

**Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**

T. Knol, R. Ramlal

---

**Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**

**Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**

T. Knol, R. Ramlal

---

**Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**T. Knol, R. Ramlal

---

<b>Samenvatting</b>	<b>4</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>5</b>
<b>2 Doel</b>	<b>5</b>
<b>3 Opzet van het onderzoek</b>	<b>5</b>
<b>4 Beperkingen van het onderzoek</b>	<b>6</b>
<b>5 Uitvoering</b>	<b>6</b>
5.1 <i>Visuele en administratieve containerinspectie</i>	6
5.2 <i>Veldmetingen aan de lucht in de container</i>	6
5.3 <i>Bemonstering en laboratoriumanalyse van containerlucht</i>	7
<b>6 Resultaten</b>	<b>7</b>
6.1 <i>visuele en administratieve containerinspectie</i>	7
6.2 <i>Veldmetingen aan de lucht in de container</i>	8
6.3 <i>Bemonstering en laboratoriumanalyse van containerlucht</i>	8
<b>7 Bespreking van de resultaten</b>	<b>10</b>
7.1 <i>Veldmetingen</i>	10
7.2 <i>Laboratoriumonderzoek</i>	12
7.3 <i>Risicocontainers</i>	13
<b>8 Conclusies</b>	<b>15</b>
<b>9 Aanbevelingen</b>	<b>15</b>

## **Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**

T. Knol, R. Ramlal

---

### **Samenvatting**

Als onderdeel van de pilot “Risicoprofielen Zeecontainers” die door de Inspectie Verkeer en Waterstaat (IVW) is uitgevoerd, is onderzocht in hoeverre containers met gevaarlijke stoffen (restanten van) gasvormige bestrijdingsmiddelen en andere gassen in gevaarlijke concentraties bevatten.

Dit deelonderzoek is uitgevoerd door VROM Inspectie (VI) in samenwerking met IVW en RIVM, en had betrekking op 43 zeecontainers met gevaarlijke stoffen die in de Rotterdamse haven zijn geselecteerd voor inspectie door IVW.

Uit het onderzoek is gebleken dat:

- 7% van de onderzochte containers als risicocontainer kon worden geboekstaafd ivm een te hoge concentratie methylbromide (> MAC-waarde) of aanwezigheid van restanten fosfinevormend bestrijdingsmiddel
- in geen van de containers het bestrijdingsmiddel vikane kon worden aangetoond
- 19% van de onderzochte containers een risico vormde ten gevolge van risicofactoren zoals blootstelling (>MAC-waarde) aan koolmonoxide, kooldioxide, ammoniak; te hoge/lage zuurstofconcentratie, explosierisico of blootstelling aan bepaalde overige vluchtige verbindingen (>MAC-waarde).
- 2% van de onderzochte containers een risico vormden ten gevolge van zowel de aanwezigheid van (een te hoge concentratie) bestrijdingsmiddelen als van genoemde overige risicofactoren
- 23% van de onderzochte containers een risico vormde ten gevolge van ofwel de aanwezigheid van restanten bestrijdingsmiddelen ofwel ten gevolge van blootstelling aan overige risicofactoren ofwel beide risico-aspecten.

## Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen

T. Knol, R. Ramlal

---

### 1 Inleiding

Door de Inspectie Verkeer en Waterstaat (IVW) is een pilot “Risicoprofielen Zeecontainers” uitgevoerd, onder meer gericht op het toepassen van risico-analyse bij het selecteren van objecten (zeecontainers met gevaarlijke stoffen) van toezicht.

Uit eerder onderzoek in opdracht van de VROM Inspectie<sup>1</sup> (VI) is gebleken dat veel containers (restanten van) gasvormige bestrijdingsmiddelen bevatten, die een potentieel risico vormen voor inspecteurs van containerladingen of voor personen die zich in de omgeving van die containers bevinden. Het is onbekend of dit aspect ook een rol speelt bij containers met gevaarlijke stoffen, aangezien deze niet in het onderzoek van VROM Inspectie (VI) zijn meegenomen.

IVW heeft daarom VROM Inspectie (VI) medewerking verzocht bij het meten en bemonsteren van gasvormige bestrijdingsmiddelen in containers die in het kader van de pilot Risicoprofielen Zeecontainers door IVW zijn geselecteerd. In dit rapport worden de resultaten gepresenteerd van dit deelonderzoek van de pilot Risicoprofielen Zeecontainers, uitgevoerd door medewerkers van IVW, VROM Inspectie (VI) en RIVM.

### 2 Doel

Het deelonderzoek omvatte de volgende doelstelling:

- vaststellen in hoeverre containers met gevaarlijke stoffen (restanten van) gasvormige bestrijdingsmiddelen, of andere gassen in gevaarlijke concentraties<sup>2</sup>, bevatten.

