag tanks	9
2.4 Technische toelichting MIC	10
2.5 Keuring ondergrondse opslag tanks	10
3 Aanpak fase 1	13
3.1 Inventarisatie van inspectieresultaten die zijn opgesteld in de periode 2005 – 2016 ('inspectiehistorie')	13
3.2 Schadeverwachting toetsen d.m.v. laboratoriumonderzoek	13
3.3 Schadeverwachting toetsen d.m.v. inwendige inspectie en materiaalonderzoek	14
3.4 Literatuuronderzoek gecoate tanks	15
3.5 Integratie van de resultaten	15
3.6 Overzicht activiteiten	15
3.7 Niet onderzochte varianten opslag tanks	17
3.8 Verwant product: bio-ethanol	17
4 Resultaten data analyse inventarisatie	18
4.1 Toelichting data analyse	18
4.1.1 Verandering van de dieselkwaliteit	22
4.1.2 Veranderingen in het gebruik van additieven	23
4.1.3 Gebruik van biociden	23
4.1.4 Variaties in de staalkwaliteit	24
4.2 Conclusie	24
5 Resultaten praktijkproef inwendige tankinspecties	25
5.1 Achtergrond informatie	25
5.1.1 Projectopzet	25
5.1.2 Uitvoering tot nu toe	25
5.2 Resultaten	27
5.2.1 Visuele inspectie	27
5.2.2 Laboratorium analyse	28
5.3 Interpretatie	34
5.4 Conclusie	34
5.5 Vervolgstappen: alternatieve methoden voor aantonen aanwezigheid MIC	35
5.5.1 Inleiding	35
5.5.2 Ontwikkelen QPCR-analyse methoden	35
5.5.3 Hergebruik resultaten inventarisatie 2016	35
5.5.4 Vervolg analytisch onderzoek: ijzerbepaling als alternatieve detectiemethode voor MIC	36
5.6 Literatuurlijst	36

6 Gecoate tanks	38
6.1 Inleiding	38
6.2 Verantwoording literatuurstudie	38
6.3 Verslaglegging.....	38
6.4 Conclusie.....	40
Bijlage 1: Lijst inspectierapporten	41
Bijlage 2: Lijst afkortingen en begrippen	42
Bijlage 3: Bemonsteringsprotocol sludge	43
Bijlage 4: Bemonsteringsprotocol swab	44

Samenvatting

Samenvatting van het onderzoek (fase 1)

Door SIKB is een onderzoek gestart naar de vermoedelijk versnelde aantasting van ondergrondse stalen inwendig ongecoate biodieselopslagtanks en de mogelijke oorzaken hiervan. Reden hiervoor is de toenemende corrosie, welke wordt waargenomen tijdens reguliere tankinspecties. Doel van het onderzoek is het aanpassen van de tankinspectie normen (SIKB AS 6800) en het geven van een advies inzake de wettelijk verplichte frequentie van de reguliere tankinspecties (nu Activiteitenbesluit, straks het Besluit Activiteiten Leefomgeving (BAL)). Het onderzoek kon worden uitgevoerd dankzij een bijdrage van het kennisprogramma RWS UP.

Voor het uitvoeren van het onderzoek zijn gegevens van tankinspectierapportages uit voorgaande jaren bestudeerd en daarnaast ook tankinspecties inclusief laboratoriumanalyses uitgevoerd. Daar het beoogde aantal van totaal 30 uit te voeren tankinspecties door het schaarse aanbod van geschikte tanks nog niet kon worden gerealiseerd, is besloten een tussentijdse rapportage op te stellen met de tot nu toe verkregen resultaten.

Uit het onderzoek is gebleken dat sinds de invoering van biodiesel (2007) er versnelde aantasting optreedt op genoemde tanks. Hoofdoorzaak hiervan is zeer waarschijnlijk dat door het bijmengen van biodiesel aan fossiele diesel het klimaat in de tanks dermate is gewijzigd dat er microbiologische beïnvloede corrosie (MIC) optreedt, met als gevolg een versnelde aantasting van de tank in de vorm van putcorrosie.

Het onderzoek heeft zich in de eerste plaats gericht op ondergrondse, stalen, inwendig ongecoate biodieselopslagtanks, maar er zijn sterke aanwijzingen dat andere soorten tanks (locatie bovengronds, inwendig 1/3 gecoate tanks, opslagtanks met bijmenging van bio-ethanol, enz.) soortgelijke schade-mechanismen kunnen vertonen. Inwendig coaten van de tankwand blijkt een gunstige invloed te hebben op het tegengaan van het corrosieproces, mits de coating onbeschadigd blijft.

Vervolg

Na afronding van deze Tussenrapportage worden nog 20 extra tanks onderzocht.

De huidige SIKB richtlijnen (AS 6800) zijn niet toereikend om aanwezigheid van MIC te kunnen aantonen. Onderzoek naar alternatieve meetmethoden is nog lopend, maar de ijzerbepalingsmethode uit sludgemonsters lijkt een goede, indicatieve maar praktisch toepasbare meetmethode. In fase 2 van dit project zal een aanpassing worden opgesteld. Tevens zal een advies worden opgesteld inzake de wettelijke keuringsfrequentie van ondergrondse stalen tanks. Tenslotte zal een advies aan het ministerie van I&W inzake de wettelijk verplichte frequentie van de reguliere tankinspecties worden opgesteld.

1 Inleiding

1.1 Probleemstelling

Sinds 2007 worden aan benzine en diesel bio-componenten toegevoegd,. Dit gebeurt in het kader van het energie- en klimaatbeleid. In Nederland golden t/m 2017 onderstaande gemiddelde bijmengpercentages voor de totale hoeveelheid benzine plus diesel in wegvervoer. Deze percentages zijn gebaseerd op energie-inhoud (niet volume) en biobrandstoffen die worden geproduceerd uit afvalstoffen mogen dubbel worden geteld.

2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
2,0%	3,25%	3,75%	4,0%	4,25%	4,5%	5,0%	5,5%	6,25%	7,0%	7,75%

Doordat steeds meer gebruik is gemaakt van dubbeltellende biobrandstoffen is het percentage dat fysiek is bijgemengd sinds 2010 tamelijk constant; voor diesel bedroeg dat circa 3 gew. %.

Voor de periode 2018-2020 gelden de onderstaande bijmengdoelstellingen. Bij de vaststelling daarvan is de overheid er van uitgegaan dat deze volledig met dubbeltellende biobrandstoffen zullen worden ingevuld; dat zou betekenen dat de actuele percentages op ongeveer 50% van de onderstaande waarden zouden liggen. In werkelijkheid zal een deel worden ingevuld met enkeltellende conventionele biobrandstoffen, waardoor de percentages wat hoger zullen uitkomen.

	2018	2019	2020
Doel op basis van dubbeltelling	8,5%	12,5%	16,4%
Minimaal fysieke bijmenging	4,3%	6,3%	8,2%

Hoe sympathiek het gebruik van bio-componenten uit een oogpunt van energie- en klimaatbeleid ook is, het heeft vanuit bodembeleid ook belangrijke nadelen. Als 'bijproduct' van bio-componenten kunnen biologische omzettingsproducten ontstaan in de diesel die vermoedelijk sterk corrosief zijn. Dat is met name een probleem voor stalen tanks die van binnen niet van een coating zijn voorzien. Deze tanks kunnen in hoog tempo worden aangetast door de biologische omzettingsproducten. Bij benzinetanks is dit nog niet geconstateerd.

Als hypothese wordt gesteld dat deze tanks worden aangetast door de biologische omzettingsproducten in de diesel, kortweg MIC genoemd. MIC (Microbiologically Influenced Corrosion) is een vorm van corrosie die wordt veroorzaakt of versneld door de biologische activiteiten van micro-organismen. MIC wordt geacht betrokken te zijn in ongeveer 35% van de corrosiegevallen en kan lokaal leiden tot 10 – 1000 maal hogere corrosiesnelheden. Doel van het onderzoek binnen dit projectplan is deze hypothese te toetsen en te concluderen of deze hypothese kan worden aangenomen of dient te worden verworpen.

Gedurende het opstellen van dit rapport zijn al gevallen bekend waarin een diesel/HBO-tank is lekgeraakt door corrosie (zie Figuur 1-1 ter illustratie). Uit de resultaten van reguliere tank-inspecties (verplicht volgens het Activiteitenbesluit in het kader van het preventieve bodembeleid) komt sinds kort het beeld naar voren dat dieseltanks niet meer de in het Activiteitenbesluit voorgeschreven termijn van 15 jaar mee kunnen, maar binnen enkele jaren zwaar beschadigd kunnen raken door corrosie die optreedt bij opslag van diesel die biodiesel bevat. De verwachting is dat lekkages bij dieseltanks binnen enkele jaren daadwerkelijk gaan optreden. Het verhogen van de bijmengpercentages tot 2020 zal het probleem vermoedelijk verder vergroten



Figuur 1-1: Lekkage in tankwand t.g.v. corrosie

Het is dringend nodig om het preventieve bodembeleid op het punt van ondergrondse tanks te herijken, omdat we anders over een jaar of tien tot de conclusie kunnen komen dat we door lekkende tanks een nieuwe Actie Tankslag met bijbehorende bodemsaneringsoperatie nodig hebben.

Om schade door bodemverontreiniging en een tweede Actie Tankslag te voorkomen moet worden overwogen het bodembeschermingsbeleid aan te passen aan de realiteit van de veranderde samenstelling van diesels en benzines. Het project moet de onderbouwing leveren voor eventuele aanscherping van het preventieve bodembeleid met betrekking tot diesels en benzines met bijmenging in regelgeving (Besluit Activiteiten Leefomgeving of kortweg BAL). Het betreft geen nieuwe verplichtingen, maar een update van bestaande verplichtingen in het Activiteitenbesluit. Tevens levert het project de herformulering van voorschriften in SIKB-instrumenten voor het keuren van tanks en de inhoud van tanks (SIKB AS 6800).

1.2 Aanleiding

De aanleiding tot dit onderzoek is een waarneming onder de tankinspecteurs geweest. Op basis van deze waarneming is een eerste inventarisatie uitgevoerd waarbij de rapportage is verschenen in 2016. Hieruit is geconcludeerd dat het onderzoek grootschaliger van opzet dient te worden uitgevoerd.

1.3 Projectkader

Het kader voor huidig onderzoeksproject is een subsidie die is toegekend door Rijkswaterstaat (Uitvoeringsprogramma bij het Convenant Bodem en Ondergrond 2016-2020). Dit document is een tussenrapportage en nog geen eindrapport vanwege het nog niet voorhanden zijn van voldoende representatief onderzoeksmateriaal (uitloop beschikbaarheid opslag tanks). Na overleg met de begeleidingscommissie is besloten toch een tussenrapportage op te stellen met de voorlopige conclusies. De verwachting is wel dit tussenrapport in 2018 te kunnen completeren tot eindrapport met de rest van de onderzoeksresultaten.

1.4 Verantwoording

De verantwoording voor dit onderzoeksrapport is behouden aan de leden van de begeleidingscommissie voor dit project met de navolgende deelnemers:

Naam	Organisatie	Rol
Dhr. W. de Koning	SIKB-programmabureau	Voorzitter
Dhr. J. Verkade	SIKB-programmabureau	Secretaris CCvD / AC Bodembescherming
Dhr. L. Overduin	SynTec 2000 BV	Rapporteur fase 1 *
Dhr. K. Jonker	Rijkswaterstaat Leefomgeving	Regelgever
Dhr. A. Roeloffzen	DCMR Milieudienst Rijnmond	Omgevingsdienst
Dhr. W. Schouten	NOVE	Opdrachtgevers / tankeigenaren
Dhr. G.J. Schimmel	Schimmel Tankstation Exploitatie bv	Opdrachtgevers / tankeigenaren
Dhr. A. Spierings	VNPI	Opdrachtgevers / brandstofleveranciers
Dhr. M. Struis	Kiwa Inspecta Nederland B.V.	Inspectie-instelling
Dhr. B. van Dongen	Ingenieursbureau Klink B.V.	Inspectie-instelling
Dhr. L. van Kuijl	Van der Heide	Inspectie-instelling *
Dhr. G. Bosma	Van der Heide	Inspectie-instelling
Dhr. P. Tienstra	E.C.O. Inspections B.V.	Inspectie-instelling
Dhr. P. Buitenhuis	Hamer b.v.	Tankinstallateur *
Dhr. F. van Kampen	Hamer b.v.	Tankinstallateur
Mw. S. Doddema	Microbial Analysis B.V.	Laboratorium *
Dhr. M. Hetjes	SGS Nederland BV	Laboratorium
Dhr. F. Ileri	AECOM Netherlands BV	Adviseur tankeigenaren

* = lid uitvoeringsteam

1.5 Leeswijzer Tussenrapport

Het Tussenrapport heeft alleen betrekking op een deel van fase 1 van het project.

Fasering Project	Hoofdstukindeling Tussenrapport	Onderwerp
Fase 1	Hoofdstuk 1	Probleemstelling
	Hoofdstuk 2	Achtergrond
	Hoofdstuk 3	Aanpak
	Hoofdstuk 4	
	Hoofdstuk 5	Tankinspecties
	Hoofdstuk 6	Literatuuronderzoek gecoate tanks

Nog opstellen:

Fase 2	Eindrapportage van het project	Aanpassen protocollen AS 6802 en 6811
		Advies wettelijke keuringstermijnen

2 Achtergrond werkveld

2.1 Achtergrond bijmenging van biobrandstoffen

De Europese Unie (EU) heeft in 2009 twee richtlijnen aangenomen waarin doelstellingen voor de inzet van hernieuwbare energie in vervoer in 2020 worden vastgesteld. In dat jaar moet minimaal 10% hernieuwbare energie worden ingezet en minimaal 6% CO₂ emissiereductie worden bereikt in de brandstofketen. Dit zal hoofdzakelijk moeten worden bereikt door inzet van duurzame biobrandstoffen. Doelstellingen voor eerdere jaren zijn door lidstaten naar eigen inzicht ingevuld.

De belangrijkste motieven voor het aannemen van deze richtlijnen waren: verminderen van broeikasgasemissies, versterken van de energievoorzieningszekerheid, het bevorderen van technologische ontwikkeling en innovatie en het scheppen van werkgelegenheid en kansen voor regionale ontwikkeling.

Zoals reeds in de inleiding aangegeven worden er in Nederland sinds 2007 bio-componenten aan benzine en diesel toegevoegd in het kader van het energie- en klimaatbeleid. De voornaamste zijn biodiesel en ethanol (in benzine).

Onder biodiesel wordt verstaan een biologische brandstof die is vervaardigd door de reactie van plantaardige of dierlijke oliën en vetten met een alcohol, vrijwel altijd methanol. De meestal gebruikte chemische afkorting hiervoor is: FAME (Fatty Acid Methyl Ester).

De oliën en vetten die als grondstof worden gebruikt variëren wat betreft hun koolstofketenlengte en mate van (on)verzadigdheid. Biodieselfabrikanten zorgen door selectie van de mix van grondstoffen en procesomstandigheden ervoor dat de geproduceerde biodiesel voldoet aan de daarvoor geldende Europese specificatie. De in Nederland meest toegepaste grondstof is de laatste jaren gebruikte frituurolie. Andere bekende grondstoffen zijn o.a.: dierlijk vet, raapzaadolie en zonnebloemolie.

Naast biodiesel mogen ook enkele andere biobrandstoffen worden bijgemengd in diesel. De voornaamste hiervan is biobrandstof die wordt vervaardigd uit dezelfde grondstoffen als biodiesel maar in een ander chemisch proces. Deze wordt aangeduid met de afkorting HVO (Hydrogenated Vegetable Oil). HVO is net als fossiele diesel een mengsel van verzadigde koolwaterstoffen, heeft ook dezelfde chemische en fysische eigenschappen en speelt geen rol in de discussie m.b.t. toename van corrosie. Vanwege de hoge prijs en zeer beperkte beschikbaarheid wordt HVO vrijwel niet gebruikt.

2.2 Beschrijving actoren binnen de (diesel)brandstofketen

Binnen de brandstofketen kunnen een drietal activiteiten worden onderscheiden met daarin de bijbehorende actoren. Hierna volgt een beschrijving hiervan en de betrokkenheid van de diverse actoren binnen dit project.

