

Waterschap Limburg
t.a.v. het Dagelijks Bestuur
Postbus 2207
6040 CC Roermond

Datum	22.03.2021	Behandeld door	5.1.2e
Kenmerk	2021-WTW-IAZI0034	E-mailadres	5.1.2e@sitech.nl
Onderwerp	Voortgangsrapportage melding voorschrift 29 onbekende stoffen	Telefoonnummer	+31 (0)6 5.1.2e

Geachte heer/mevrouw,

Met uw schrijven, kenmerk 2020-D125315 van 18 december 2020., hebben wij de vergunning in het kader van de Waterwet ontvangen voor het verrichten van handelingen in een watersysteem. Het besluit is gedateerd 15 december 2020 onder nummer 2019-Z4532.

Volgens voorschrift 29, lid 3 a en lid 3b, van de Watervergunning hebben wij middels het schrijven 21-WTW-IAZI0013 gemeld dat 8 componenten bij de LC-UV screening meer dan 4 maal een relatieve concentratie > 2,2 µg/l is vastgesteld waarbij ook het Plan van aanpak was toegevoegd.

Bijgevoegd de voortgangsrapportage volgens voorschrift 29 lid 6 a.

Hopende u voldoende te hebben geïnformeerd,

In afwachting van uw reactie.

Sitech Services,

5.1.2e

5.1.2e

Voortgangsrapportage 8 onbekende pieken in LC-UV screening.

De voortgangsrapportage volgens voorschrift 29 lid 6 is ingevoegd in de eerder uitgevoerde melding volgens voorschrift 29 lid 3

Per stap in het plan van aanpak wordt navolgend de status en de voortgang gegeven.

1. Inleiding:

In de wekelijkse LC-UV screening van het effluent IAZI uitgevoerd door Aqualab Zuid worden onbekende pieken gevonden welke een LCAqua-xxx code krijgen waarvan de relatieve retentietijd ten opzichte van de interne standaard en het UV-spectrum in een bibliotheek vast gelegd.

Uit het eerste onderzoek, naar de aanwezigheid van de betreffende LCAqua componenten in de hoofdriolen van de site Chemelot, uitgevoerd in Q4 van 2020 is gebleken dat de LC-UV methode van AQZ niet geschikt is om afvalwaterstromen met een hoge CZV last te analyseren. De stromen moeten verdund worden waardoor de detectiegrenzen hoger worden of dat een of meerdere LCAqua componenten in de bewuste periode in een lagere concentratie aanwezig zijn. Om de bewuste LCAqua componenten gericht te zoeken via de exacte massa moet een LC-MS gebruikt worden. AQZ heeft deze opstelling maar gebruikt deze niet voor hoog belaste afvalwaterstromen. Reden is dat dit systeem gebruikt wordt voor het screenen van oppervlakte en drinkwater, waardoor de kans op vervuiling van het systeem te groot is.

2. Identificatie

Uit de gerapporteerde analyse resultaten van uitgevoerde screening volgen onbekende pieken. Uit de rapportage blijkt niet of dit eventueel een onbekende component is. Om duidelijk te krijgen of het daadwerkelijk om een onbekende component gaat moeten onderstaande stappen doorlopen worden:

1. AQZ levert de exacte massa en bruto formule aan (extra uit te voeren analyse).
2. Indien de exacte massa en bruto formule nog niet beschikbaar zijn moeten deze met het effluent van de IAZI bepaald worden.

Status punten 1 en 2 per 10 maart 2021:

AQZ heeft in januari 2021 opdracht ontvangen voor de vaststelling van de exacte massa en bruto formule van de 8 LCAqua componenten.