### 3 Opzet van het onderzoek

De opzet van het deelonderzoek is bepaald door die van het hoofdonderzoek, de pilot Risicoprofielen Zeecontainers. Dit betekende dat de periode van onderzoek, de bij het onderzoek betrokken containerstuwadoors, aantal inspecteurs, selectiemethode van te inspecteren objecten e.d. al waren vastgesteld op grond van de doelstelling van het pilotonderzoek, en dat het deelonderzoek naar gasvormige bestrijdingsmiddelen en andere gassen in concentraties concentraties, is afgestemd op deze werkwijze.

Zo is het deelonderzoek opgebouwd uit veldmeting/monsterneming met laboratoriumanalyse, gevolgd door evaluatie van de (veld-)analyseresultaten, toetsing aan grenswaarden, en vaststelling van risicocontainers.

In dit onderzoek zijn risicocontainers die containers waarin:

- concentraties > MAC-waarde zijn vastgesteld voor methylobromide, vikane<sup>3</sup>, ammoniak, kooldioxide, koolmonoxide of bepaalde vluchtige organische koolwaterstoffen; of
- restanten fosfinevormende bestrijdingsmiddel zijn aangetoond; of
- explosierisico aanwezig is; of
- een te hoog of te laag zuurstofgehalte heerst.

---

<sup>1</sup> Gasmetingen in importcontainers, RIVM-rapportnr. 609021024, 2003

<sup>2</sup> dwz concentraties die grenswaarden zoals MAC-waarden overschrijden

<sup>3</sup> vikane = sulfurylfuoride (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)

## **Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**

T. Knol, R. Ramlal

---

### **4 Beperkingen van het onderzoek**

Het deelonderzoek is beperkt tot

1. het uitvoeren van veldmetingen op belangrijke risico-aspecten van containers, zoals onder andere explosiegevaar en zuurstofgehalte,
2. het bemonsteren van lucht in containers ten behoeve van kwantitatieve analyse van deze luchtmonsters op aanwezigheid van twee gasvormige bestrijdingsmiddelen, te weten methylbromide en vikane, en screenende analyse op evt. aanwezige andere verbindingen in potentieel risicovolle concentraties.

Het deelonderzoek is ivm beschikbare analysecapaciteit beperkt tot 43 containers.

### **5 Uitvoering**

In de uitvoering van het onderzoek zijn drie onderdelen te onderscheiden:

- visuele en administratieve containerinspectie;
- veldmetingen aan de inhoud van de container;
- bemonstering en laboratoriumanalyse van containerlucht.

#### **5.1 Visuele en administratieve containerinspectie**

De selectie van de in het deelonderzoek betrokken containers is uitgevoerd door IVW volgens criteria die in het kader van het pilotonderzoek zijn vastgesteld<sup>1</sup>.

Van de betreffende containers zijn zoveel mogelijk administratieve gegevens achterhaald: herkomst, lading, bestemming, evt. bijzonderheden, etc.

Vervolgens is een visuele inspectie van de containers uitgevoerd, gericht op etikettering (gevaarlijke stoffen-codering, waarschuwingsstickers etc.) en eventuele andere opschriften/aanhangsels.

#### **5.2 Veldmetingen aan de lucht in de container**

Voor het verrichten van veldmetingen aan de lucht in de container is gebruik gemaakt van een sonde die van buitenaf tussen de deurrubbers van de container door in de container werd gestoken. Via deze sonde is lucht uit de container aangezogen en over diverse veldmeetinstrumenten geleid. Op deze wijze zijn metingen verricht op:

- explosiegevaar (katalytische cel)
- zuurstofgehalte (elektrochemische cel)
- fosfine (elektrochemische cel)
- koolmonoxide (elektrochemische cel)
- kooldioxide (elektrochemische cel)
- methylbromide (detectiebuis)
- waterstofcyanide (elektrochemische cel)
- waterstofsulfide (elektrochemische cel)
- formaldehyde (detectiebuis)
- vikane (detectiebuis)

De handelingen aan de container zijn direct stopgezet indien explosiegevaar werd gemeten.

---

<sup>1</sup> IVW-rapport "Plan van aanpak. Pilot Risicoprofielen Zeecontainers", 7 mei 2003

## **Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**

T. Knol, R. Ramlal

---

### **5.3 Bemonstering en laboratoriumanalyse van containerlucht**

Na het uitvoeren van de metingen vanaf de buitenkant van de container is de container geopend. Afhankelijk van de wijze waarop de lading in de container is opgeslagen, is een sonde zo diep mogelijk in de container gestoken, of is de container betreden (in beschermende kleding en voorzien van onafhankelijke adembescherming).

Vervolgens is mbv de Vac-U-Tube een luchtmonster (in duplo) verzameld uit het midden van de container in een tedlar bag. De werking van de Vac-U-Tube is beschreven in Bijlage 1.

De gevulde tedlar bags zijn goed afgesloten en vervolgens zo spoedig mogelijk, maar in elk geval binnen 24 uur ter analyse aangeboden aan het RIVM-Laboratorium voor Milieumetingen (LVM).

De lucht in de tedlar bags is door LVM binnen drie dagen na bemonstering kwantitatief geanalyseerd dmv GC-MS<sup>1</sup> op methylbromide en vikane. Tevens is een screening uitgevoerd op onbekende koolwaterstoffen.