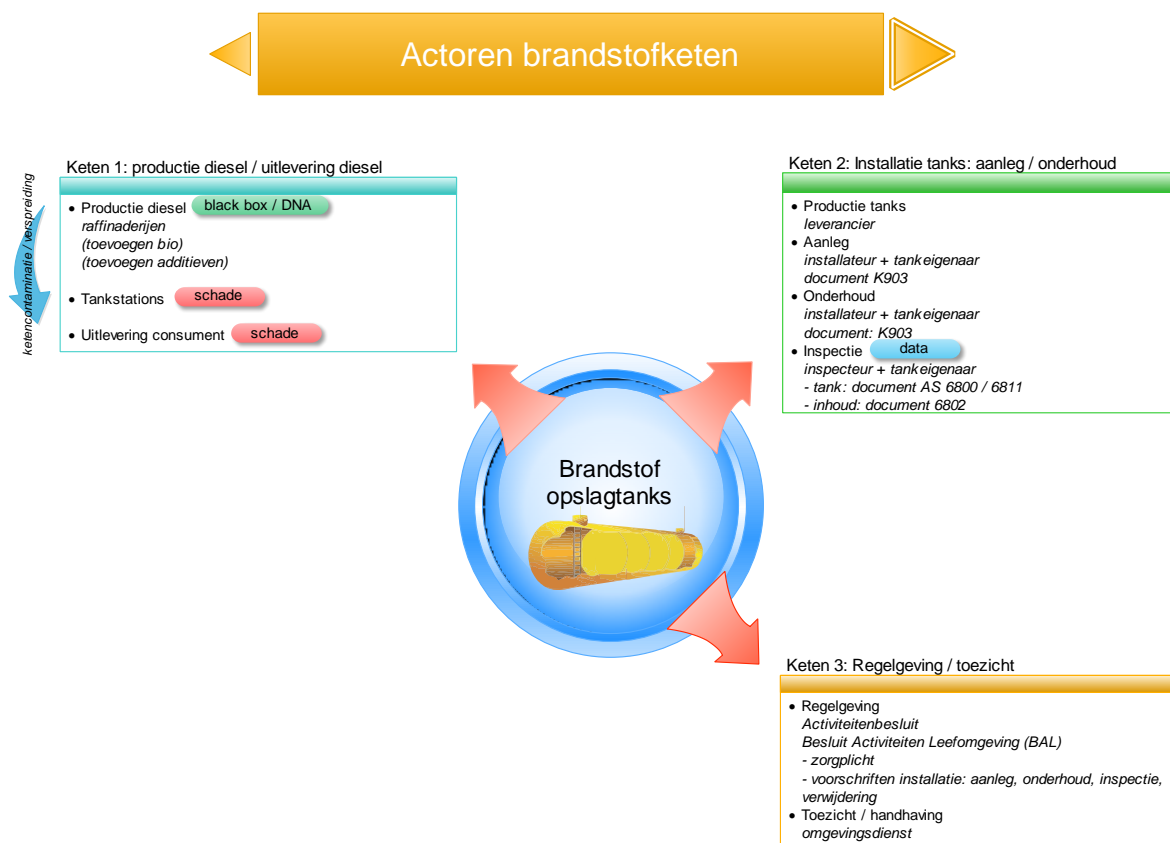
Activiteit 1 bestaat uit de productie en uitlevering van diesel. De productie vindt plaats in raffinaderijen en tank terminals, waarbij dan de bio-componenten worden toegevoegd en andere componenten (additieven). De exacte samenstelling is onbekend maar de diesel voldoet in ieder geval aan de van toepassing zijnde productspecificatie. Dat betekent o.a. dat maximaal 7 vol.% biodiesel mag worden bijgemengd. De opslag vindt vervolgens plaats in tankstations (ondergrondse tanks) en uiteindelijk bij de eindgebruikers (tank in auto; boven- of ondergrondse HBO-tank bij woning of boerderij). Op deze laatste locaties vindt de corrosieschade plaats die binnen dit project is onderzocht m.b.t. ondergrondse tanks.

Activiteit 2 bestaat uit de aanleg van de installatie, het onderhoud en de inspectie. De productie van de tanks vindt plaats bij de leveranciers. Voor de aanleg en het onderhoud zijn de installateurs en tankeigenaars verantwoordelijk. Hierbij is de beoordelingsrichtlijn K903 (toekomst: BRL-7800) van toepassing. Bij de inspectie van de tanks treedt de inspecteur en tankeigenaar op met bijbehorende richtlijnen. Voor tanks zijn dat de protocollen: AS 6800 en 6811.

Voor de inhoud van de tanks wordt protocol AS 6802 aangehouden. Binnen dit project is gebruik gemaakt van de data van uitgevoerde inspecties.

Activiteit 3 bestaat uit regelgeving en toezicht (ofwel handhaving). De regelgeving is vastgelegd in het Activiteitenbesluit (in de toekomst het Besluit Activiteiten Leefomgeving (kortweg BAL)). Dit beschrijft de zorgplicht en de voorschriften voor de installatie van de tanks betreffende de aanleg, het onderhoud, de inspectie en de verwijdering. Binnen dit project wordt in Fase 2 (Verankering) een advies gegeven over het BAL. Het toezicht ligt in handen van de omgevingsdienst.

In Figuur 2-1 is genoemde beschrijving schematisch weergegeven.



Figuur 2-1: schema actorenbrandstofketen

2.3 Corrosie stalen opslagtanks

Biodiesel is op zichzelf niet bijzonder corrosief en constructiematerialen die kunnen worden gebruikt voor opslagtanks voor fossiele diesel (o.a. diverse soorten staal) zijn ook geschikt voor biodiesel en biodieselmengels. De chemische structuur van biodiesel maakt deze echter wel gevoeliger voor het opnemen van water en voor microbiologische activiteit.

Als gevolg van het bijmengen van biodiesel kunnen biologische omzettingen ontstaan in de diesel die vermoedelijk sterk corrosief zijn. Dat is met name een probleem voor stalen tanks die van binnen niet van een coating zijn voorzien. Als hypothese wordt gesteld dat deze tanks worden aangetast door de biologische omzettingen in de diesel, kortweg MIC genoemd.

2.4 Technische toelichting MIC

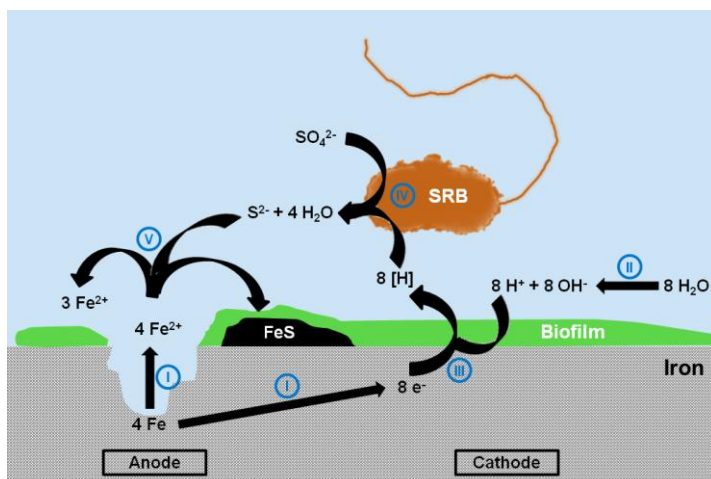
Zoals reeds in 1.1 is genoemd is MIC een vorm van corrosie die wordt veroorzaakt of versneld door de biologische activiteiten van micro-organismen. MIC begint met de vorming van een biofilm laagje. Een biofilm laag is een opeenhoping van actieve micro-organismen die gezamenlijk een afsluitende laag vormen (je kunt dit vergelijken met een zwembadje in de tuin, als je die een paar dagen in de zon hebt laten staan dan krijg je op de bodem en aan de rand zo'n slijmerig laagje → biofilm). Deze biofilm laag is erg belangrijk omdat het daarmee zijn eigen "wereldje" creëert, het biedt bescherming aan de micro-organismen in de binnenste laag. Een biofilm wordt gevormd wanneer micro-organismen aan een oppervlakte hechten. Door in een biofilm te zitten kunnen micro-organismen zich aan een voedselbron hechten, nutriënten en andere metabolieten uitwisselen en verschillende zones creëren dat voldoet aan de eisen van een bepaald soort (bijvoorbeeld worden zuurstofvrije zones gecreëerd in een omgeving die zuurstofrijk is). Biofilms hebben als gevolg dat micro-organismen zeer persistent zijn.

Wanneer de micro-organismen actief zijn, dan zullen zij bepaalde stoffen opnemen en andere stoffen uitscheiden. En afhankelijk van de omgeving zullen bepaalde micro-organismen dominant aanwezig zijn in de biofilm. micro-organismen kunnen het corrosieproces op verschillende manieren beïnvloeden:

- Depolarisatie van de kathode door waterstof (H_2) te gebruiken voor hun metabolisme. Hierdoor wordt het evenwicht aan de kathode verstoord en komen meer elektronen vrij. Als gevolg hiervan gaat aan de anode meer metaal in oplossing → versnelde corrosie
- Depolarisatie van de anode door bijvoorbeeld de vorming van ijzersulfide (FeS). Door verwijdering van Fe^{2+} wordt het evenwicht aan de anode verstoord waardoor ijzer van de metaaloppervlakte weer verder in oplossing kan gaan → versnelde corrosie
- In een waterig milieu kunnen bacteriën zuren produceren. Dit zuur reageert met metaal → versnelde corrosie

De biofilm is cruciaal omdat dit zorgt voor een lokale omgeving, hierdoor treedt de corrosie dan ook zeer lokaal op. Dit lokale karakter zie je terug in de vorm van putcorrosie.

Een voorbeeld van versnelde corrosie door SRB (sulfaatreducerende bacteriën) is te zien in navolgend schema.



Figuur 2-2: schema versnelde corrosie door SRB

2.5 Keuring ondergrondse opslagtanks

Er zijn geen exacte aantallen bekend, maar geschat wordt dat er in Nederland zo'n 15.000 ondergrondse tanks liggen, waarvan naar circa 12.000 bij tankstations en 3.000 bij andere inrichtingen (vaak agrarische inrichtingen in het buitengebied, maar ook noodgeneratoren voor bijvoorbeeld datacenters, ziekenhuizen, transportbedrijven, defensie terreinen, etc).

Van deze 12.000 tanks zijn ca. 48% volledig gecoat, 6% voor 1/3 gecoat en 46% volledig ongecoat. Van deze 12.000 tanks bestaat ca. 47% uit tanks voor dieselopslag. Van deze dieselopslagtanks is ca. 50% volledig gecoat, 6% voor 1/3 gecoat en 43% volledig ongecoat. Deze percentages zijn ontleend aan de analyse van een geaccrediteerd inspectiebureau op basis van 6000 geïnspecteerde tanks. Zie hierna voor de aantallen in tabelvorm.

Tabel 2.1: Geschatte aantallen en percentages tanks

Tanks totaal	Alle tanks bij tankstations			Dieseltanks bij tankstations		
	15.000 tanks totaal	12.000 tanks			47% van 12.000 tanks = 5640 tanks	
Volledig gecoat		1/3 gecoat	Volledig ongecoat	Volledig gecoat	1/3 gecoat	Volledig ongecoat
48%		6%	46%	50%	6%	43%
5760		720	5520	2820	338	<u>2425</u>

De focus van dit project ligt dus op de 2425 ongecoate stalen dieseltanks, welke overigens louter enkelwandig zijn. In het historisch onderzoek (zie hoofdstuk 4) zijn er hiervan 1402 bekeken, wat zeker een representatief aantal is.

Uit de reguliere tank-inspecties (verplicht volgens het Activiteitenbesluit in het kader van het preventieve bodembeleid) komt sinds kort het beeld naar voren dat dieseltanks mogelijk niet meer de in het Activiteitenbesluit voorgeschreven termijn van vijftien jaar mee kunnen, maar binnen enkele jaren zwaar beschadigd kunnen raken door corrosie. De verwachting is dat meerdere dieseltanks binnen enkele jaren lek kunnen raken.

Ondergrondse tanks worden op grond van het Activiteitenbesluit jaarlijks gecontroleerd op allerlei zaken (werking kathodische bescherming, aarding, potentiaalvereffening, bezinksel) en een keer in de 15 jaar helemaal gekeurd (corrosie, beschadigingen enz.). In de inspectierichtlijn SIKB AS 6800 staan de werkwijze en criteria voor het goed of afkeuren van de tanks. Doel hiervan is het beschermen van de bodem tegen bodemverontreiniging. De controles en keuringen worden uitgevoerd door inspecteurs van erkende inspectie-instellingen

De nieuwe inzichten in de risico's van bio-componenten in diesel en mogelijk bij benzine worden verwerkt in een nieuwe keuringsmethode voor ondergrondse voor ongecoate opslagtanks voor brandstoffen (jaarlijkse inspecties). De uitkomsten van het project worden vertaald in een advies aan het ministerie van Infrastructuur & Waterstaat voor diesels en benzine met bio-bijmenging in gecoa-te / ongecoate tanks. Dit advies wordt betrokken bij het opstellen van het Besluit Activiteiten Leefomgeving (BAL). Het wordt ook verankerd in SIKB-documenten voor het keuren (meten, bemonsteren, analyseren, beoordelen) van tanks (AS 6800).

In het verleden is men ook kunststoftanks, gemaakt van glasvezel versterkte epoxyharsen, gaan gebruiken voor de ondergrondse opslag van olieproducten als alternatief voor corrosiegevoelige stalen tanks. Dit leek een goed alternatief, want niet MIC gevoelig, maar er bleken de volgende nadelen te zijn:

- Ze zijn duurder dan stalen tanks.
- Ze hebben weliswaar geen kathodische bescherming nodig, maar hiermee wordt de monitoring op lekkages wel geheel afhankelijk van monitoringspeilbuizen naast de tank, en daarmee bewerkelijker en duurder.
- Ze zijn vaak niet sterk genoeg omdat ze aanzienlijk gevoeliger zijn voor zetting en trillingen dan stalen tanks (ervaringen NS en Prorail).
- Ze zijn niet recyclebaar

Mogelijk zijn kunststof tanks enige tijd gebruikt als drukmiddel op de producenten van stalen tanks om hun product te verbeteren (inwendige coatings) en de prijzen te verlagen.

Ze worden vanwege de genoemde nadelen nauwelijks meer gebruikt. Stalen gecoate tanks blijken een goed alternatief. Daarnaast worden in het buitenland kunststof liners toegepast als middel om afgekeurde tanks te renoveren. In Nederland is dit nog niet toegestaan.

3 Aanpak fase 1

3.1 Inventarisatie van inspectieresultaten die zijn opgesteld in de periode 2005 – 2016 ('inspectiehistorie')

Per jaar zijn 100 inspectierapporten uit de periode 2005 – 2015 (met daarbij 50 rapporten uit de eerste helft van 2016) systematisch doorgenomen en gescoord op de relevante items. Het resultaat is een database met schadeverschijnselen per tanksegment (waar in de tank bevindt zich de aantasting) en voortschrijding per jaar. Ook is geïnventariseerd wat voor product er in de tank heeft gezeten met (indien beschikbaar) welke additieven en biociden (inclusief bijbehorende hoeveelheden). Vooralnog zijn voor dit onderzoek alleen dieseltanks nader doorgenomen, daar de problematiek met betrekking tot microbiologische corrosie zich vooralnog alleen lijkt te beperken tot tanks met deze brandstofinhoud. Tevens zijn de tanks, welke voor de tweede keer gekeurd zijn weggelaten. Dit om oude tanks, waarbij de wanddikte reeds voor de introductie van biodiesel behoorlijk is afgenomen, te vermijden.

De te beoordelen rapporten zijn afkomstig van geaccrediteerde inspectiebureaus.

3.2 Schadeverwachting toetsen d.m.v. laboratoriumonderzoek

Een 30-tal inwendig niet gecoate tanks met dieselinhoud die vanaf 2016 om praktijkredenen her en der in Nederland door het uitvoeringsteam opgegraven worden, zijn voor een deel gecontroleerd op de aanwezigheid van biologische activiteit die putcorrosie kan veroorzaken. Hiertoe zijn de volgende activiteiten verricht:

- Inventarisatie: Er is door het uitvoeringsteam geïnventariseerd in de voorhanden zijnde documenten wat de metingen waren.
- Vooralnog zijn de gegevens voor de aanwezigheid van de additieven en de biociden niet gedocumenteerd en kunnen mogelijk nog worden achterhaald middels laboratoriumonderzoek en het in de tank aanwezige sludge.
- Bemonstering sludge/slib op locatie (indien mogelijk): Na ontgraven zijn de tanks ter plaatse eerst leeggezogen. Afsproken is dat bemonstering van de sludge plaats zal vinden bij 30 dieseltanks. Bij dieseltanks mogen de manteldeksels in principe open voordat gereinigd wordt. Daarna zijn de tanks vanaf de buitenzijde met hulpmiddelen (eg. stok of stang) inwendig bemonsterd. Bemonstering van de sludge heeft (voor zover mogelijk) plaatsgevonden bij de lasnaad van het hoogste segment. Dit is uitgevoerd conform het van toepassing zijnde bemonsteringsprotocol welke voor dit project door het laboratorium is opgesteld. Indien de tank voorafgaand aan de sludge bemonstering een lichte reiniging heeft ondergaan, is (voor zover mogelijk) ook een monster van het reinigingsmiddel genomen voor correctie van de laboratoriumanalyse.

Door het uitvoeringsteam is tijdens bemonstering een schematische tekening opgesteld met informatie over: nummer van de tank en de segmenten (nummering) waar de bemonstering werd uitgevoerd.