Bij de aanbidding zijn door AQZ onderstaande opmerkingen gemaakt:

- *AQZ heeft tenminste vijf effluent samples nodig waarin de concentraties van de genoemde LCAqua's sterk verschillen (AQZ houdt dit zelf in de gaten in de wekelijkse samples voor de HPLC-UV screening).*
- *In dit voorstel is ook het berekenen van de bruto formule opgenomen, het gaat dus om een identificatie tot Schymanski niveau 4.*
- *Voor het betrouwbaar berekenen van de bruto formule worden fragmentatiespectra (MSMS) opgenomen. Met behulp van onze software is het dan in de meeste gevallen mogelijk om tot een eenduidige en betrouwbare bruto formule te komen.*
- *De startdatum van het project zou 1 februari 2021 kunnen zijn. De verwachting is dat er minimaal drie maanden nodig zijn om goede samples te verzamelen waarin de concentratie voldoende verschilt om trendanalyses te doen. **Planning is om eind april 2021 het rapport op te leveren.***
- *Disclaimer:*
Het zou kunnen zijn dat er meerdere massa's gevonden worden in de verschillende fracties, waarbij het niet mogelijk is om tot 1 m/z en bruto formule te komen voor een LCAqua-code. In dat geval zullen meerdere opties

worden opgenomen in de rapportage, met eventuele informatie over de waarschijnlijkheid welke bruto formule bij de code hoort. Uiteraard is het ook mogelijk dat de HPLC-UV piek bestaat uit een mengsel van pieken die per definitie meerdere massa's geven.

Eind april 2021 rapporteert AQZ de basis gegevens van de 8 LCAqua componenten, waarna stappen 3 en 4 getart kunnen worden.

3. Beoordelen aan de hand van de exacte massa en bruto formule van de onbekende piek of dit een component van de stoffenlijst, zoals opgenomen in de watervergunning, betreft.

Voortgang stap 3: eind april 2021;

Na de rapportage van de basis gegevens exacte massa en bruto formule kan snel in de stoffenlijst bepaald worden of één van de gevonden LCAqua componenten op de stoffenlijst staat.

4. de gegevens niet overeenkomen met componenten op de stoffenlijst wordt identificatie van de onbekende component gestart.

Voortgang stap 4: start eind april 2021

- a) *Van de componenten welke niet op de stoffenlijst staan en daarom als nieuw gezien moeten worden moet de bron gezocht worden zoals beschreven in onderstaande paragraaf 3.*
- b) *De reservering van de analyse apparatuur en de offerte aanvraag zijn al in voorbereiding.*
- c) *Mogelijk probleem is dat de nieuwe componenten niet altijd aanwezig zijn waardoor de bron op dat moment niet te achterhalen is.*

3. Herkomst (fabriek en proces) van de onbekende componenten

Zonder de exacte massa en de bruto formule van de onbekende componenten is het nagenoeg niet mogelijk de bron te bepalen.

Voor de uitvoerig van de analyse van de hoofdriolen moet een ander laboratorium de LC-MS methode overnemen en de analyses uitvoeren.

De bepaling van de bron van de onbekende component gebeurt met de uitvoering van onderstaande stappen:

1. Bemonstering en analyse van Influent, totaal Elserheide, totaal Kerensheide, totaal noord, zuid riool, midden riool, procesriool zuid en procesriool noord .
2. Indien het deel van de locatie van herkomst bekend is worden, in overleg met de fabrieken welke lozen op dat riool, monsters stroom opwaarts richting genomen en geanalyseerd.
3. Op basis van de resultaten van stap 2 is het meestal mogelijk een fabriek als bron te benoemen.

De verwachting is in Q3 van 2021 het overleg met de fabriek(en) gestart kan worden met stappen 4 t/m 7.

4. Samen met de fabriek wordt de basis informatie (exacte massa en brut formule) beoordeeld om in te schatten in welk deel van het proces de onbekende componenten eventueel afkomstig kan zijn.
5. Op basis van de inschatting worden afvalwater stromen van de fabriek bemonsterd om de inschatting te onderbouwen.
6. Als de verwachte component bevestigd is, is het noodzakelijk om een standaard van deze component te bestellen of indien niet verkrijgbaar te laten synthetiseren, dit kan enkele maanden duren als eer een standaard commercieel verkrijgbaar is. Indien deze gesynthetiseerd moet worden kan dit oplopen tot één jaar.
7. Met de standaard kan de juiste concentratie van de onbekende component in het effluent van de IAZI bepaald worden.