De analyseresultaten zijn zo snel mogelijk mondeling gerapporteerd aan VI.

## **6 Resultaten**

### **6.1 Visuele en administratieve containerinspectie**

Uit de visuele containerinspectie is gebleken dat op één container dmv etikettering en afplakken is aangegeven dat deze met een bestrijdingsmiddel is behandeld.

Administratieve gegevens zijn verkregen van 41 van de in totaal 43 onderzochte containers. Uit deze gegevens is gebleken dat bij dit onderzoek 16 verschillende rederijen zijn betrokken, die op vier terminals zijn onderzocht, in een ongeveer evenredige verdeling, zowel vwb rederijen als terminals.

De containers hadden voor 90% een bestemming in Europa.

De herkomst van de containers lag voor 42% in Azië, 33% in Amerika en 12% binnen Europa. De overige 9% was uit Afrika en Oceanië afkomstig.

De lading van alle containers bestond uit gevaarlijke stoffen, voor dit onderzoek in vier grote groepen onderverdeeld die in ongeveer gelijke verhoudingen zijn aangetroffen onder de 43 onderzochte containers:

- producten als parfum, aanstekers, verf(resten) en batterijen
- met naam omschreven vaste chemicaliën
- niet nader omschreven vaste stoffen
- brandbare vloeistoffen.

Deze gegevens zijn terug te vinden in Bijlage 2.

---

<sup>1</sup> GC-MS: gaschromatografie-massaspectrometrie

## Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen

T. Knol, R. Ramlal

### 6.2 Veldmetingen aan de lucht in de container

In Bijlage 3 zijn de veldmetingen gedetailleerd per container weergegeven.

In tabel 1 zijn de resultaten van de veldmetingen aangegeven.

Een container is als positief bestempeld wanneer de parameter in de container aantoonbaar was dmv veldmetingen, of, voor het zuurstofgehalte: in te lage of hoge concentratie aantoonbaar was.

Het aantal positief bevonden containers is niet gelijk aan de som van de aantallen positief bevonden containers per parameter: sommige containers bleken voor diverse parameters positief, bv te laag zuurstofgehalte in combinatie met hoog CO<sub>2</sub>-gehalte.

Tabel 1: Resultaten veldmetingen

Parameter	Aantal containers positief	Containers positief (%)
Explosierisico <sup>1</sup>	3	7
Zuurstofgehalte <sup>2</sup>	1	2
Methylbromide	12	29
Fosfine	6	12
Koolmonoxide	9	22
Kooldioxide	5	12
Waterstofcyanide	3	5
Formaldehyde	2	5
Vikane	1	2
Ammoniak	2	5
Totaal 43 containers	23	53%

### 6.3 Bemonstering en laboratoriumanalyse van containerlucht

In tabel 2 zijn de resultaten van de laboratoriumanalyses weergegeven. Bijlage 4 geeft de laboratoriumresultaten gedetailleerd weer.

Tabel 2: Resultaten laboratoriumanalyses

Parameter	Aantal containers positief	Containers positief (%)
Methylbromide	5	12
Vikane	0	0
30 voc's <sup>3</sup>	35	81
Overige componenten	0	0
Totaal 43 containers	35	81

<sup>1</sup> Explosierisico wordt gemeten als concentratie brandbare gassen in lucht, in percentage van de laagste explosiegrens (LEL) van methaan in lucht. Vanaf een concentratie brandbare gassen in lucht, gemeten als 40% LEL CH<sub>4</sub> wordt gesproken van een explosierisico; in dit onderzoek is een container positief beschouwd indien een hierin een meetbare concentratie brandbare gassen aanwezig was .

<sup>2</sup>Een gevaarlijke situatie bestaat bij een zuurstofgehalte lager dan 19% of hoger dan 23 %

<sup>3</sup> voc's=vluchtige organische verbindingen



**Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**T. Knol, R. Ramlal

---

Van de 43 containers die voor het deelonderzoek zijn bemeten en bemonsterd, is in vijf containers dmv laboratoriumanalyse methylbromide aangetoond. Eén van de 43 monsters is niet geanalyseerd ivm lekkage van de monsterzak.

In geen van de geanalyseerde luchtmonsters is vikane aangetoond.

De luchtmonsters zijn tevens geanalyseerd op 30 andere vluchtige organische verbindingen. In 35 luchtmonsters uit deze containers zijn door laboratoriumanalyse een of meerdere van deze verbindingen aangetoond.

## Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen

T. Knol, R. Ramlal

### 7 Bespreking van de resultaten

#### 7.1 Veldmetingen

In tabel 3 zijn de resultaten van de veldmetingen weergegeven:

- in aantallen positieve containers (analyseparameter aanwezig) en
- in aantallen risicocontainers (analyseparameter > grenswaarde).
- In aantallen door laboratoriumanalyse bevestigde of vals positieve/negatieve metingen .