Reden voor bemonstering voorafgaand aan het spoelen is om de samples zoveel mogelijk vanuit het milieu te nemen waar het zich oorspronkelijk in bevindt en dus niet door reinigingswerkzaamheden is beïnvloed. De eventueel mogelijke toetreding van zuurstof tijdens de monsternamen is volgens het laboratorium in principe niet van invloed op de analyseresultaten. Wel is het van belang om het tijdsbestek tussen het opgraven van de tanks en de bemonstering zo kort mogelijk te houden om de representativiteit te kunnen waarborgen.

Uit ervaringen van eerder uitgevoerde reguliere inspecties is gebleken dat een toename van de corrosiespots met name is waargenomen ter hoogte van de aanwezige hoogst gelegen lasnaden.

Gedurende de bemonstering van de eerste paar tanks waren medewerkers van het laboratorium

aanwezig om het uitvoeringsteam bij te kunnen staan opdat de bemonstering conform het protocol en éénduidig is uitgevoerd. Enkele inspecteurs van het uitvoeringsteam hebben voorafgaand een ééndaagse training gevolgd bij het laboratorium zodat kwalitatief goede en representatieve monsters kunnen worden genomen.

Er zijn zoveel mogelijk dezelfde inspecteurs ingezet bij dit onderzoek.

- Swab bemonstering: De tanks hebben (na eventuele monsternamen van de sludge) een milde spoeling met water ondergaan, waarna door de inspecteurs van een geaccrediteerd inspectiebureau swabmonsters zijn genomen van mogelijk MIC gerelateerde corrosiedefecten.

Door het uitvoeringsteam is tijdens deze swab-bemonstering een schematische tekening opgesteld met informatie over: nummer van de tank en de segmenten (nummering) waar bemonsterd is, de afstand van het monster vanaf de lasnaad en foto's van de lasnaad.

Een monsterprotocol is noodzakelijk teneinde exact het juiste sample te verkrijgen (inclusief het product onder de biofilm, "afgeschraapt" van het substraat) op dezelfde locaties voor alle tanks. Op deze manier was het mogelijk de samples eenduidig met elkaar te vergelijken. Het laboratorium heeft dit protocol opgesteld, waarin is beschreven op welke manier, op welke locatie, welke methode en met welke apparatuur de bemonstering zal plaatsvinden.

- Monsteranalyse: Een deel van de samples (totaal maximaal 20 stuks) is geselecteerd voor laboratoriumanalyse (QPCR) door het uitvoeringsteam. Dit betreft dus alleen de tanks met (voorheen) diesel inhoud en waarvan na inspectie (zie 3.3) is gebleken dat deze mogelijk door microbiologische corrosie is aangetast. Genomen samples kunnen in het laboratorium tot 3 à 4 maanden worden bewaard zonder dat de analyseresultaten worden beïnvloed. Er is voorzien in het uitvoeren van totaal 40 analyses op biologische activiteit door middel van de QPCR methode. In combinatie met de bevindingen van de inspecteurs is door het laboratorium in een rapportage vastgesteld of MIC een rol heeft gespeeld bij de corrosiedefecten. Het resultaat van 3.2 is een rapport met analyseresultaten dat in 3.5 is gebruikt om tot een totaalbeeld te komen.

3.3 Schadeverwachting toetsen d.m.v. inwendige inspectie en materiaalonderzoek

Na 3.2 is de schade beoordeeld met een inwendige inspectie en materiaalonderzoek. Dit betreft dus alleen tanks met (voorheen) diesel inhoud. De volgende activiteiten zijn hierbij verricht:

- Na swab-bemonstering zijn een deel van de 30 tanks volledig gereinigd.
- Vervolgens heeft de inwendige inspectie plaatsgevonden door het uitvoeringsteam, conform SIKB-richtlijn voor tankinspecties (AS SIKB 6811): er is onderzocht op soort en omvang van de corrosie. Dit heeft visueel plaatsgevonden, met een putdieptemeter en met een ultrasoon-meter. Aanvullend op deze inspectierichtlijn is tevens per tank op tekening vastgelegd op welke locaties de putcorrosie is waargenomen en deze locaties zijn tevens gefotografeerd.
- Om de invloed van eventueel aanwezige biociden vast te stellen zijn in de 5 ogenschijnlijk zwaarst aangetaste schadegevallen (geselecteerd door het uitvoeringsteam) de sludgemonsters gebruikt om middels laboratoriumanalyse de samenstelling en hoeveelheid aanwezige biociden te bepalen.
- Om de impact op het tankmateriaal goed vast te stellen is op dezelfde 5 tanks (behorende bij de voorgaande 5 sludgemonsters) nader materiaalonderzoek gedaan. Hiertoe is een stuk tankwand uitgenomen. De totaal 5 stuks tankwanddelen zijn onderzocht op corrosievorm (mogelijke wormgang), diepte en lengte. Dit gebeurt met een scanner. Doel van dit materiaalonderzoek is om visueel vast te kunnen stellen hoe groot de wanddikte afname werkelijk is en of de procedure voor de putdieptemetingen conform de huidige inspectiemethode nog toereikend is. De selectie vindt plaats op basis van de inspectieresultaten (rapportages) met de meest aangetaste tanks.
- Ten slotte zijn de onderzochte tanks die niet geschikt zijn voor hergebruik afgevoerd naar de verschroter.
- Het resultaat van 3.3 is een set data die het mogelijk maakt om inspectieresultaten uit het verleden te koppelen aan het hedendaags schadebeeld.

3.4 Literatuuronderzoek gecoate tanks

Op basis van literatuurstudie (en met waar mogelijk met gebruikmaking van de gegevens uit 3.1 tot en met 3.3) is in dit rapport een uitspraak gedaan over de risico's op schade door biobrandstoffen bij gecoate tanks.

De gestelde hypothese binnen dit onderzoek (zie 1.1) is op ongecoate tanks gebaseerd en vooraf was reeds de aanname dat inwendig coaten een voldoende effectieve maatregel zou zijn (gebaseerd op de bevindingen van de tankinspecteurs). Deze aanname is getoetst middels literatuuronderzoek.

Vanuit de optiek van het ministerie van Infrastructuur en waterstaat als regelgever gezien is het literatuuronderzoek tevens relevant, daar het voorschrijven van coatings aan de binnenzijde van opslagtanks een goed middel kan zijn tegen de geconstateerde corrosieproblematiek. Middels de literatuurstudie kan men van te voren bepalen of deze eis effect zou hebben.

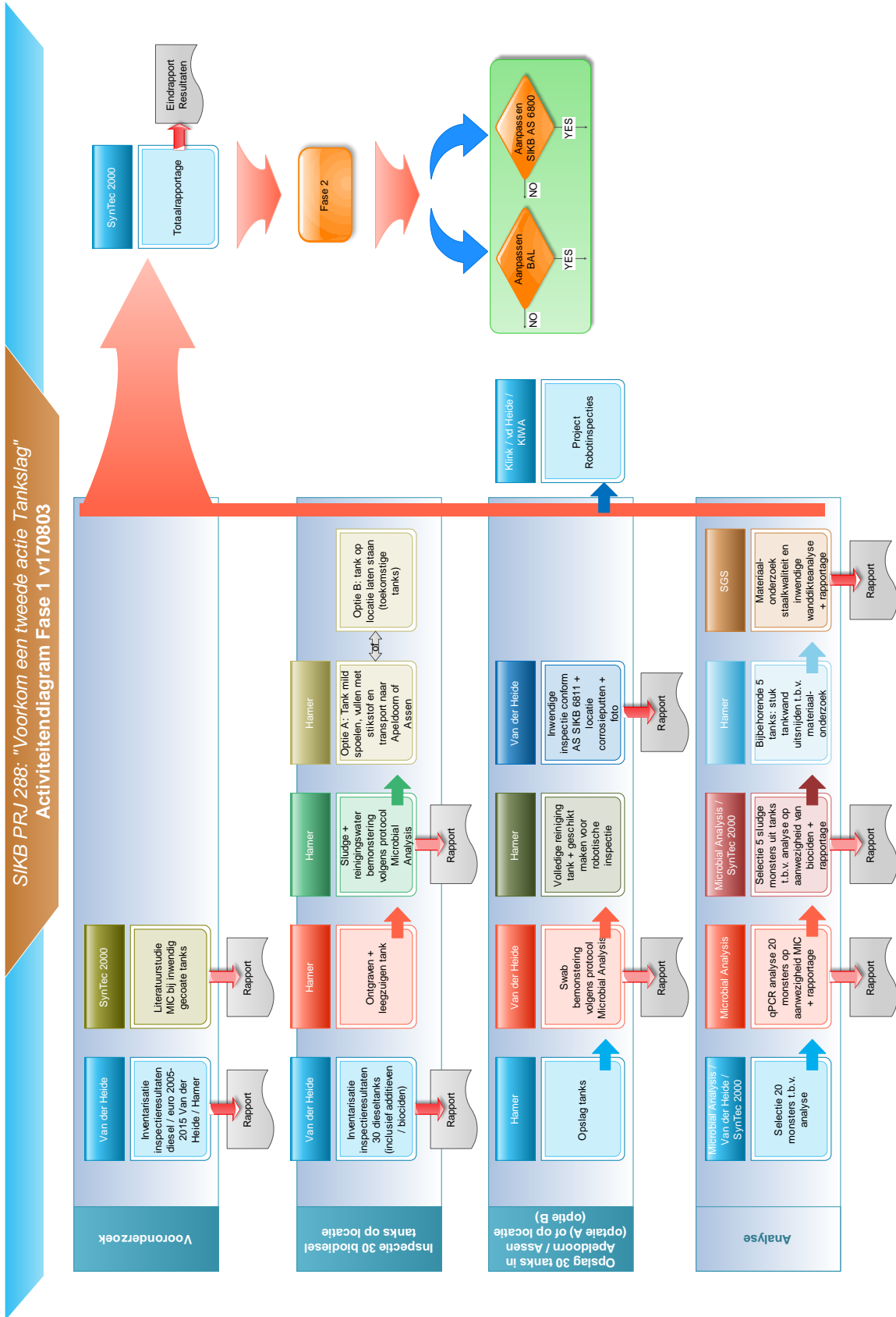
3.5 Integratie van de resultaten

De resultaten van de uitgevoerde onderzoeken zijn geïntegreerd in dit rapport. De bevindingen hieruit geven inzicht in schadesoort en omvang (in de tijd) en leveren de input voor fase 2: "Verankering". Zoals in de inleiding reeds is vermeld, is het aanbod van ongecoate dieseltanks niet voldoende representatief. Er bleken in 2017 minder tanks beschikbaar te komen, die geschikt waren voor het onderzoek. Hiertoe heeft de begeleidingscommissie na overleg besloten een tussenrapportage op te laten stellen met de bevindingen tot eind december 2017, als eerste informatie voor de opdrachtgevers van dit onderzoek. De verwachting is wel dit tussenrapport in 2018 te kunnen completeren tot eindrapport met de rest van de tankinspecties en analyses.

3.6 Overzicht activiteiten

Hierna is het stappenplan van fase 1 schematisch weergegeven in Figuur 3-1.

Figuur 3-1: activiteitendiagram Fase 1



3.7 Niet onderzochte varianten opslagtanks

Het praktijkonderzoek is gericht op volledig inwendig ongecoate dieseltanks ondergronds van staal.

Naast ongecoate tanks zijn er tevens (inwendig) 1/3 gecoate – en volledig gecoate tanks. In geval van beschadiging van deze coating kan de versnelde aantasting plaatvinden. Ook zijn er bovengrondse tanks in Nederland voorhanden, welke apart dienen te worden onderzocht in verband met het feit dat deze tanks zich bevinden in andere milieu omstandigheden.

Geadviseerd om de navolgende combinaties separaat te onderzoeken op versnelde aantasting:

Opslagtanks varianten			
Ondergronds		Bovengronds	
		Ongecoat	
1/3 gecoat (inwendig)	Onbeschadigd	1/3 gecoat (inwendig)	Onbeschadigd
	Beschadigd		Beschadigd
Volledig gecoat (inwendig)	Onbeschadigd	Volledig gecoat (inwendig)	Onbeschadigd
	Beschadigd		Beschadigd

3.8 Verwant product: bio-ethanol

Bio-ethanol wordt vaak ten onrechte verward met biodiesel. Qua samenstelling is er echter een groot verschil tussen de twee; bio-ethanol, is een alcohol, biodiesel een ester die wordt vervaardigd door reactie van methanol (of ethanol) met plantaardige of dierlijke olie of vet Ethanol wordt alleen toegevoegd aan benzine.

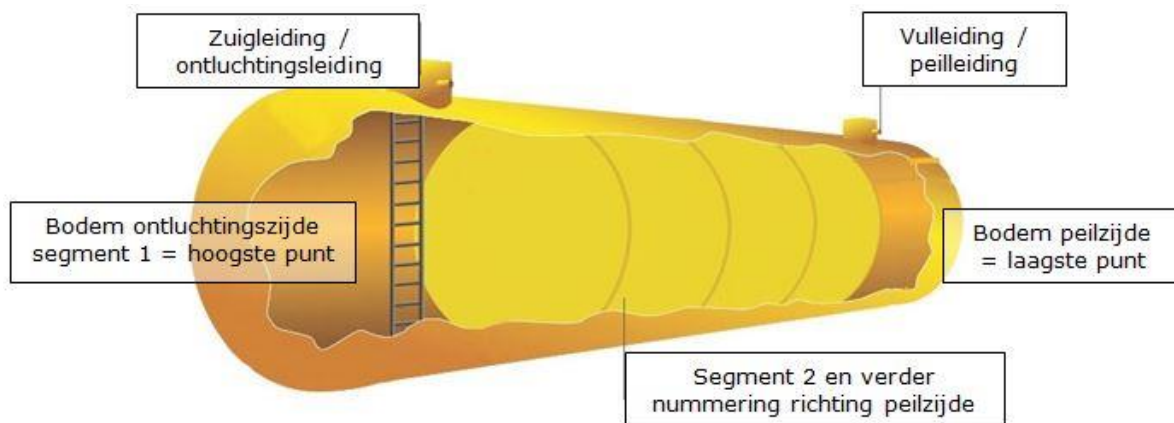
Volgens onderzoekers van het National Institute of Standards and Technology (NIST) in de Verenigde Staten is reeds in 2011 vastgesteld dat ook in bio-ethanol versnelde corrosie optreedt ten gevolge van de aanwezigheid van micro-organismen.

Aantasting van stalen opslagtanks door bio-ethanol is in het kader van dit onderzoek niet behandeld. Het verdient aanbeveling om dergelijk onderzoek alsnog te doen.

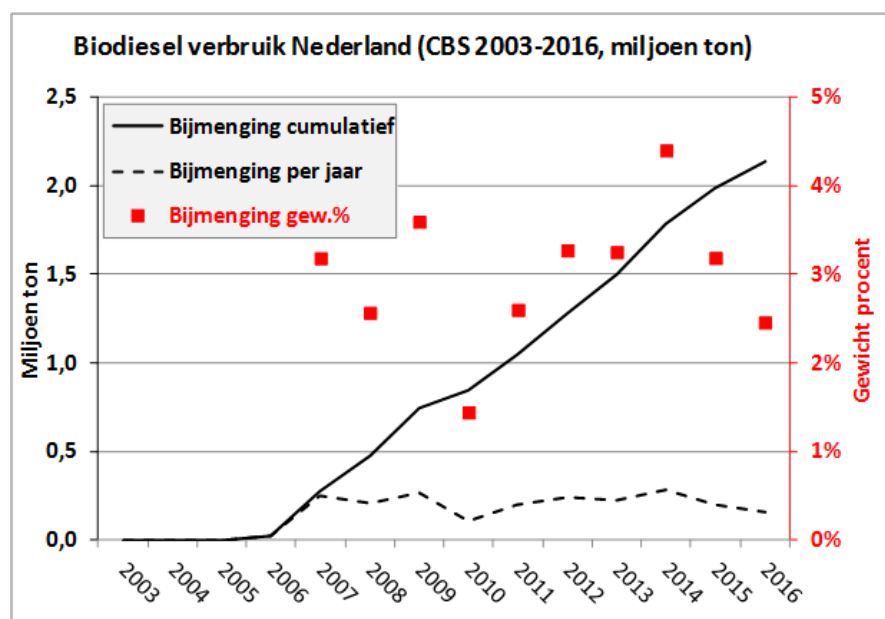
4 Resultaten data analyse inventarisatie

4.1 Toelichting data analyse

Om een beeld te kunnen vormen of er een causaal verband kan worden gelegd tussen de inzet van biodiesel (FAME) als dieselcomponent en toename van putcorrosie in dieseltanks zijn de gegevens geanalyseerd van de putdiepten in de tanks bij de verschillende segmenten over een lange periode voor en na de introductie van biodiesel als dieselcomponent in 2007. De gegevens zijn verzameld middels de (voor zover bekend en gedocumenteerd) 15 jarige inspectierapporten van 1402 tanks verspreid over de jaren 2003-2016. De tanks in de beoordeelde database zijn dus in principe ca. 15 jaar oud, gemaakt van staal, inwendig ongecoat, ondergronds en in gebruik als opslagtank voor autodiesel of in enkele gevallen voor rode gasolie (met dezelfde kwaliteit als autodiesel). Daarbij dient te worden opgemerkt dat een aantal tanks, welke bij voorbaat zijn afgekeurd en niet meer worden hersteld, tevens niet meer worden geïnspecteerd en dus ook niet bij deze database zijn meegenomen. Een overzicht van de tanknomenclatuur is hieronder weergegeven.