Tabel 3: veldmeetresultaten, en vergelijking veldmetingen en laboratoriumanalyses

Totaal aantal containers	43										
Analyseparameter	MeBr	CH <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	HCN	CO <sub>2</sub>	CO	Ex	Ox	
Grenswaarde (ppm)	0.25 (MAC)	1.00 (MAC)	n.v.	0.3 (MAC)	20 (MAC)	10 (MAC)	5000 (MAC)	25 (MAC)	<sup>40%LEL</sup> CH <sub>4</sub> <sup>1)</sup>	<sup>2)</sup>	
Veldmeetresultaten											
Positief resultaat	12	2	1	6	2	3	5	9	3 <sup>3)</sup>	1	
Resultaat > grenswaarde	6	0	n.v.t.	1	0	0	2	5	0	n.v.t.	
Vergelijking veldmetingen/laboratoriumanalyses											
Vals positieve veldmetingen	10	*	1	*	*	*	*	*	*	*	
Bevestigde veldmetingen	2	*	0	2 <sup>4)</sup>	*	*	*	*	*	*	
Vals negatieve veldmetingen	3	*	0	*	*	*	*	*	*	*	

MeBr = methylbromide

CH<sub>2</sub>O = formaldehyde

SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> = sulfurylfluoride = vikane

PH<sub>3</sub> = fosfine

NH<sub>3</sub> = ammoniak

CO<sub>2</sub> = kooldioxide

CO = koolmonoxide

Ex = explosierisico

Ox = zuurstofgehalte

n.v. = niet vastgesteld

- = niet gemeten

\* = geen vergelijking mogelijk omdat veldmeting of laboratoriumanalyse ontbreekt

n.v.t. = niet van toepassing

#### • Methylbromide

In 12 containers is door veldmetingen methylbromide aangetoond, 10 metingen bleken na laboratoriumanalyse vals positief (positieve veldmeting, echter geen methylbromide in laboratoriumanalyse). Mogelijk dat kruisgevoeligheid van de veldmeting oorzaak is van de vals positieve resultaten: in veel van deze vals positief bevonden metingen is

<sup>1</sup> Explosierisico wordt gemeten als de concentratie brandbare gassen in lucht, in percentage van de laagste explosiegrens (LEL) van methaan (CH<sub>4</sub>) in lucht. Vanaf een concentratie brandbare gassen in lucht gemeten als 40%LEL CH<sub>4</sub> bestaat een explosierisico.

<sup>2</sup> Een gevaarlijke situatie bestaat bij een zuurstofgehalte lager dan 19% of hoger dan 23%

<sup>3</sup> positief resultaat: aanwezigheid brandbare gassen aangetoond

<sup>4</sup> bevestigd door aangetroffen restant fosfinevormend bestrijdingsmiddel

## Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen

T. Knol, R. Ramlal

---

waargenomen dat de verkleuring van de detectiebuis anders was dan de “normaal” bij methylbromide optredende verkleuring. Voor de ervaren gebruiker van deze buisjes is deze kleurafwijking een aanwijzing dat de bemonsterde lucht waarschijnlijk geen methylbromide bevat, maar bv een gechloreerde koolwaterstof.

Twee containers werden terecht positief bevonden bij veldmeting. Slechts één van deze containers was voorzien van een gassingsetiket voor methylbromide, en was verder ook afgedicht (ventilatieopeningen in de container afgeplakt).

In drie containers gaven veldmetingen een vals negatief resultaat voor methylbromide, dwz dat zich methylbromide in de container bevond, zonder dat de veldmeting dit aangaf.

- Vikane

In een van de 43 containers is een vals positief resultaat voor aanwezigheid van vikane vastgesteld.

- Formaldehyde

Veldmetingen hebben in twee containers formaldehyde aangetoond; er heeft geen laboratoriumanalyse op formaldehyde plaatsgevonden.

Uit eerder onderzoek is gebleken dat veldmetingen op formaldehyde vaak weinig betrouwbaar zijn, terwijl de bemonstering en laboratoriumanalyse op formaldehyde bewerkelijk zijn. Hoewel deze verbinding wel veel voorkomt en ook al in lage concentraties (gezondheids-)risico's oplevert (MAC-waarde is 1 ppm), is een gebruikersvriendelijke meetmethode nog niet beschikbaar.

- Fosfine en waterstofcyanide

Zes containers reageerden positief op de veldmeting op fosfine, waarvan 2 metingen werden bevestigd doordat zich restanten fosfine-vormend bestrijdingsmiddel in de container bevonden.

In drie, waaronder de twee hiervoor genoemde, van de zes containers waarin fosfine werd gemeten, werd ook waterstofcyanide door veldmeting aangetoond.

Het is bekend dat de elektrochemische cel voor waterstofcyanide kruisgevoeligheid vertoont voor fosfine. Het is waarschijnlijk dat de fosfine-concentratie de positieve waterstofcyanide-metingen heeft veroorzaakt.

- Kooldioxide, koolmonoxide en ammoniak

Uit tabel 3 blijkt dat ammoniak niet is gemeten in een concentratie die de MAC-waarde overstijgt.