Figuur 4-1: toelichting tankdelen

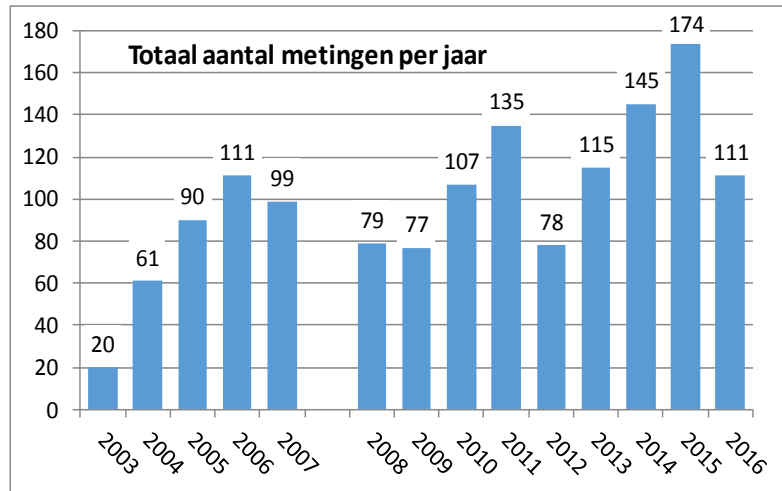


Figuur 4-2: biodieselverbruik

Het bijmengen van biodiesel is begonnen in 2007, aanvankelijk op vrijwillige basis, later gestuurd door wetgeving.

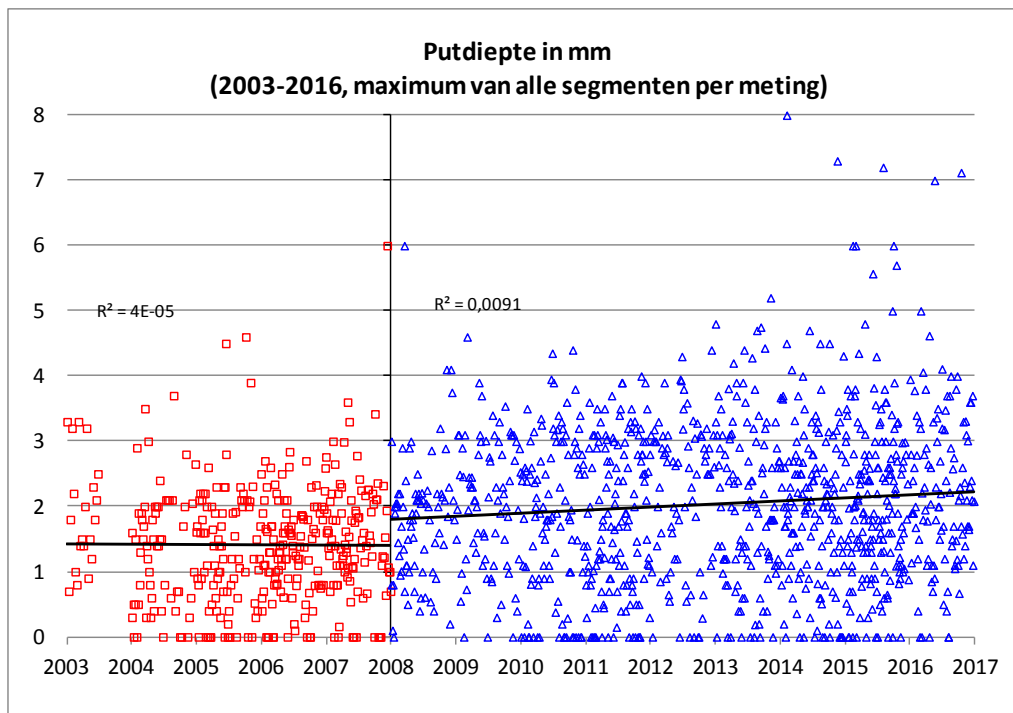
Hoewel sinds 2010 de doelstellingen jaarlijks zijn verhoogd is door de jaren heen het feitelijk verbruik tamelijk constant geweest, zoals te zien is in Figuur 2. Dit komt door de toenemende inzet van biodiesel vervaardigd uit gebruikte frituurolie, welke administratief dubbel telt voor het voldoen aan de wettelijke bijmengverplichting. De bestaande brandstofsificatie EN590 staat toe tot 7 vol% biodiesel toe te voegen maar in de afgelopen jaren lag het gemiddelde actuele percentage rond 3%. Naar verwachting zal dit percentage vanaf nu gaan stijgen, tot 7% in 2020.

Het aantal keuringen in de database is hiernaast weergegeven. Omdat biodieselbijmenging begon gedurende 2007 en tanks die in 2007 zijn gekeurd nog weinig, of in sommige gevallen waarschijnlijk zelfs geen, biodiesel blends hadden gezien is de database verdeeld in een periode t/m 2007, met 381 metingen, en de periode daarna, met 1021 metingen. Met uitzondering van 2003 is voor ieder jaar een flink aantal metingen beschikbaar.



Figuur 4-3: aantal metingen per jaar

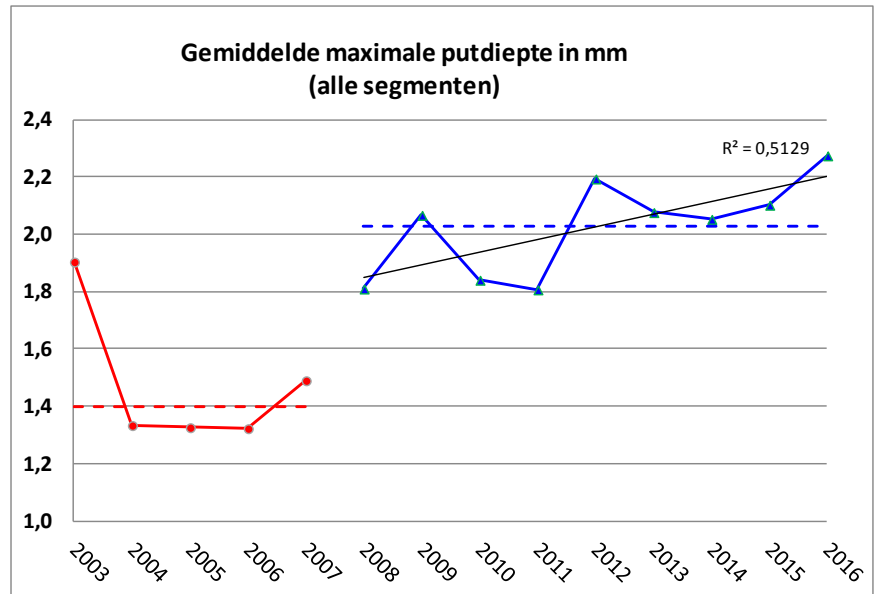
In onderstaande grafiek zijn de gemeten putdieptes van alle keuringen uitgezet. Per keuring is de grootst gemeten putdiepte weergegeven; soms werd deze aan de ontluchtingszijde gevonden, soms aan de peilzijde en soms in een tussenliggend segment. Op het oog is in de grafiek een verschil te zien tussen de periode 2003-2007 (constante putdiepte) en de periode 2008-2016 (iets grotere putdiepte en licht stijgende trend).



Figuur 4-4: Trenddiagram maximale putdiepte sinds 2003

Hiernaast zijn de jaargemiddelden van de maximale putdiepte per keuring weergegeven. Het gemiddelde in 2003, een jaar waarvoor slechts een klein aantal metingen beschikbaar is, wijkt af van de waarden in 2004-2007.

Er is sprake van een duidelijke verschil tussen het gemiddelde in de periode 2003-2007 en in de periode 2008-2016 en in een wat duidelijker opwaartse trend na 2007.



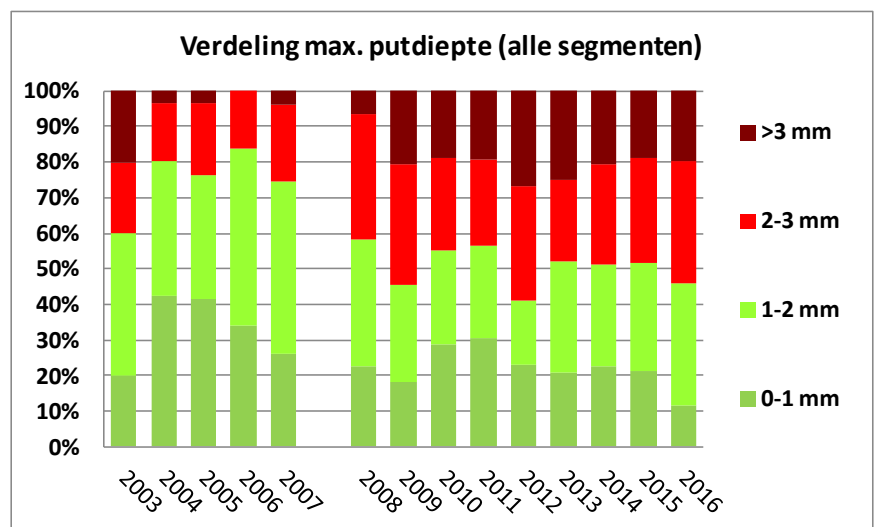
Figuur 4-5: gemiddelde maximale putdieptes

Statistisch gezien is het verschil tussen de twee periodes zeer significant:

Tabel 4.1: Vergelijking 2003-2007 met 2008-2016

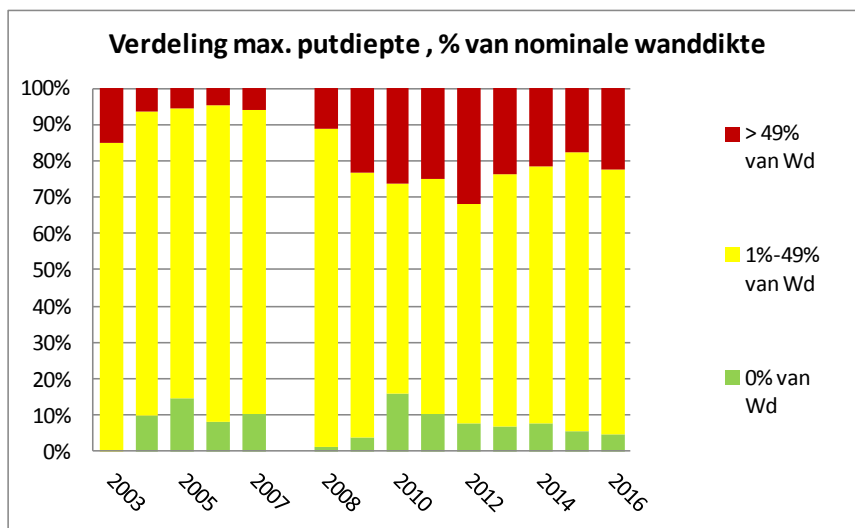
Putdiepte gegevens per periode (mm)	2003-2007	2008-2016
Gemiddelde	1,40	2,03
Standaard deviatie	0,88	1,22
Aantal metingen	381	1021
t- factor		-9,138
Confidence level		>99%
Conclusie: er is een significant verschil tussen de twee periodes		

Het significante verschil valt te verklaren doordat er versnelde corrosie optreedt onder naam MIC (reeds in 2.4 toegelicht). Zoals hiernaast in Figuur 4-6 is te zien stijgt na 2007 het aandeel van de putdieptes van 2-3 mm en >3 mm in de jaargemiddelden van de maximum putdieptes. Het aandeel van de putdieptes >3 mm neemt vooral toe na 2008. Hetzelfde beeld is te zien wanneer de gemiddelde putdieptes aan de ontluftings-zijde, peilzijde of tussenliggende segmenten worden uitgezet.



Figuur 4-6: putdiepteverdeling (mm)

Ook het deel van de metingen met een maximale putdiepte van 50% of meer stijgt vanaf 2008 (Figuur 4-7).



Figuur 4-7: putdiepteverdeling (%)

In tabel 2 zijn de metingen uitgesplitst om te zien of de grootste putdiepte wordt waargenomen in bepaalde segmenten. In de periode 2003-2007 wordt de grootste putdiepte vaker aan de ontluftingszijde gevonden, in de periode 2008-2016 vaker aan de peilzijde. Het is echter niet zo dat er sprake is van een eenzijdige verdeling van de grootste putdieptes aan één kant van de tanks. Daardoor zijn er geen duidelijke conclusies te trekken met betrekking tot specifiek plaatselijke omstandigheden binnen de tank die het ontstaan van putcorrosie bevorderen.

Tabel 4.2: Overzicht van de putdieptemetingen

Periode	2003-2007	2008-2016
Aantal metingen in 1 segment (ontluftingszijde)		
met putdiepte = 0 mm	1	12
met putdiepte > 0 mm	4	65
Totaal aantal	5	76
Aantal metingen in 2 segmenten, in beide dezelfde putdiepte		
met putdiepte = 0 mm	14	22
met putdiepte > 0 mm	2	13
Aantal metingen in 2 segmenten, ongelijke putdiepte		
Putdiepte ontluftingszijde > peilzijde	44	92
Putdiepte peilzijde > ontluftingszijde	20	98
Totaal aantal	80	225
Aantal metingen in 3-7 segmenten, 3 met dezelfde (max.) putdiepte		
met putdiepte = 0 mm	23	41
met putdiepte > 0 mm	2	2
Aantal metingen in 3-7 segmenten, max. putdiepte in 2 segmenten		
max. in tussensegment & ontluftingszijde	11	9
max. in tussensegment & peilzijde	3	14
max. aan peil- en ontluftingszijden	1	5
Aantal metingen in 3-7 segmenten, max. putdiepte in 1 segment		
max. aan ontluftingszijde	110	213
max. in tussensegment	64	167
max. aan peilzijde	82	269
Totaal aantal	296	720
Alle metingen	381	1021

De vraag is nu of de stijging van de putdieptes na 2007 geheel of gedeeltelijk aan bijmenging van biodiesel kan worden toegeschreven. Mogelijke andere oorzaken kunnen zijn:

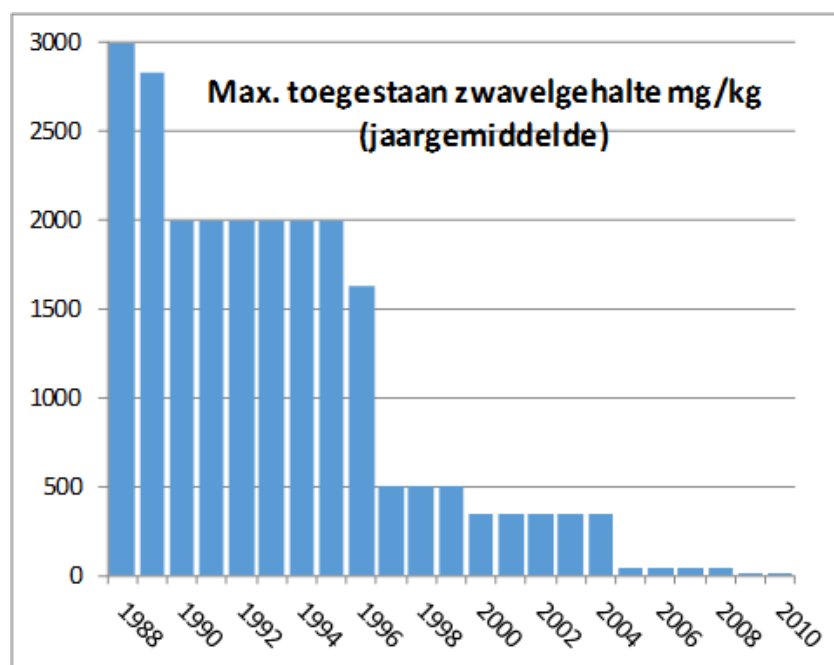
1. verandering van de dieselkwaliteit (anders dan de toevoeging van biodiesel)
2. veranderd gebruik van additieven
3. inefficiënt gebruik van biociden
4. variaties in de staalkwaliteit

Deze mogelijkheden worden hierna toegelicht.

4.1.1 Verandering van de dieselkwaliteit

Op een aantal punten is de kwaliteit van autodiesel de laatste 20 jaren sterk veranderd. Het betreft vooral parameters die zijn gericht op het verminderen van de emissie van schadelijke stoffen, met als voornaamste het maximum zwavelgehalte dat stapsgewijs is verlaagd van 3000 ppm naar 10 ppm.

De specificatie van parameters die te maken hebben met corrosie zijn niet gewijzigd.