In 9 containers is kooldioxide of koolmonoxide gemeten.

Koolmonoxide en kooldioxide hoeven niet als bestrijdingsmiddel in de container ingebracht te zijn; deze verbindingen kunnen ook gevormd zijn binnen de lading van de container, bijvoorbeeld door oxidatie. Dit vermindert het risico van blootstelling aan concentraties boven de MAC-waarde natuurlijk niet.

## **Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**

T. Knol, R. Ramlal

---

Zowel voor kooldioxide als koolmonoxide is een overschrijding van de MAC-waarde aanleiding om onafhankelijke adembescherming toe te passen.

Een vergelijking van de resultaten van deze veldmetingen van ammoniak, kooldioxide en koolmonoxide met resultaten van laboratoriumonderzoek of metingen met andere veldmethoden is hier niet mogelijk. Omdat de gebruikte sensoren in de industrie gebruikelijk toegepast worden voor metingen ten behoeve van persoonlijke veiligheid, is uitgegaan van een zekere betrouwbaarheid van de metingen hiermee. Het is wel bekend dat zekere componenten een zekere kruisgevoeligheid van de sensoren veroorzaken. Voor enkele veel voorkomende verbindingen heeft de fabrikant deze kruisgevoeligheid gekwantificeerd.

- **Explosierisico/Zuurstofgehalte**

In drie containers zijn brandbare gassen gemeten, en in 1 container was het zuurstofgehalte te laag (19%).

Evenmin als voor de ammoniak-, de kooldioxide- en de koolmonoxide-metingen is vergelijking van de metingen van explosierisico en zuurstofgehalte met resultaten van andere meetmethoden te vergelijken.

- **Algemeen**

Uit de veldmetingen aan 43 containers bleken 25 containers positief, waarvan 13 containers direct risicovol werden bevonden door overschrijding van MAC-waarden, een te laag zuurstofgehalte of de aanwezigheid van restanten fosfine-vormend bestrijdingsmiddel.

### **7.2 Laboratoriumonderzoek**

Opgemerkt dient te worden dat door lekkage van een van de monsterzakken slechts 42 van de totaal 43 luchtmonsters uit de onderzochte containers zijn geanalyseerd.

Het verloren luchtmonster betrof een container waarin fosfine werd gemeten, en welke meting bevestigd werd door het aantreffen van restanten fosfine-vormend bestrijdingsmiddel. Het is niet aannemelijk dat naast behandeling met fosfine de container ook nog met methylbromide zou zijn behandeld.

Laboratoriumanalyse heeft één overschrijding van de MAC-waarde voor methylbromide in de containers aangetoond. In twee containers is een concentratie lager dan de MAC-waarde vastgesteld, zij het dat in een van deze containers de concentratie ongeveer gelijk aan de MAC-waarde was. Daarnaast zijn in twee containers methylbromide-concentraties gemeten op een zeer laag niveau (maximaal 0,05ppm).

Uit de kwantitatieve analyses op 30 vluchtige organische verbindingen bleken 35 containers positief. In een van deze containers werd een overschrijding van een MAC-waarde vastgesteld; in de overige 34 containers werden geen MAC-waarden (voor 30 voc) overschreden, maar wel meerdere vluchtige organische verbindingen in lagere

## Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen

T. Knol, R. Ramlal

---

concentraties gemeten. De omvang van de risico's van blootstelling aan combinaties van deze verbindingen is onbekend.

In geen van de containers is vikane aangetoond door laboratoriumanalyse.

Er zijn geen onbekende componenten in aanzienlijke concentraties aangetoond in het screenend laboratoriumonderzoek.

### 7.3 Risicocontainers

In Tabel 4 is een overzicht gegeven van de aantallen containers die een risico vormen bij betreding door:

- aanwezigheid van methylbromide, of sulfurylfluoride in concentraties die de MAC-waarde overschrijden (vastgesteld door laboratoriumanalyse);
- overschrijding van de MAC-waarde van een of meerdere vluchtige organische verbindingen (vastgesteld door laboratoriumanalyse);
- aanwezigheid van restanten van fosfinevormende bestrijdingsmiddelen (vastgesteld door visuele waarneming);
- overschrijding van de MAC-waarde voor ammoniak, kooldioxide, of koolmonoxide (vastgesteld door veldmeting);
- explosierisico (vastgesteld door veldmeting);
- te hoog of te laag zuurstofgehalte (vastgesteld door veldmeting).

Deze containers worden risicocontainers genoemd.

De betreding van, en het omgaan met ladingen uit risicocontainers vergt extra veiligheidsmaatregelen, opdat blootstelling van personen wordt voorkomen.

Formaldehyde en waterstofcyanide zijn niet als criteria opgenomen, omdat deze metingen niet bevestigd kunnen worden door laboratoriumonderzoek terwijl de gevoeligheid en selectiviteit van de veldmeetmethode onvoldoende betrouwbaar worden geacht.

Ook blootstelling aan een mengsel van (lage concentraties) vluchtige organische verbindingen is niet als criterium opgenomen, omdat hierover nog weinig kennis beschikbaar is. Als risicofactor voor de blootstelling aan vluchtige organische verbindingen is slechts de overschrijding van de MAC-waarde van ten minste 1 van deze verbindingen gehanteerd.

Opgemerkt moet worden dat de in tabel 4 weergegeven indeling is gemaakt op grond van metingen op slechts één meetlocatie in de container. Het is niet uit te sluiten dat bij metingen op meerdere locaties in een container andere gehalten worden gemeten, of toch bestrijdingsmiddelen aantoonbaar zijn. Van de in tabel 4 opgenomen containers staat ten minste vast dat op één meetlocatie in de container een risicovolle situatie is gemeten.

**Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**

T. Knol, R. Ramlal

Tabel 4: Risicocontainers in aantallen en in procenten van het totaal aantal bemonsterde containers

Totaal aantal containers	43								
Risicofactor	MeBr	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	30 voc	PH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Ex	Ox
MAC-waarde (ppm)	0.25	n.v.	n.v. <sup>1</sup>	0.3	20	25	5000	<sup>40%LEL</sup> CH <sub>4</sub> <sup>2)</sup>	<sup>3)</sup>
Aantal risicocontainers	1	0	1	2	0	5	2	0	1
Risicocontainers t.g.v. bestrijdingsmiddelen <sup>4</sup>	3 (7%)								
Risicocontainers t.g.v. overige parameters <sup>5</sup>	8 (19%)								
Risicocontainers t.g.v. bestrijdings- en overige parameters	1 (2%)								
Totaal risicocontainers	10 <sup>6</sup> (23%)								

MeBr = methylbromide

SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>= sulfurylfluoridePH<sub>3</sub>=fosfineNH<sub>3</sub>=ammoniak

CO=koolmonoxide

CO<sub>2</sub>=kooldioxide

Ex = explosierisico

Ox = zuurstofgehalte

n.v. = niet vastgesteld

- = niet gemeten

<sup>1</sup> De gemeten concentraties zijn vergeleken met MAC-waarden, voorzover voor deze componenten een MAC-waarde is vastgesteld. Voor mengsels van stoffen zijn geen MAC-waarden bepaald, terwijl ook over de risico's van blootstelling hieraan nog weinig bekend is.

<sup>2</sup> Explosierisico wordt gemeten als de concentratie brandbare gassen in lucht, in percentage van de laagste explosiegrens (LEL) van methaan (CH<sub>4</sub>) in lucht. Vanaf een concentratie brandbare gassen in lucht gemeten als 40%LEL CH<sub>4</sub> bestaat een explosierisico.

<sup>3</sup> Een gevaarlijke situatie bestaat bij een zuurstofgehalte lager dan 19% of hoger dan 23%

<sup>4</sup> Dit zijn alle containers die op grond van overschrijding van de MAC-waarde voor methylbromide, of in verband met aanwezigheid van restanten fosfinevormend bestrijdingsmiddel als een risico moeten worden beschouwd (vikane is in geen van de containers aangetoond, en daarom buiten beschouwing gelaten).

<sup>5</sup> Dit zijn alle containers die op grond van overschrijding van grenswaarden voor overige parameters (30 voc, ammoniak, kooldioxide, koolmonoxide, explosierisico, zuurstofgehalte) als een risico moeten worden beschouwd.

<sup>6</sup> Het totaal aantal risicocontainers is lager dan de som van de per parameter gespecificeerde aantallen risicocontainers, als gevolg van overlap van risico's: er zijn containers die bijvoorbeeld zowel een te laag zuurstofgehalte bevatten als een kooldioxideconcentratie die de MAC-waarde overschrijdt.

## Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen

T. Knol, R. Ramlal

---

### 8 Conclusies

- Bestrijdingsmiddelen

Containers die door IVW voor inspectie worden geselecteerd bevatten soms (restanten van) bestrijdingsmiddelen.

In dit onderzoek kon 7% van de onderzochte containers als risicocontainer worden geboekstaafd in verband met een te hoge concentratie methylbromide en aanwezigheid van restanten fosfinevormend bestrijdingsmiddel.

Vikane is niet aangetoond.

- Overige risicofactoren:

Overige factoren die een risico vormen bij de controle van containers, en die in dit onderzoek zijn meegenomen, betreffen blootstelling aan overige vluchtige koolwaterstoffen<sup>1</sup>, koolmonoxide, kooldioxide, ammoniak, blootstelling aan een te lage of te hoge zuurstofconcentratie en explosierisico.

Gebleken is dat voor 19% van de onderzochte containers geldt dat een of meerdere van deze parameters een risico vormen bij controle van deze containers.

- Combinatie van risicofactoren

In 2% van de onderzochte containers is sprake van een combinatie van risicofactoren, dwz dat de containers zowel in verband met de aanwezigheid van (restanten van) bestrijdingsmiddelen een risico vormen, als in verband met overige risicofactoren zoals overschrijding van grenswaarden voor andere gassen of explosierisico.