Figuur 4-8: toegestaan zwavelgehalte

Sinds 2005 bestaat diesel voornamelijk uit ontzwavelde componenten d.w.z. raffinagestromen uit hydrogenering en hydrocracking processen. Het product is daardoor minder aromatisch geworden, wat invloed kan hebben op uit kunststof bestaande materialen gebruikt in brandstofslangen, afdichtingen e.d. maar niet op staal. Het ligt daarom niet voor de hand een causaal verband te leggen tussen verandering van de basiskwaliteit van de diesel en toename van algemene corrosie. In tegendeel: de kans op aantasting door zwavel corrosie (zwavel reductie) werd daardoor verminderd. Hierbij is "reductie" het scheikundig deelproces waarbij elektronen worden opgenomen en hiertoe dus negatiever geladen wordt. De zwavel die hier genoemd wordt is daarbij de "gebonden" zwavel (onderdeel van organische molecuulketens) en betreft dus niet "pure" zwavel. Wel is bekend dat paraffinische koolwaterstoffen een gunstiger voedingsbodem vormen voor microbiologische verontreiniging.

Fossiele diesel bestaat uit hoofdzakelijk verzadigde koolwaterstoffen terwijl biodiesel een ester is van verzadigde en onverzadigde vetzuren. Door de aanwezigheid van zuurstofatomen en onverzadigde verbindingen is biodiesel meer hygroscopisch en heeft hij een hogere geleidbaarheid dan fossiele diesel. Aan diesel wordt om veiligheidsredenen (voorkomen van de opbouw van elektrostatische lading) indien nodig een antistatisch additief toegevoegd om te zorgen dat de geleidbaarheid minimaal 50 pS/m is.

In de praktijk is er daarom geen verschil tussen de geleidbaarheid van fossiele diesel in het verleden en die van blends met biodiesel tegenwoordig en om die reden is ook geen verschil in corrosiviteit te verwachten.

In hoeverre de veranderende basiskwaliteit een meer of minder gunstige voedingsbodem vormt voor microbiologische verontreiniging wordt hierna apart nader toegelicht:

Diesel bevat oorspronkelijk een hoge concentratie aan organisch gebonden zwavelverbindingen (hierna kortweg zwavel genoemd), bestaande uit meerdere variaties van zwavelcomponenten. De meest voorkomende organische zwavelcomponenten zijn thiolen, thiofeen en organische sulfiden. Londry en Sulfita hebben gerapporteerd dat het verlagen van de zwavelconcentraties in diesel kan leiden tot het promoten van biologische activiteit aangezien zwavelcomponenten zoals thiolen, thiofeen en organische sulfiden een afdodend of remmend effect hebben op micro-organismen.

De voorheen hoge concentratie zwavel fungeerde daarmee in principe als een soort van biocide en remde de biologische activiteit. Doordat de concentratie zwavel fors minder is geworden is deze remming niet meer aanwezig. Dus: de omstandigheden van de (fossiele) diesel zijn gunstiger geworden voor microbiologische activiteit naarmate de concentratie zwavel minder is geworden.

Er kan worden gesteld dat er meerdere oorzaken kunnen zijn voor een gunstiger milieu voor microbiologische activiteit:

- Ten eerste is het zwavelgehalte gunstiger geworden voor microbiologische activiteit.
- Ten tweede is door de toevoeging van biodiesel een gunstiger omgeving gecreëerd vanwege een toename in de oplosbaarheid van water in diesel.
- Ten derde is biodiesel minder toxisch en beter afbreekbaar en daarmee een betere voedingsbodem voor bacteriegroei.

Naast de verlaagde concentraties zwavel is er nog een ander fenomeen die van invloed kan zijn op de microbiologische activiteit. Dat is de eigenschap van biodiesel dat ze meer water kan opnemen dan fossiele diesel. Dit water kan de opslagtanks hoofdzakelijk uit drie verschillende bronnen binnendringen:

1. Infiltratie
2. Temperatuur beïnvloede oplosbaarheid
3. Condensatie

Infiltratie kan bijvoorbeeld plaatsvinden tijdens regenperioden of tijdens het vullen van de tanks met brandstof. De temperatuur is ook een bron van wateraccumulatie aangezien warmere diesel meer water kan vasthouden, resulterend in een toename aan water wanneer de temperatuur van de diesel daalt. Tenslotte kan condensatie ervoor zorgen dat water de tank binnen dringt middels de beluchtingzijde welke verbonden is aan de atmosfeer. Wanneer de temperatuur van de atmosfeer onder het dauwpunt daalt, resulteert dit in condensatie.

De verhoogde hoeveelheid water in diesel verhoogt de risico's voor microbiologische activiteit.

4.1.2 Veranderingen in het gebruik van additieven

Aan diesel kunnen tijdens het productieproces of bij belading van trucks diverse additieven worden toegevoegd, b.v. voor het verbeteren van de koude eigenschappen, van het cetaangetal, van de smeringseigenschappen (lubricity), het tegengaan van statische lading, van corrosie, van schuimen etc. Uit navraag bij brandstofleveranciers blijkt dat het gebruik van deze additieven niet wezenlijk is veranderd sinds de jaren 90 en er geen reden is om aan te nemen dat toevoegingen een bijdrage zouden kunnen leveren aan toename van corrosie.

4.1.3 Gebruik van biociden

Voor de introductie van biodiesel was microbiologische verontreiniging van dieseltanks een tamelijk zeldzaam verschijnsel. Hoewel de maximum eis voor het watergehalte van diesel niet is veranderd bij de introductie van biodiesel is het risico op hogere waterconcentraties wel hoger dan daarvoor. Waarschijnlijk ontstaat er ook water door microbiologische omzetting van biodieselcomponenten.

De aanbevolen operationele aanpak is frequente controle op water in opslagtanks en (in geval van verontreiniging) schoonmaken en behandeling met biociden. De laatste zijn alleen effectief bij spaarzaam gebruik, preventieve toevoeging is uit den boze. Door de industrie zijn richtlijnen uitgegeven over gebruik van biociden en andere aspecten van biodieselbijmenging. Het lijkt onwaarschijnlijk dat grootschalig onoordeelkundig gebruik van biociden de oorzaak zou zijn van een toename van microbiologische verontreiniging. Biocide gebruik leidt wel tijdelijk tot wijziging van populatie. Het is echter onbekend of deze gewijzigde populatie meer of minder schadelijk is of dat het niet uitmaakt voor de corrosievorming.

4.1.4 Variaties in de staalkwaliteit

In de praktijk zijn er verschillende staalkwaliteiten in omloop. In de literatuur wordt vaak gerapporteerd dat staal een betere corrosiebestendigheid heeft dan (grijs) gietijzer. Onderzoek door de Canadese Nationale Onderzoeksraad heeft daarentegen aangetoond dat het corrosiepercentage van alle ondergrondse "ferro-materialen" ongeveer gelijk is (Naranayan et al., 1992).

In Duitsland is onderzoek uitgevoerd op de staalkwaliteiten Fe 360, Fe 430 en Fe 510. Ook diverse andere gebruikelijke staalsoorten, met een treksterkte van ten minste 510 N/mm², zijn betrokken bij dit onderzoek. De materialen werden in de bodem geplaatst. Er zijn geen significante verschillen waargenomen in het corrosiegedrag van deze materialen (Stüdemann, 1960) en (Stüdemann, 1966).

Om deze reden zijn variaties in staalkwaliteit binnen dit project buiten beschouwing gebleven.

4.2 Conclusie

Naar aanleiding van de database analyse zijn er sterke aanwijzingen van een toename van de putcorrosie sinds de bijmenging van biodiesel. Er zijn sterke aanwijzingen dat genoemde toename wordt veroorzaakt door deze biodiesel bijmenging, al dan niet in combinatie met het verlagen van zwavelgehalte in diesel. Het effect van het gebruik van biociden is vooralsnog onbekend. Andere oorzaken lijken geen belangrijke rol te spelen bij het ontstaan van putcorrosie.

5 Resultaten praktijkproef inwendige tankinspecties

5.1 Achtergrond informatie

5.1.1 Projectopzet

De praktijkproef bestaat uit een onderzoek waarbij 30 ongecoate stalen tanks verspreid over Nederland worden opgegraven en beoordeeld op de mogelijke aanwezigheid van microbiologische corrosievorming (MIC). Het geheel van deze praktijkproef omvat het uitvoeren van microbiologisch onderzoek met vervolgens de beoordeling en onderbouwing of MIC ook daadwerkelijk betrokken is geweest bij corrosievorming.

Er is besloten dat tweederde (20 stuks) van de 30 ongecoate tanks in aanmerking komt voor een gedegen microbiologisch vervolgonderzoek (de aanwezigheid van MIC).

Het plan van aanpak bestaat uit de volgende delen:

1. Bemonstering van 30 ondergrondse brandstoftanks

In totaal zijn 30 brandstoftanks bemonsterd en geïnspecteerd. De inspecteur zal alle bemonsteringen uitvoeren volgens de aanwijzingen van het uitvoeringsteam. De inspecteur zal op de ondergrondse locaties sludgemonsters nemen bij de lasnaad van het hoogste segment. Na deze bemonstering zal een milde spoeling van de tank plaatsvinden waarna de tank wordt uitgegraven en getransporteerd naar de opslaglocatie. Aldaar zullen swabmonsters genomen worden van corrosiedefecten waar MIC bij betrokken lijkt te zijn. Het tijdsbestek tussen het opgraven van de tanks en de bemonstering van respectievelijk de sludge- en de swabmonsters zal zo kort mogelijk moeten zijn om de representativiteit te behouden. Ook zal tijdens de swabbemonsteringen door de inspecteur een schematische tekening van de tanks worden opgesteld met informatie over de segmenten (nummering), de afstand van het monster vanaf de lasnaad en foto's van de lasnaad.

2. Selectie analyseren brandstoftanks

Op basis van de bevindingen van de inspecteur zal het uitvoeringsteam een selectie maken voor het analyseren van 20 brandstoftanks op de aanwezigheid van MIC. De overige veiliggestelde monsters zullen gedurende de looptijd van het project bewaard blijven voor eventuele analyses in een later stadium (indien gewenst).

3. Uitvoering van de MIC analyses

Van de 20 geselecteerde brandstoftanks zullen sludge- en/of swabmonsters geanalyseerd worden middels moleculaire bepalingen (QPCR en/of NGS). Er wordt voorzien in het uitvoeren van in totaal 40 monsters.

4. Interpretatie analyseresultaten en rapportage

De resultaten van de moleculaire analyses worden door Microbial Analysis verwerkt en geïnterpreteerd (in combinatie met de bevindingen van het uitvoeringsteam). Het doel van de analyses is het vaststellen of MIC een rol heeft gespeeld bij de vastgestelde corrosiedefecten.

5.1.2 Uitvoering tot nu toe

Bemonstering

In het plan van aanpak staat beschreven dat er 30 brandstoftanks (diesel) bemonsterd en geïnspecteerd gaan worden. In Bijlage 1: Lijst inspectierapporten is een overzicht weergegeven van de tot nu toe geïnspecteerde tanks met de daarbij behorende referentienummers van de inspectierapporten. Echter, niet van alle geïnspecteerde tanks konden de sludge en/of swab monsters worden gebruikt voor laboratoriumanalyse. Tot aan begin november 2017 zijn van de navolgende tanks de bijbehorende monsters beschikbaar gekomen voor microbiologisch onderzoek.

Tabel 5.1: Dieseltanks bemonsterd en geïnspecteerd voor MIC onderzoek

Tank	Monstercode	Monstertype	Aanduiding	Locatie
Woudenberg	7271_001	Swab	Wand tank W	Beluchtingszijde
	7271_003	Sludge	Sludge tank W	Lasnaad segment 1
	7271_004	Spoelwater	Reinigingswater tank W	
Enter	7271_005	Swab	Wand 1 tank E	Beluchtingszijde
	7271_006	Swab	Wand 2 tank 2	Vulzijde
	7581_001	Sludge	Sludge tank E	
Oldebroek	7581_004	Swab	Wand tand O	

Het uitvoeringsteam heeft de sludge bemonstering uitgevoerd tijdens de tankvervanging en/of tanksanering. Vervolgens zijn de tanks op een opslaglocatie geplaatst en op deze locatie zijn door het uitvoeringsteam de swab bemonsteringen uitgevoerd. Oldebroek is hierop een uitzondering, deze tank is pas ter beschikking gekomen nadat een intensieve reiniging heeft plaatsgevonden. Om deze reden heeft er geen bemonstering plaatsgevonden tijdens de inspectie. De swab bemonstering hiervan heeft plaatsgevonden op een stuk uitgeslepen tankwand in het laboratorium.

Microbiologische analyses

De volgende monsters zijn tot aan november 2017 geanalyseerd op de microbiologie.

Tabel 5.2: Verzamelde monsters voor microbiologische analyses

Tank	Monstercode	Monstertype	Aanduiding	Locatie
Woudenberg	7271_001	Swab	Wand tank W	Beluchtingszijde
	7271_003	Sludge	Sludge tank W	Lasnaad segment 1
	7271_004	Spoelwater	Reinigingswater tank W	
Enter	7271_005	Swab	Wand 1 tank E	Beluchtingszijde
	7271_006	Swab	Wand 2 tank E	Vulzijde

Het leidingwater monster welke is gebruikt voor de reiniging van tank Woudenberg is geanalyseerd als referentie voor de microbiologische data van de tankwand en sludge van Woudenberg. Veelal wordt leidingwater gebruikt om tanks inwendig te reinigen; soms wordt hieraan loog of zuur toegevoegd.

Gebleken is dat de microbiologie van het spoelwater niet overeenkomt met de microbiologie van de tankwand of het sludge. De microbiologie die is aangetroffen aan de tankwand en in het sludge zijn dus niet of nauwelijks besmet met het spoelwater. De resultaten van het spoelwater worden verder niet vermeld in de onderstaande resultaten (teneinde de focus te houden op de tanks).

5.2 Resultaten

5.2.1 Visuele inspectie

Nadat de ondergrondse opslagtanks naar een opslaglocatie zijn verplaatst, zijn ter plekke monsters genomen van de tankwand middels een swab bemonstering door het uitvoeringsteam (uitgezonderd Oldebroek). Deze bemonstering is op locaties uitgevoerd op MIC verdachte plekken vanwege de aanwezigheid van putcorrosie. Hieronder volgen in een tabel de meetgegevens en enkele foto's van de MIC verdachte plekken.

Tabel 5.3: Meetgegevens monsters met putcorrosie

Tank	Minimale wanddikte (mm)	Maximale putcorrosie (mm)
Woudenberg	7.45	3.22
Enter	7.30	4.15
Oldebroek	6.6	3.8



Figuur 5-1: putcorrosie dieseltank Woudenberg



Figuur 5-2: putcorrosie dieseltank Enter



Figuur 5-3: putcorrosie dieseltank Oldebroek

5.2.2 Laboratorium analyse

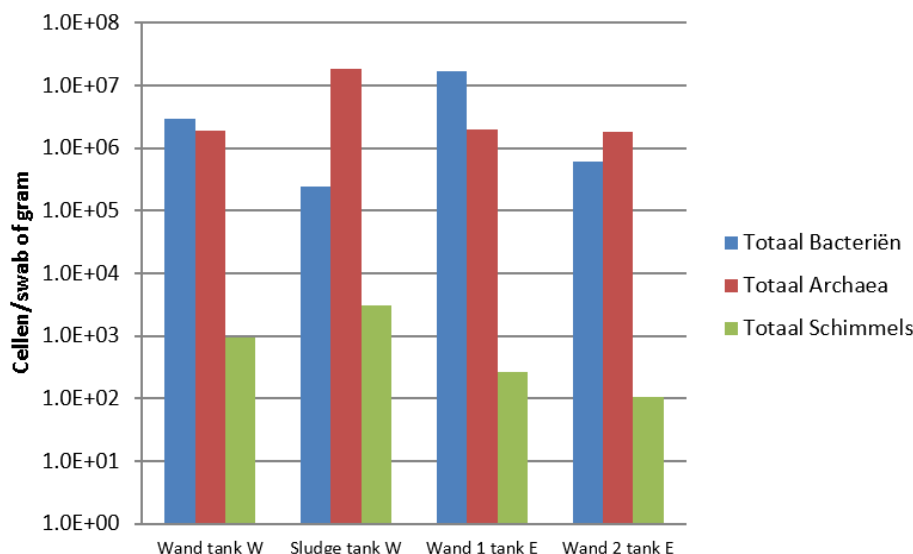
5.2.2.1 QPCR-resultaten

In aanvulling op de visuele inspectie is DNA onderzoek uitgevoerd op de sludge- en swabmonsters middels QPCR analyse (zie **Fout! Verwijzingsbron niet gevonden.**).

De QPCR resultaten laten zien dat alle monsters van de tankwand en sludge significante hoeveelheden bacteriën en archaea bevatten ($> 10^5$ bacteriën en archaea per swab of gram sludge). Ook zijn schimmels aangetroffen, zij het in minder hoge aantallen.

Uit de praktijk blijkt dat bacteriën veelal de aanwezige archaea domineren, echter blijkt uit de resultaten van dit onderzoek dat het sludgemonster van tank Woudenberg (tank W) sterk wordt gedomineerd door archaea (bijna 100* meer archaea dan bacteriën). Het tweede swabmonster afkomstig van de wand van tank Enter (tank E) bevat ook meer archaea dan bacteriën. Verder valt het op dat Wand 1 tank E (Enter 1) meer bacteriën bevat dan de andere monsters.

QPCR resultaten



Figuur 5-4: kwantitatieve microbiologische resultaten van de tankwand en sludge

5.2.2.2 NGS-resultaten

Omdat een aanzienlijke hoeveelheid bacteriën archaea aanwezig zijn aan de tankwanden en in het sludge, zijn deze monsters ook geanalyseerd met behulp van de Bioprophyler[®] analyse om zodoende de bacteriën en archaea te identificeren. Hieronder worden de analysemethode en vervolgens de resultaten van de identificatie van bacteriën resp archaea beschreven.

Beschrijving van de analysemethode

De Bioprophyler[®] methode analyseert de gehele microbiële populatie door gebruik te maken van de microbiologische techniek Next Generation Sequencing (NGS). De BioProphyler[®] aanpak bestaat uit een serie stappen die specifiek zijn ontworpen om zoveel mogelijk biologisch relevante informatie uit een monster te krijgen. De verschillende stappen worden hieronder beschreven.

De analyse begint met het nemen van monsters, in dit onderzoek monsters van tank Woudenberg en Enter. Na de bemonstering zijn de monsters opgewerkt tot een zuiver DNA extract. Vervolgens is er een QPCR analyse uitgevoerd om een beeld te krijgen of het microbiologie betreft en welke groep(en) micro-organismen het betrof (zie 5.2.2.1). Aangezien in tank Woudenberg en Enter aanzienlijke hoeveelheden bacteriën en archaea aanwezig zijn, is besloten om deze microbiologische groepen te selecteren. Vervolgens is de NGS ingezet. De NGS techniek ontrafelt de genetische informatie van alle bacteriën en archaea die aanwezig zijn in de monsters. De resultaten van de NGS techniek resulteert in een digitaal bestand waarin alle DNA fragmenten worden weergegeven.

Referentie databases, waarin alle wetenschappelijk bekende soorten en hun genetische informatie zijn opgeslagen, worden vervolgens gebruikt om te bepalen welke DNA fragmenten (reads) tot welke soort behoren. Deze informatie wordt gefilterd en op kwaliteit gecontroleerd en vervolgens in een overzichtelijke tabel en visuele kronaplot gerangschikt. Deze file bevat alle geïdentificeerde soorten, gerangschikt op aantal reads die overeenkomen met een bepaalde soort. Per read wordt de meest gerelateerde naam weergegeven.

De resultaten zijn een weergave van de micro-organismen die in de monsters zijn aangetroffen. De namen die aan iedere read worden gegeven zijn namen van de meest gerelateerde soort in de online database. Deze database bevat naast de geclassificeerde soorten ook micro-organismen die:

- niet geclassificeerd zijn (unclassified)
- niet gekweekt zijn (uncultured)
- niet te classificeren zijn (unknown)

Voor de unclassified en uncultured soorten worden de meest gerelateerde soorten (most related) uit de database gerapporteerd. Van deze soorten is het exacte organisme dan wel niet geïdentificeerd, maar kan wel een inschatting gemaakt worden bij welke omzettingen het organisme betrokken is en onder welke omstandigheden het organisme kan worden aangetroffen (habitat). Dit in tegenstelling tot unknown organismen, van deze organismen is geen verder informatie bekend.

De BioProphylor[®] resultaten geven een nauwkeurig beeld van de aanwezige soorten (identiteit) en de hoeveelheid aanwezige soorten (diversiteit). Aan de hand van deze informatie is een interpretatie uitgevoerd met de focus op MIC micro-organismen. Deze resultaten worden hieronder weergegeven. Het is belangrijk te realiseren dat het aantal reads geen kwantitatieve maat is. Het aantal reads kan wel een idee geven van de relatieve hoeveelheid van een soort ten opzichte van de andere soorten in het monster.

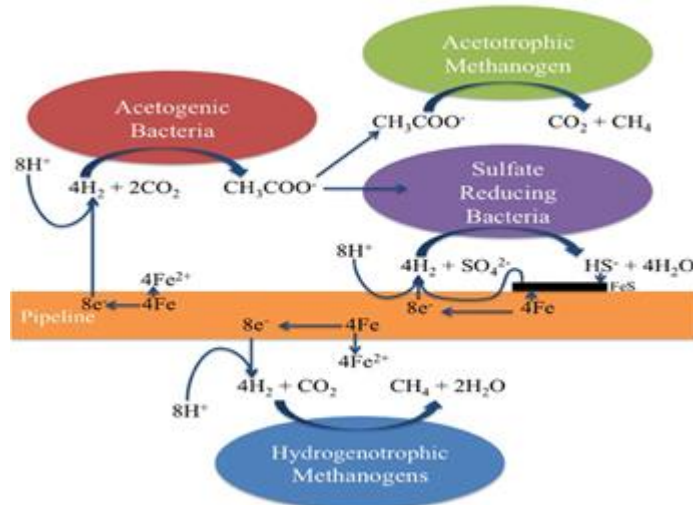
Geïdentificeerde bacteriën

De resultaten van de analyse tonen aan dat aan de tankwand andere microbiologische soorten zijn gedetecteerd dan in het sludge. De meest dominante soort aan zowel de wand van tank Woudenberg als wand 1 van tank Enter zijn Achromobacter soorten.

Achromobacter kunnen koolhydraten gebruiken als koolstof- en energiebron. Ze worden vaak aangetroffen in oliereservoirs. Met name Achromobacter denitrificans is in staat tot (de) nitrificatie en produceert daarmee nitriet, een zeer corrosief product (Lin_2014). Het kan echter ook verder worden gedenitrificeerd tot stikstofgas (minder corrosief). Interessant genoeg zijn de Achromobacter soorten voornamelijk gedetecteerd in de monsters van de beluchtingszijde van de tanks (zowel tank Woudenberg als Enter). Beide monsters bevatten ook veel Pseudomonas soorten. Verschillende soorten Pseudomonas zijn gerelateerd aan MIC (Li_2016).

Het sludge zoals verzameld rondom de las van tank Woudenberg bevat verschillende soorten die gerelateerd zijn aan MIC. Desulfovibrio is een typische MIC-gerelateerde sulfaatreducerende soort, maar ook Ferribacterium is een typische MIC-gerelateerde soort vanwege het vermogen om ijzer(III) te reduceren tot ijzer(II) (Cummings_1999).

Verder zijn Acetobacterium in grote hoeveelheden in het sludgemonster gedetecteerd. Acetobacterium kan acetaat produceren (Balch_1977). Deze soort is eerder aangetroffen in corrosieafzettingen, maar de rol in MIC is niet helemaal duidelijk. Mogelijk kan het de koolstofbron voor andere soorten zoals sulfaatreducerende soorten of methanogenen door de productie van acetaat vergemakkelijken (bron: Petroleum Microbiology Research Group, Department of Biological Sciences, University of Calgary, Calgary, AB, Canada).



Het wandmonster van de vulzijde van tank Enter bestaat voornamelijk uit Pseudomonas soorten. Pseudomonas soorten zijn wijd verspreid in de natuur en worden beschouwd als pioniers in de kolonisatie van biofilmvorming op staal. Tevens is van deze soorten bekend dat ze betrokken zijn bij MIC (Li_2016).

Verder bevatte het wandmonster van de vulzijde ook *Desulfovibrio*, *Ferribacterium* en *Acetobacterium*, zoals ook werden gedetecteerd in het sludge van tank Woudenberg.

De microbiologische data die we tot nu toe hebben verzameld, hebben we vergeleken met de literatuur. Daaruit komt een vermoedelijke oorzaak/hypothese naar voren voor de versnelde corrosieproblemen:

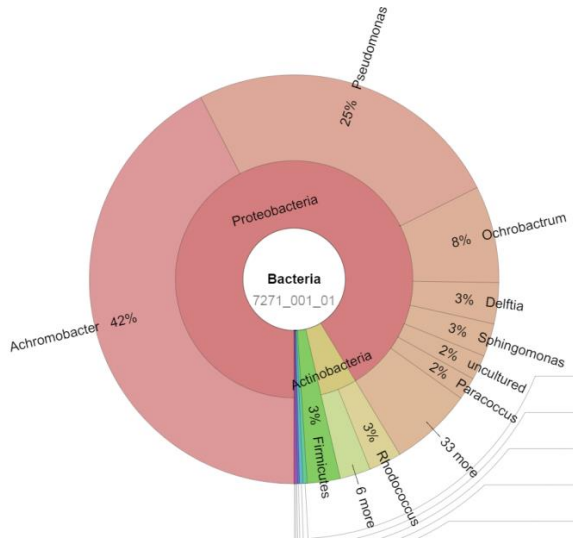
- Middels de identificatie op de groep bacteriën vanuit de putcorrosie hebben we het volgende organisme aangetroffen: *Acetobacterium* spp.
- Dit organisme produceert azijnzuur (acetic acid) vanuit ethanol waardoor lokaal versnelde corrosie kan optreden. Het lage zwavelgehalte heeft geen remmend effect op de activiteit. De toegenomen hoeveelheid water (vanuit biodiesel) kan juist een versnellend effect op de activiteit hebben. Het is niet bekend waar de ethanol vandaan komt. Contaminatie met andere brandstoffen in het proces zou een oorzaak kunnen zijn.

Geïdentificeerde archaea

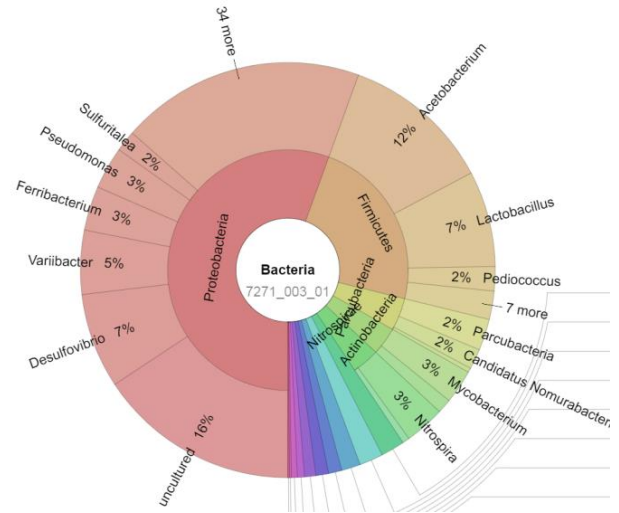
De resultaten van de archaea tonen aan dat de archaea samenstelling vergelijkbaar is voor alle verzamelde monsters.

De archaea bestaan voornamelijk uit *Candidatus Nitrosotalea*. *Nitrosotalea* zijn soorten die ammonium bij een lage pH (pH 7-4) kunnen oxideren (Lehtovirta-Morleya _2016). De ammoniumoxidatie resulteert in het product nitriet welke sterk corrosief kan zijn.

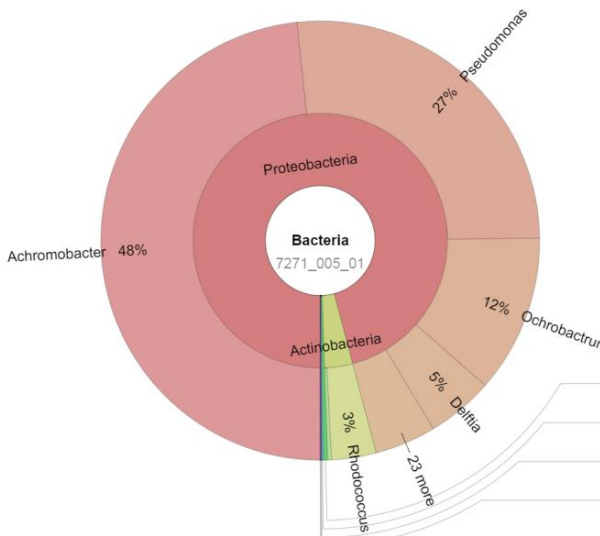
Overzicht van de bacteriële samenstelling van de tankmonsters



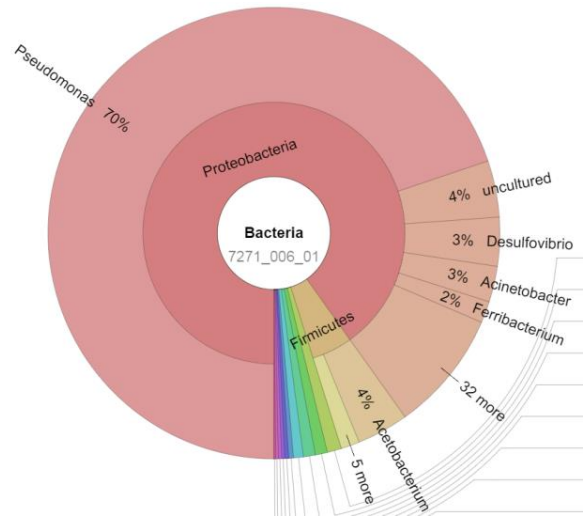
Tank Woudenberg wand beluchtingszijde



Tank Woudenberg sludge

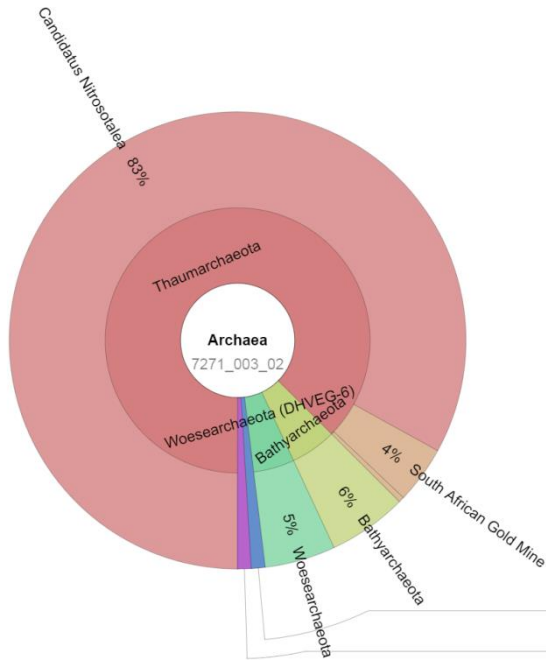


Tank Enter wand 1 beluchtingszijde

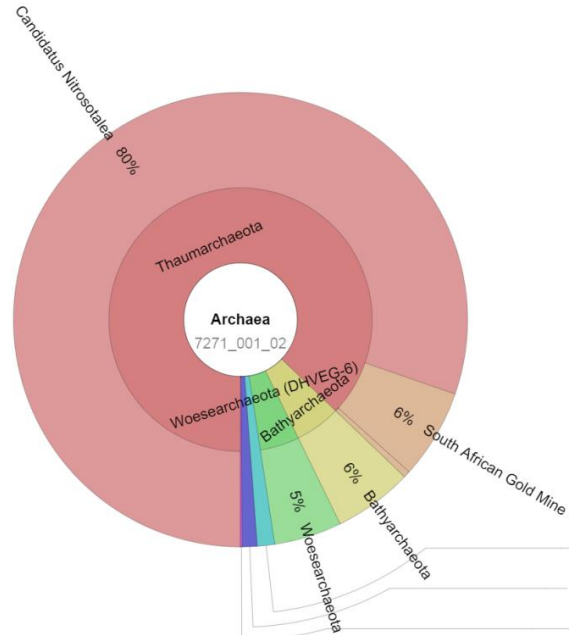


Tank Enter wand 2 vulzijde

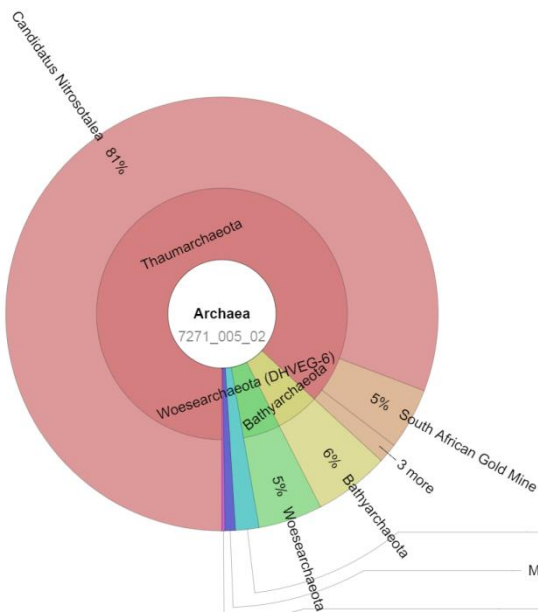
Overzicht van de archae- samenstelling van de tankmonsters



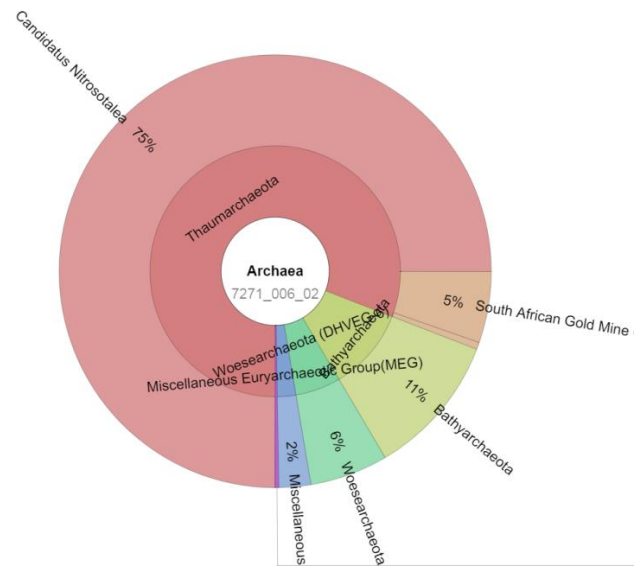
Tank Woudenberg wand beluchtingszijde



Tank Woudenberg sludge



Tank Enter wand 1 beluchtingszijde



Tank Enter wand 2 vulzijde

5.3 Interpretatie

De historische gegevens van de ondergrondse opslagtanks tonen aan dat de gemiddelde putdiepte de laatste jaren is toegenomen. De indruk was dat dit te wijten was aan de toename van de mogelijkheid voor microbiologie om te groeien door toevoeging van biodiesel en daarmee meer capaciteit van de diesel om water te bevatten. Opmerkelijk is dat in de aangetroffen populatie MIC-organismen weinig sulfaat reducerende micro-organismen aanwezig zijn (betrokken bij de zwavelcyclus).