- Risicocontainers

In totaal blijkt dat 23% van de voor dit onderzoek geselecteerde containers een risico vormde bij controle, ten gevolge van de aanwezigheid van restanten bestrijdingsmiddelen, of ten gevolge van blootstelling aan overige risicofactoren.

### 9 Aanbevelingen

In verband met het hoge aantal risicocontainers is het aan te bevelen om bij de behandeling van containers die voor controle door IVW worden geselecteerd:

- altijd metingen uit te voeren op explosierisico en zuurstofgehalte
- altijd bedacht te zijn op aanwezigheid van gasvormige bestrijdingsmiddelen en overige gassen in hoge concentraties en metingen hierop uitvoeren
- veiligheidsmaatregelen vooraf af te stemmen op aanwezigheid van gasvormige bestrijdingsmiddelen en overige risico's zoals bijvoorbeeld explosierisico of te laag zuurstofgehalte.

---

<sup>1</sup> In dit onderzoek zijn luchtmonsters op 30 vluchtige organische verbindingen geanalyseerd.

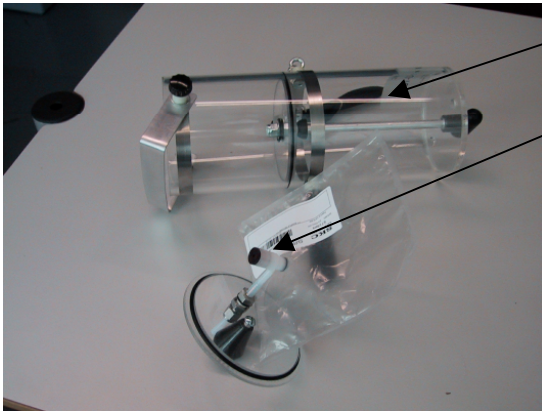
**Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**T. Knol, R. Ramlal

---

## Bijlage 1

Figuur A is een afbeelding van de Vac-U-Tube.

Figuur A:



De Vac-U-Tube werkt als volgt:

In de cilinder van de Vac-U-Tube wordt een lege tedlar bag aanbebracht. Door middel van de plunjer wordt in de cilinder een vacuüm gecreëerd, waardoor de tedlar bag uitzet, en zich vult met lucht uit de te bemonsteren atmosfeer.

Vervolgens wordt de tedlar bag afgesloten en uit de cilinder verwijderd.

De tedlar bag wordt voorzien van een monstercode en bij omgevingstemperatuur getransporteerd naar het analyselab.



**Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**

T. Knol, R. Ramlal

## Bijlage 2: Administratieve gegevens

volg nr.	herkomst	bestemming	rederij	terminal	lading
1	USA	Nederland	A	I	parfum
2	USA	Nederland	A	I	parfum
3	USA	Nederland	B	I	parfum
4	Brazilië	Duitsland	C	II	parfum
5	China	Duitsland	D	III	aanstekers
6	China	Duitsland	E	III	aanstekers
7	Indonesie	Nederland	F	III	batterijen
8	China	Nederland	G	IV	verf(resten)
9	China	Nederland	G	IV	verf(resten)
10	Japan	België	H	III	verf(resten)
11	India	Duitsland	H	IV	guanidinenitraat
12	India	Nederland	H	IV	aminopyridine
13	USA	Nederland	I	II	calciumhypochloriet
14	Israël	Nederland	J	IV	kaliumnitraat
15	Israël	Nederland	J	IV	kaliumnitraat
16	Nederland	Japan	K	III	kaliumnitraat
17	China	Duitsland	G	III	ammoniumpersulfaat
18	USA	Duitsland	E	III	hexamethyleentetramine
19	India	Nederland	L	IV	kaliumpermanganaat
20	Singapore	Portugal	E	III	vaste stof, milieugevaarlijk
21	India	Hongarije	G	I	vaste stof, milieugevaarlijk
22	Zuid Afrika	Duitsland	M	II	vaste stof, milieugevaarlijk
23	India	Duitsland	L	IV	vaste stof, milieugevaarlijk
24	China	Duitsland	G	IV	zelfreactieve stof
25	Zuid Afrika	Duitsland	N	II	vaste stof, giftig
26	Tasmanie	Nederland	O	III	ethanol
27	Canada	Oman	B	I	ethanol
28	Japan	Nederland	H	III	harsen
29	Zwitserland	Canada	P	I	harsen
30	Brazilië	Nederland	C	II	propaanthiol
31	China	Belgie	E	III	brandb. Vloeistof
32	Duitsland	USA	E	III	brandb. Vloeistof
33	USA	Nederland	P	III	brandb. Vloeistof
34	USA	Saudi Arabie	P	III	brandb. Vloeistof
35	USA	Saudi Arabie	P	III	brandb. Vloeistof
36	USA	Nederland	P	III	brandb. Vloeistof
37	USA	Nederland	L	III	brandb. Vloeistof
38	USA	Mozambique	P	III	aerosolen
39	Zuid Afrika	Duitsland	M	II	methaan
40	VAE	Portugal	F	II	?
41	China	Nederland	G	IV	?
42	?	?	?	?	?
43	?	?	?	?	?

? = geen gegevens beschikbaar

Gegevens mbt rederij en terminal zijn geanonimiseerd.

**Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen**

T. Knol, R. Ramlal

## Bijlage 3: Veldmetingen

volgnr.	Opmerkingen	MeBr (ppm)	Vikane (ppm)	PH3 (ppm)	HCN (ppm)	CO (ppm)	CO2 (ppm)	Ex	O2 (%)	NH3 (ppm)
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	0,1	0,5	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	0,5	-	-	-	-	-	LEL 4%	-	-
7	rest PH3 etiket	-	-	0,33	0,9	95	2800	-	-	-
8	-	0,15	2	-	-	14	1500	-	-	-
9	-	-	-	-	-	5	21000	-	19	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	4	11000	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	0,04	-	42	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	0,4	-	-	-	7	700	-	-	-
23	-	0,3	-	-	-	35	-	-	-	-
24	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
31	-	-	-	0,12	-	-	-	-	-	19
32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	-	-	-	0,09	-	50	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	-	-	-	-	-	280	-	LEL 7%	-	-
39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	0,2	-	-	-	-	-	LEL 3%	-	4
41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42	rest PH3	-	-	0,45	0,5	-	-	-	-	-
43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



## Gasmetingen in zeecontainers met gevaarlijke stoffen

T. Knol, R. Ramlal

(vervolg bijlage 4)

volgnr	1,1,2-tri- chloorethaan	tolueen	tetra	chloor- benzeen	ethylben- zeen	m/p- xyleen	styreen	o-xyleen	1,1,2,2-tetra- chloorethaan	1,3,5-trime- thylbenzeen	1,2-dichloor- benzeen	1,3-dichloor- benzeen	1,4-dichloor- benzeen
1	<DL	0,101	<DL	<DL	0,051	0,078	<DL	0,025	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
3	<DL	0,244	<DL	<DL	0,064	0,051	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
4	<DL	0,257	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
5	<DL	1,768	<DL	<DL	0,038	0,078	0,033	0,028	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
6	<DL	0,286	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
7	<DL	0,339	<DL	<DL	0,76	0,452	0,183	0,348	<DL	0,163	<DL	<DL	<DL
8	0,144	2,043	<DL	2,056	8,561	11,358	<DL	5,071	3,11	1,592	<DL	<DL	<DL
9	<DL	1,553	<DL	<DL	4,333	5,118	0,025	2,8	<DL	1,332	<DL	<DL	<DL
10	<DL	0,044	<DL	<DL	0,057	0,055	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
11	<DL	<DL	<DL	<DL	0,464	0,482	<DL	0,159	<DL	0,057	<DL	<DL	<DL
12	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
13	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
14	<DL	0,053	<DL	<DL	1,056	1,57	0,47	0,038	0,048	<DL	<DL	<DL	<DL
15	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
16	<DL	1,311	<DL	<DL	0,025	0,08	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
17	<DL	0,052	<DL	<DL	0,485	0,687	<DL	0,419	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
18	<DL	0,099	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
19	<DL	<DL	<DL	<DL	0,678	0,832	<DL	0,251	<DL	0,089	<DL	<DL	<DL
20	<DL	1,9	<DL	<DL	<DL	0,033	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
21	<DL	0,026	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
22	<DL	0,767	<DL	<DL	<DL	0,057	0,223	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
23	<DL	0,025	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
24	<DL	0,046	<DL	<DL	0,412	0,683	<DL	0,172	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
25	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,049	0,073	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
26	<DL	0,087	<DL	<DL	0,354	1,241	0,027	0,363	<DL	0,032	<DL	<DL	<DL
27	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
28	<DL	0,041	<DL	<DL	<DL	0,028	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
29	<DL	<DL	<DL	<DL	0,078	0,329	<DL	0,08	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
30	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,032	0,078	<DL	<DL	<DL	<DL	0,035	<DL
31	<DL	0,396	<DL	<DL	0,314	0,495	<DL	0,272	<DL	0,048	<DL	<DL	<DL
32	<DL	0,225	<DL	<DL	<DL	0,055	<DL	0,031	<DL	0,037	<DL	<DL	<DL
33	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
34	<DL	0,099	<DL	<DL	0,544	1,463	<DL	0,691	<DL	0,069	<DL	<DL	<DL
35	<DL	0,235	<DL	<DL	0,034	0,123	<DL	0,039	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
36	<DL	0,113	<DL	<DL	0,056	0,172	<DL	0,055	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
37	<DL	0,097	<DL	<DL	<DL	0,026	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
38	<DL	6,102	<DL	0,028	0,302	1,037	0,221	0,179	<DL	0,055	<DL	<DL	<DL
39	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,045	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
40	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
41	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
42	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
43	<DL	1,097	<DL	<DL	0,035	0,085	<DL	0,044	<DL	0,039	<DL	<DL	<DL
MAC	10	40	-	10	50	50	25	50	1	-	20	-	25