In dezelfde periode dat de toevoeging van biodiesel wettelijk verplicht werd (vanaf 2007), werd ook de vrijwel volledige verwijdering van zwavelverbindingen (verder “zwavel” genoemd) uit diesel geïmplementeerd als verplichte maatregel. Sinds 2008 geldt voor diesel een maximum zwavelgehalte van 10 mg / kg.

Hoge concentraties zwavel hebben een antimicrobieel effect. De toename in microbiële activiteit is eerder in verband gebracht met de daling van het zwavelgehalte (Battelle 2012). Ook zou de afname van zwavel kunnen verklaren waarom zo weinig typische MIC micro-organismen zoals SRB in de ondergrondse opslagtanks worden aangetroffen. Het lijkt erop dat in ondergrondse opslagtanks, met de huidige samenstelling van diesel, het belangrijker is om te analyseren op andere MIC verwante soorten zoals Acetobacterium en nitraatreducerende soorten.

5.4 Conclusie

De verhoogde oplosbaarheid van water in diesel in combinatie met het verminderde zwavelgehalte van de diesel verhoogt het risico op microbiologische activiteit. De verhoogde hoeveelheid water in diesel verhoogt de risico's voor chemische corrosie en de risico's voor MIC.

Het verschil tussen chemische corrosie en MIC is dat zuivere chemische corrosie als gevolg van de aanwezigheid van water langzaam is en in het algemeen homogeen. MIC is over het algemeen snel en lokaal en daarom moeilijk te voorspellen en soms zelfs een uitdaging om te detecteren. De historische gegevens tonen aan dat de gemiddelde putdiepte is toegenomen vanaf het moment dat biodiesel is toegevoegd aan fossiele diesel.

Als we de resultaten van dit onderzoek samenvatten, blijkt het volgende:

1. Aanwezigheid MIC zeer waarschijnlijk: op basis van de morfologische eigenschappen (putcorrosie), gecombineerd met de aanwezigheid van micro-organismen waarvan is bewezen dat ze corrosieprocessen kunnen versnellen, is de aanwezigheid van MIC in ongecoate ondergrondse opslagtanks zeer waarschijnlijk.
2. Schadebeeld: de gemiddelde putdiepte is in de loop der jaren toegenomen en de afname van de wanddikte is sinds 2007 versneld. 2007 is ook precies het jaar dat biodieseltoevoeging in Nederland wettelijk verplicht werd. In 2008 is ook het zwavelgehalte verlaagd tot 10 mg/ml.
3. Microbiologische samenstelling: er is een verschil in de microbiële samenstelling van de sludge monsters ten opzichte van de swab-monsters. De resultaten tonen het belang van een meer uitgebreide analyse van de microbiologie door middel van NGS (voor de aanwezigheid en de werking van MIC processen in een ondergrondse opslagtank). Alleen het analyseren van de bacteriepopulatie en SRB is niet genoeg om conclusies te trekken aangaande MIC in ondergrondse dieseltanks.
4. Analyse en bemonstering: De huidige analysemethode (conform protocol AS 6802) van de sludgemonsters voorziet niet in het aantonen van MIC. De huidige analysemethode voor swab-monsters is mogelijk wel voldoende representatief. In de huidige versie van protocol AS 6802 wordt echter alleen de methode van de sludge-monsternamen voorgeschreven. Zowel de locatiebepaling aan de binnenzijde van de tankwand als de wijze van bemonstering uitermate relevant is voor de interpretatie. Protocol AS 6802 voldoet op deze punten niet en dient derhalve te worden aangepast.

5.5 Vervolgstappen: alternatieve methoden voor aantonen aanwezigheid MIC

5.5.1 Inleiding

In de huidige versie van protocol AS 6802 wordt voorgeschreven om sludge-monsters te analyseren met cATP. Het microbiologisch analyseren van de sludge-monsters is echter geen effectieve methode voor het aantonen van de aanwezigheid van MIC in dieseltanks.

In deze paragraaf worden daarom een aantal alternatieven beschreven die wel zullen leiden tot het aantonen van de aanwezigheid van MIC. Deze alternatieven zijn gebaseerd op de huidige kennis van de microbiologie. Tevens worden hierbij sludgemonsters uit een eerder onderzoek (2016) gebruikt.

5.5.2 Ontwikkelen QPCR-analyse methoden

Op basis van de verkregen NGS resultaten en literatuurstudies zijn de volgende microbiologische kwantitatieve analyses (QPCR) ontwikkeld waarmee onderstaande micro-organismen kunnen worden gekwantificeerd:

- *Acetobacterium* sp.
- *Achromobacter denitrificans*
- *Ferribacterium limneticum*
- *Desulfovibrio putealis*
- *Candidatum nitrosotalea*
- *Byssochlamys*

Pseudomonas maakt geen deel uit van het vervolgonderzoek aangezien dit organisme algemeen voorkomt en met name betrokken is bij de vorming van een biofilm. Een biofilm zorgt voor een ideale en beschermende omgeving voor andere micro-organismen die corrosieprocessen kunnen versnellen. Op zichzelf staand heeft *Pseudomonas* deze eigenschap niet waardoor de relevantie ten aanzien van MIC minder groot is.

Bovenstaande analyses zullen worden uitgevoerd op de monsters (swab en sludge) van de tanks zoals weergegeven in tabel 5.1 en van andere tanks die nog vrijkomen binnen dit onderzoek.

5.5.3 Hergebruik resultaten inventarisatie 2016

Monsters die zijn verkregen uit een voorgaand project betreffende een eerste inventarisatie, waarvan de rapportage in 2016 is verschenen, zullen worden geanalyseerd op de geselecteerde micro-organismen (tabel 5.4). Hiermee dienen we te verifiëren of de geselecteerde micro-organismen inderdaad gelden als indicatororganismen voor MIC in ondergronds opslagtanks.

Gedurende het onderzoek zijn acht ondergrondse, ongecoate stalen dieseltanks bemonsterd. Deze monsters zijn bewaard gebleven en zijn nog bruikbaar voor DNA onderzoek middels QPCR (tabel 5.4).

De slib- en/of swabmonsters van de vijftienjaarlijkse inspectie zijn door de inspecteur of door de cleaner genomen. Swabmonsters zijn alleen genomen als het oppervlakte van de tank na leegpompen goed te bereiken was, dus zonder aanwezigheid van een te dikke sliblaag.

Tabel 5.4: Extra dieseltank monsters beschikbaar voor microbiologische analyses

Monsternaam 15 jaarlijkse keuring	Sludge aanwezig	Swab aanwezig	Keuringsresultaat	Minimale wanddikte (mm)	Maximale putcorrosie (mm)
Enschede	x	x	Goedgekeurd	7.2	3.4
Culemborg	x	x	Matige corrosie: coaten	5.9	1.2
Nieuwegein tank 3	x		Afgekeurd	5.9	5.2
Nieuwegein tank 2		x	Afgekeurd	5.1	3.1
Lemmer	x		Matige corrosie	8	2.1
Opeinde	x		Afgekeurd	5	2.9
Vlaardingen	x		Goedgekeurd	8.0	0
Rotterdam	x		Goedgekeurd	6.9	1.8

5.5.4 Vervolg analytisch onderzoek: ijzerbepaling als alternatieve detectiemethode voor MIC

Bij corrosieprocessen in het algemeen wordt ijzer uit de tankwand opgelost waardoor de tankwand dunner wordt of waardoor er gaten in de tankwand ontstaan. Het opgeloste ijzer moet ergens naartoe. Opgelost ijzer of ijzer-neerslag in sludge zou een aanwijzing kunnen zijn dat ijzer van de tankwand wordt opgelost en dat er dus corrosie optreedt.

Een chemische meting zoals een ijzerbepaling op sludge van de tankbodem zou een alternatieve snelle screening kunnen vormen om te bepalen of er corrosie optreedt in de tank.

Om deze hypothese en de haalbaarheid te toetsen zullen ijzer-totaal bepalingen worden uitgevoerd op sludgemonsters van Enter om te bepalen of ijzer kan worden aangetoond en in verband kan worden gebracht met daadwerkelijk optredende corrosie (van de overige locaties zijn geen sludgemonsters beschikbaar). Dit met het oog op de toekomst waarin snelle en eenvoudige controletesten voor optredende corrosie gewenst zijn. Bij een positief resultaat zou vervolgonderzoek op de microbiologie kunnen uitwijzen of er wellicht sprake is van MIC.

Daarnaast wordt getracht om ijzeracetaat-bepalingen te verrichten op sludgemonsters. Dit ter bevestiging van de hypothese dat bacteriën die azijnzuur kunnen produceren, inderdaad betrokken zijn bij de optredende corrosie (onder vorming van ijzeracetaat).

Momenteel wordt onderzocht of een acetaatbepaling tot de mogelijkheden behoort. Vooral nog is er nog geen laboratorium gevonden dat een dergelijke analyse kan uitvoeren.

Resumerend zou het resultaat van dit onderzoek kunnen leiden tot een alternatieve methode van bemonsteren en analyseren, waarbij dan de ijzerbepaling in sludgemonsters resulteert in een indicatie voor de aanwezigheid van MIC en waarbij (in geval van een positief resultaat) nader vervolgonderzoek gewenst is om volledige zekerheid te verkrijgen.

5.6 Literatuurlijst

- (Lin_2014) J. Lin, B. Hao, G. Cao, J. Wang, Y. Feng, X. Tan, W. Wang. "A study on the microbial community structure in oil reservoirs developed by water flooding" *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (2014) 122: pp. 354-359.
- (Cummings_1999) D.E. Cummings, S. Spring, F. Caccavo, R.F. Rosenzweig, "Ferribacterium limneticum, gen. nov., sp. nov., an Fe(III)-reducing microorganism isolated from mining-impacted freshwater lake sediments." *Arch Microbiol.* (1999) 171: pp.183–188.

- (Balch_1977) W.E. Balch, S. Schoberth, R.S. Tanner, R.S. Wolfe, "Acetobacterium, a New Genus of Hydrogen-Oxidizing, Carbon Dioxide-Reducing, Anaerobic Bacteria". *International Journal of Systematic Bacteriology*. (1977) 27 (4): p. 355.
- (Lehtovirta-Morleya _2016) L.E. Lehtovirta-Morleya, L.A. Sayavedra-Sotob, N. Galloisc, S. Schoutend, L.Y. Steine, J.I. Prossera and G.W. Nicola, "Identifying Potential Mechanisms Enabling Acidophily in the Ammonia-Oxidizing Archaeon "Candidatus Nitrosotalea devanattera"" *Appl. Environ. Microbiol.* (2016) 82(9): pp. 2608-2619.
- (Battelle 2012) Battelle, "Corrosion in Systems Storing and Dispensing Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD), Hypotheses Investigation" report (2012) url: <http://www.clean-diesel.org/pdf/ulsdstoringsystemcorrosion.pdf>.
- K.L. Londry, J.M. Suflita. " Toxicity effects of organosulfur compounds on anaerobic microbial metabolism". *Environmental Toxicology and Chemistry* (1998), Vol. 17, No. 7, pp. 1199–1206.
- Rapport Bioclear – Microbial Analysis b.v. "Verbetering SIKB protocol 6802".

6 Gecoate tanks

6.1 Inleiding

Het onderzoek in voorgaande hoofdstukken heeft betrekking op ongecoate tanks. In dit hoofdstuk concentreren we ons op gecoate tanks door middel van een literatuurstudie met betrekking tot microbiologische corrosie in (aan de binnenzijde) gecoate ondergrondse tanks c.q. tanklinings, met in achtneming van de volgende vraagstelling: *Is er reden om de keuringstermijn voor inwendig gecoate tanks aan te passen ten gevolge van MIC?*

6.2 Verantwoording literatuurstudie

Met literatuuronderzoek wordt een probleemstelling op basis van wetenschappelijke literatuur en andere bronnen onderzocht. Het is belangrijk om na te gaan of er al onderzoek is gedaan. Daarom worden alle onderzoeken die te maken hebben met het onderwerp langsgedaan.

6.3 Verslaglegging

De hieronder chronologisch gesommeerde titels zijn het resultaat van relevante literatuur (verkregen door raadplegen internet en diverse netwerken). Deze titels worden elk nader toegelicht met betrekking tot het antwoord op de vraagstelling: *Welke risico's op schade zijn er door biobrandstoffen bij inwendig gecoate tanks?*

Literatuurlijst:

1. NACE Paper 535: Microbial Influenced Corrosion in Cargo Oil Tanks of Crude Oil Tankers, Rong T. Huang, 1997.
2. Corrosion protection of cargo protection of cargo tanks chevron shipping company, October 2000.
3. NACE Paper C2012-0001246: Study of MIC impact in a full-scale ship ballast tank, A. Heyer / F. D'Souza / G. Ferrari / J.M.C. Mol / J.H.W. de Wit, 2012.
4. NACE Paper 2710: Effect of Biodiesel Addition on Microbial Population in Diesel Storage Tanks, Juan-Manuel Restrepo-Florez / Michael Thompson / Amarjeet Bassi, 2013.
5. Microbially influenced corrosion in ship ballast tanks, Anne Heyer, 15 april 2013.
6. NACE Paper No. 5455: Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels, Alec Groysman, 2015.
7. Microbial Contamination of Diesel Fuel: Impact, Causes and Prevention, DOW Application Profile Form No. 253-01246-10/01/03, (date unknown).
8. Investigation Of Corrosion-Influencing Factors In Underground Storage Tanks With Diesel Service, U.S. Environmental Protection Agency Office of Underground Storage Tanks, July 2016.
9. NACE Paper No. 8854: Evaluation of the Resistance of Metallic Materials under the Influence of Biofuels.

NACE Paper 535: Microbial Influenced Corrosion in Cargo Oil Tanks of Crude Oil Tankers

Putcorrosie als gevolg van MIC zijn veelvuldig geregistreerd in ruwe olietanks en als oplossing is onder andere aangedragen dat de tanks aan de binnenzijde zouden moeten worden gecoat, zowel bij reparatie van bestaande tanks als bij het ontwerp van nieuwe tanks.

Corrosion protection of cargo protection of cargo tanks chevron shipping company

MIC in tanks kan worden voorkomen door toepassing van coatinglagen. Deze beschermingslaag dient wel worden onderhouden en regelmatig te worden geïnspecteerd, daar bij het ontstaan of de aanwezigheid van defecten in het coatingsysteem MIC alsnog zou kunnen optreden.

NACE Paper C2012-0001246: Study of MIC impact in a full-scale ship ballast tank

MIC in ongecoate stalen ballasttanks zorgt voor een corrosiesnelheid van ca. 0.6 mm per jaar.

NACE Paper 2710: Effect of Biodiesel Addition on Microbial Population in Diesel Storage Tanks

MIC testen zijn uitgevoerd in biodiesel tanks van staal en polyethyleen. Diverse concentraties van biodiesel hadden geen invloed op de ontwikkeling van de grootte van de biofilm op een polyethyleen tankoppervlak (op basis van 50 dagen). Dit in tegenstelling tot het stalen oppervlak, waarbij de ontwikkeling van de populaties van de diverse microben verschillen bij bepaalde concentraties van de biodiesel. Bij polyethyleen was na 50 dagen geen aantasting van het polyethyleen oppervlak waarneembaar. Mogelijk zijn de 50 dagen niet toereikend en moet er langer worden getest om het effect op polyethyleen op lange termijn te kunnen vaststellen.

Microbially influenced corrosion in ship ballast tanks

Na 60 dagen blootstelling van een gecoat oppervlak (epoxy systeem) aan bacterie culturen met diverse eigenschappen ("acidic bacteria" en "natural community") is degradatie van het coating systeem wel waargenomen. Echter de primer is tijdens het experiment weggelaten teneinde elektrisch gerelateerde (impedantie)metingen te kunnen uitvoeren en als substraat is roestvast staal gebruikt, wat de hechting op het verfsysteem zou kunnen beïnvloeden.

NACE Paper No. 5455: Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels

Coatings vormen een effectieve maatregel tegen corrosie in brandstof opslagtanks.

Microbial Contamination of Diesel Fuel: Impact, Causes and Prevention

DOW Application Profile Form No. 253-01246-10/01/03

Poriën in coatingsystemen zijn een bron voor MIC ontwikkeling. Derhalve dient er een gesloten systeem te worden geapliceerd van een 2 componenten epoxy- of polyurethaan coatingsysteem om corrosie te voorkomen. Corrosie begint met name op locaties met oppervlakte imperfecties zoals lasnaden.

Investigation Of Corrosion-Influencing Factors In Underground Storage Tanks With Diesel Service

Na onderzoek van 50 ondergrondse diesel opslagtanks, verspreid over diverse locaties in de VS blijkt dat optreden van inwendige corrosie onvermijdelijk is. MIC is hierbij niet de enige corrosievorm dat optreedt. Inwendig treedt de metaalcorrosie voornamelijk op bij locaties waas de diesel zich bevindt in de dampfase. Corrosie kan worden geminimaliseerd door: water verwijderen in de tank, water eruit filteren voordat de diesel in de tank wordt toegevoegd, stikstof toevoegen om zuurstofgehalte te reduceren, toevoegen corrosie inhibitors, toevoegen biocides om MIC tegen te gaan.

NACE Paper No. 8854: Evaluation of the Resistance of Metallic Materials under the Influence of Biofuels

Metalen opslagtanks worden als bestendig tegen vloeistoffen gezien conform DIN 6601 en EN 12285-1 indien de uniforme corrosiesnelheid niet hoger is dan 0.1 mm/jaar en lokale corrosievormen (pitting, spanningscorrosie en spleetcorrosie) niet optreden.

Diverse metaalsoorten zijn getest: koolstofstaal G10150 en G10080, austenitisch staal CrNi S30400, austenitisch staal CrNiMo S31603 en aluminium legering 5083 na blootstelling aan E10, E85, onverouderd biodiesel en twee jaar oude biodiesel geproduceerd door koolzaad en bio-olie B10 (onverouderd en 1 jaar oud) voor vier weken met een temperatuur van 50°C conform DIN 50905-4. Alle producten hebben de limiet van 0.1 mm/jaar doorstaan. De toegepaste producten zijn op de markt verkrijgbaar.

Ook geteste gebogen koolstof stalen plaatjes vertonen geen spanningscorrosie bij een temperatuur van 50 °C.

De resultaten zijn verkregen middels laboratorium testen. In de praktijk kunnen ook organische zuren worden gevormd bij langdurige opslag. Deze zuren verhogen de corrosiviteit van biodiesel.

6.4 Conclusie

Er is door de vele voorhanden en in omloop zijnde coatingsystemen niet zonder vooronderzoek te bepalen of een toegepast coatingsysteem in biodiesel omgeving bestand zal zijn tegen MIC.

Er is tot nu toe zeer weinig bekend en/of onderzoek gedaan naar de invloed van biodiesel en microbiologische corrosie op inwendig gecoate tanks. Testen die wel zijn uitgevoerd hebben als resultaat dat MIC niet plaatsvindt op gecoate oppervlakken. Voorwaarde is wel dat de coating niet aangetast of beschadigd is (tot op het metalen substraat), daar in dat geval op die locatie wel MIC corrosie zeer mogelijk versneld zou kunnen plaatsvinden.

Uit de literatuurstudie blijkt dat er coatings in het buitenland worden toegepast waarvan niet zeker of onderzocht is of deze bestand zijn tegen MIC.

Naar verwachting zijn de coatings zoals deze in Nederland worden toegepast (gecertificeerd op basis van de BRL-K779/04) wél resistent tegen MIC. In een vervolgstap zal worden onderzocht in hoeverre deze gecertificeerde coatings resistent zijn tegen MIC.

De vraag van de literatuurstudie (*Is er reden om de keuringstermijn voor inwendig gecoate tanks aan te passen ten gevolge van MIC?*) kan in deze Tussenrapportage dus nog niet beantwoord worden.

Bijlage 1: Lijst inspectierapporten

- Tank Sandelingen : rapport 4279473-01 / TK 2017
- Tank Sandelingen : rapport 4279473-02 / TK 2017
- Tank Waddinxveen : rapport 4279473-03 / TK 2017
- Tank Woudenberg : rapport 4279473-04 / TK 2017
- Tank Enter : rapport 4284653-01 / TK 2017
- Tank Nijmegen : rapport 4279473-05 / TK 2017
- Tank Oldebroek : rapport 2017 – 6682– IBK/LM
- Tank Rotterdam : rapport 2017 – 6682– IBK/LM
- Tank Wolvega : rapport 4279473-07 / TK 2018
- Tank Wolvega : rapport 4279473-08 / TK 2018

Bijlage 2: Lijst afkortingen en begrippen

Archae	Oerbacteriën, ééncellige organismen (vallen net als bacteriën onder het prokaryotische domein).
Bioprohyler®	De Bioprohyler® methode analyseert de hele microbiële populatie door gebruik te maken van de microbiologische techniek Next Generation Sequencing (NGS). Deze techniek genereert veel meer biologisch relevante informatie dan klassieke microbiologische methoden.
NGS	Next Generation Sequencing is een methode om bacteriën en archae te identificeren
MIC	Microbiologically Influenced Corrosion is een vorm van corrosie die wordt veroorzaakt of versneld door de biologische activiteiten van micro-organismen.
QPCR	Moleculaire analysetechniek om micro-organismen aan te tonen; hiervoor wordt gebruik gemaakt van het genetisch materiaal van de organismen.
Paraffinische koolwaterstoffen	
Swab	Wattenstokje (kunststof schacht met een tip bestaande uit nylon vezels).
Sludge	Slib, een half vloeibare afzetting op de bodem bestaande uit aanwezige vaste deeltjes.
SRB	Sulfaat Reducerende Bacteriën, deze groep bacteriën gebruiken sulfaat als bron van energie en produceren daarbij sulfide. Ze gedijen onder anaerobe condities in een omgeving waar sulfaat en voldoende organisch materiaal aanwezig is. SRB kunnen het corrosieproces op verschillende manieren versnellen.

Bijlage 3: Bemonsteringsprotocol sludge

Protocol voor bemonstering en conservering van vloeistoffen en slib.

Materialen.

- 18 ml of 100 ml monsterpotje met respectievelijk 10 ml of 60 ml conserveermiddel (lees voor gebruik de veiligheidsvoorschriften omtrent ethanol op bijgevoegd formulier).
- Steriele handschoenen.

Bemonsteringsprocedure.

Zie de achterzijde van dit protocol voor een aantal belangrijke opmerkingen.



1. Trek de steriele handschoenen aan.



2. Vul het monsterpotje volledig af met een representatief niet-gefiltreerd monster. **Zorg dat de vloeistof niet overstroomt.**



3. Schroef de dop op het monsterpotje en schudt deze goed.



4. Schrijf de benodigde informatie (monster omschrijving, datum) op het monsterpotje.

* 18 ml monsterpotje is hier niet afgebeeld.

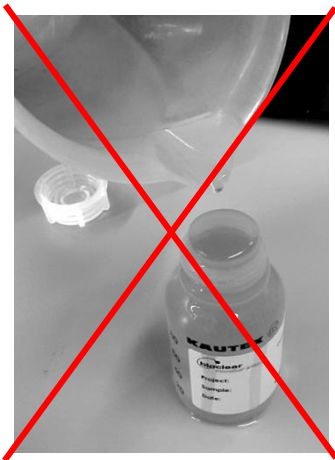
Monsters kunnen samen met een ingevuld monster registratieformulier met reguliere post (ongekoeld) worden verzonden naar:

Bioclear B.V.
T.a.v. Microbial Analysis
Rozenburglaan 13
9727 DL Groningen

Opmerkingen omtrent de bemonsteringsprocedure.

Om de kwaliteit van onze moleculaire analyses te waarborgen, moeten monsters worden genomen met bemonsteringsmateriaal aangeleverd door Bioclear – MA. Het aangeleverde materiaal is steriel om kruisbesmetting te voorkomen. Daarnaast bevatten de monsterpotjes een conserveermiddel om te garanderen dat de biologische situatie in de monsters niet meer verandert tussen het moment van monstername en de analyse.

- ☞ Gebruik nieuw en schoon bemonsteringsmateriaal voor elk monster.
- ☞ Als het nodig is om andere materialen te gebruiken dan door ons aangeleverd, zorg er dan voor dat deze steriel zijn.
- ☞ Neem het monster zo steriel mogelijk: draag steriele handschoenen, open het monsterpotje zo kort mogelijk en voorkom dat er iets in de monsterpotjes valt (zoals regen, aerosolen, etc.).
- ☞ Zorg dat de monsterpotjes niet overstromen tijdens de monstername. Dit verdunt namelijk het monster, wat resulteert in een niet-correct analyseresultaat.



Bewaaradvies.

Monsterpotjes kunnen tot circa 3 maanden na ontvangst bewaard worden. Via onderstaande contactgegevens kunt u nieuw bemonsteringsmateriaal aanvragen.

Na monstername adviseren wij om de potjes binnen 4 weken retour te sturen om de kwaliteit van onze analyseresultaten te garanderen. Wanneer dit niet mogelijk is, raden we aan om de monsters direct in een koele omgeving op te slaan (< 10 °C).

Veiligheidskaart ETHANOL

Ethyl alcohol
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 Molecular mass: 46.1
 CAS # 64-17-5

RTECS # KQ6300000
 ICSC # 0044
 UN # 1170
 EC # 603-002-00-5

	DIRECTE GEVAREN	PREVENTIE	EERSTE HULP / BLUSSTOFFEN
BRAND	Zeer brandgevaarlijk.	Geen open vuur, geen vonken en niet roken. Geen contact met sterke oxidanten.	Poeder, alcoholbestendig schuim, zeer veel water, koolzuur.
EXPLOSIE	Damp met lucht is explosief.	Gesloten apparatuur, ventilatie, explosie veilige elektrische apparatuur en verlichting. Bij vullen, aftappen of verwerken geen perslucht toepassen.	Bij brand: tanks/vaten koel houden door spuiten met water.
SYMPTOMEN			
INADEMEN	Hoesten, hoofdpijn, duizeligheid, sufheid.	Ventilatie, ruimtelijke en lokale afzuiging, ademhalingsbescherming (filtertype A).	Frisse lucht en rust.
HUID	Droge huid.	Handschoenen.	Ontdoen van verontreinigde kleding, huid spoelen met water en zeep.
OGEN	Roodheid, brandend gevoel.	Veiligheidsbril.	Enkele minuten spoelen met water (evt. contactlenzen verwijderen) en naar een (oog)arts brengen.
INSLIKKEN	Brandend gevoel, sufheid, hoofdpijn, bewusteloosheid.	Niet eten, drinken of roken tijdens werkzaamheden.	Mond spoelen met water en zo nodig arts raadplegen.
	OPRUIMEN GEMORST PRODUCT	OPSLAG	ETIKETTERING
	Gemorst product verzamelen in afsluitbare potten. Was restanten weg met water.	Brandveilig en gescheiden van sterke oxidanten.	Flammable R: 11 S: (2-)7-16 Risicoklasse: 3
BELANGRIJKE GEGEVENS	<p>UITERLIJK Kleurloze vloeistof met typerende geur.</p> <p>HUMANE RISICO'S De damp mengt zich goed met lucht, makkelijke vorming van explosieve mengsels.</p> <p>CHEMISCHE RISICO'S Reageert matig met calcium hypochloriet, zilveroxide en ammonium en veroorzaakt brand- en explosiegevaar. Reageert heftig met sterke oxidanten als salpeterzuur, zilvernitraat, kwiknitraat of magnesiumperchloraat, waarbij brand- en explosiegevaar bestaat.</p> <p>INTERVENTIEWAARDEN MAC: 1000 ppm; 1880 mg/m³ VRW: 1000 mg/m³ AGW: 5000 mg/m³ LBW: 20.000 mg/m³</p>	<p>WIJZE VAN OPNAME De stof kan worden opgenomen in het lichaam door inademing van de damp en door inslikken.</p> <p>INADEMINGSRISICO'S Een voor de gezondheid gevaarlijke concentratie in lucht zal door verdamping van de stof bij ca. 20 °C langzaam worden bereikt; bij vernevelen echter veel sneller.</p> <p>EFFECTEN BIJ KORTDURIGE BLOOTSTELLING De stof werkt irriterend op de ogen, de huid en de ademhalingsorganen. De vloeistof ontvet de huid. De stof ka in hoge concentraties of na inslikken aanleiding geven tot opwinding en/of bewustzijnsverlaging.</p> <p>EFFECTEN BIJ LANGDURIGE, HERHAALDE BLOOTSTELLING De stof kan nadelige effecten hebben voor het centraal zenuwstelsel, resulterend in irritatie, hoofdpijn, vermoeidheid en concentratieproblemen. Chronische inname van ethanol kan levercirrose veroorzaken.</p>	
FYSISCHE EIGENSCHAPPEN	<p>Kookpunt: 79 °C</p> <p>Smeltpunt: -117 °C</p> <p>Relatieve dichtheid (water = 1): 0,8</p> <p>Oplosbaarheid in water: volledig</p> <p>Dampspanning in kPa bij 20 °C: 5,8</p> <p>Relatieve dampdichtheid (lucht = 1): 1,6</p>	<p>Relatieve dichtheid bij 20 °C van verzadigd damp/luchtmengsel (lucht = 1): 1,03</p> <p>Vlampunt: 13 °C</p> <p>Zelfontbrandingstemperatuur: 363 °C</p> <p>Explosiegrenzen, vol% in lucht: 3,3 - 19</p> <p>Log P octanol / water: -0,32</p>	
OPMERKINGEN			
Ethanolconsumptie tijdens de zwangerschap kan het ongeboren kind schaden.		TREM-stofkaart: 30S1170 NFPA code: H 0; F 3; R 0.	

Bijlage 4: Bemonsteringsprotocol swab

Protocol voor bemonstering en conservering van oppervlakten en biofilms.

Materialen.

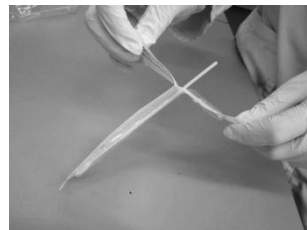
- 2 ml monstercupjes met conserveermiddel (draag persoonlijk beschermingsmateriaal – zoals handschoenen – om contact met de huid en contaminatie van het monster te voorkomen).
- Steriele swab.
- Schone handschoenen.

Bemonsteringsprocedure.

Zie de achterzijde van dit protocol voor een aantal belangrijke opmerkingen.



1. Trek de schone handschoenen aan.



2. Neem een steriele swab en verwijder de verpakking. **Zorg er voor dat de swab nergens mee in contact komt.**



3. Neem een monster door stevig over het oppervlak te strijken.



4. Plaats de swab in het cupje en breek het uiteinde van de swab af middels het dopje (raak de swab niet aan).



5. Sluit het cupje en zorg dat de swab volledig in contact is met het conserveermiddel.



6. Schrijf de benodigde informatie (monster omschrijving, datum) op het monsterpotje.

Monsters kunnen samen met een ingevuld monster registratieformulier met reguliere post (ongekoeld) worden verzonden naar:

Bioclear B.V.
T.a.v. Microbial Analysis
Rozenburglaan 13
9727 DL Groningen

Opmerkingen omtrent de bemonsteringsprocedure

Om de kwaliteit van onze moleculaire analyses te waarborgen, moeten monsters worden genomen met bemonsteringsmateriaal aangeleverd door Bioclear – MA. Het aangeleverde materiaal is steriel om kruisbesmetting te voorkomen. Daarnaast bevatten de monsterpotjes een conserveermiddel om te garanderen dat de biologische situatie in de monsters niet meer veranderd tussen het moment van monstername en de analyse.

- ☞ Gebruik nieuw en schoon bemonsteringsmateriaal voor elk monster.
- ☞ Als het nodig is om andere materialen te gebruiken dan door ons aangeleverd, zorg er dan voor dat deze steriel zijn.
- ☞ Neem het monster zo steriel mogelijk: draag schone handschoenen, open het monsterpotje zo kort mogelijk en voorkom dat er iets in de monsterpotjes valt (zoals regen, aerosolen, etc.).

Bewaaradvies.

Monsterpotjes kunnen tot circa 3 maanden na ontvangst bewaard worden. Via onderstaande contactgegevens kunt u nieuw bemonsteringsmateriaal aanvragen.

Na monstername adviseren wij om de potjes binnen 4 weken retour te sturen om de kwaliteit van onze analyseresultaten te garanderen. Wanneer dit niet mogelijk is, raden we aan om de monsters direct in een koele omgeving op te slaan (< 10 °C).