4. Beoordelen geïdentificeerde nieuwe stof.

Indien een onbekende component geïdentificeerd is, wordt deze als nieuwe stof beoordeeld.

Elke nieuwe stof wordt volgens het acceptatie beleid beoordeeld waarbij onderstaande stappen worden doorlopen:

1. Bepalen stoffeigenschappen.
Mocht de standaard van de geïdentificeerde component commercieel verkrijgbaar zijn, is er in de meeste gevallen ook een CAS nummer beschikbaar op basis waarvan de stoffeigenschappen opgezocht kunnen worden; dit is echter niet altijd het geval.
Indien er geen stof eigenschappen beschikbaar zijn moeten deze via QSAR modellering afgeleid worden.
2. Op basis van de stoffeigenschappen wordt de ABM2016 toetsing uitgevoerd.
3. De ECO- en drinkwaternormen worden opgezocht en indien deze niet beschikbaar zijn worden deze conform de door het RIVM goedgekeurde systematiek afgeleid.
4. Op basis van de gemeten of berekende effluent concentratie, indien er geen doelstof analyse mogelijk blijkt te zijn, kan het effect van de lozing met de immissietoets beoordeeld worden.
5. Indien uit de immissietoets blijkt dat de lozing niet voldoet moet in samenwerking met de lozende fabriek bepaald worden welke (BBT) maatregelen mogelijk zijn om de lozing te reduceren.

5. Meetgegevens

In onderstaande tabel zijn de gegevens van de 8 onbekende pieken weergegeven waarvan in 2020 minimaal 4 keer een relatieve concentratie > 2,2 µg/l is gemeten met de LC-UV screeningsmethode van AQZ.

Het complete overzicht van de analyse resultaten van deze 8 LCAqua componenten in 2020 is gegeven in bijlage A.

Update bijlage A; De screeningsresultaten van 2021 t/m week 7 zijn aangevuld

Tabel 1 : samenvatting componenten voor identificatie

Naam	Kreti	2020				
		n	n > 2,2	gem. [µg/l]	max [µg/l]	min [µg/l]
LCAqua-447	10,41	52	49	7,30	17,0	1,7
LCAqua-560	10,97	5	5	4,02	5,2	3,1
LCAqua-558	12,88	13	4	2,05	3,3	1,5
LCAqua-539	13,36	21	7	2,14	4,8	1,2
LCAqua-512	15,46	49	26	2,46	4,3	1,1
LCAqua-471	19,70	23	6	1,96	2,9	1,2
LCAqua-436	40,41	45	7	1,74	3,4	1
LCAqua-295	43,04	46	18	2,40	5,4	1

6. Bijlagen

- A. Overzicht analyse resultaten van de 8 LCAqua componenten van 2020.

Bijlage A : Overzicht analyse resultaten 8 LCAqua componenten van 2020 en 2021 t/m week 7

Naam	Kreti	Week 1 2020	Week 2	Week 3	Week 4	Week 5	Week 6	Week 7	Week 8	Week 9	Week 10	Week 11	Week 12	Week 13	Week 14	Week 15	Week 16	Week 17	Week 18	Week 19	Week 20	Week 21	Week 22	Week 23	Week 24
		ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*
LCAqua-447	10,41	12	16	17	17	15	7,2	6,9	7,3	7,3	8,9	13	12	14	13	10	12	6,5	6,6	7,0	4,6	5,1	6,9	5,5	4,9
LCAqua-560	10,97																								
LCAqua-558	12,88																								
LCAqua-539	13,36						2,3					1,6					4,2	2,4	2,7			1,3	1,5	4,8	
LCAqua-512	15,46	1,8	1,9	2,4	2,9	2,5	2,4	2,2	2,0	1,1	1,3	1,3	1,6	2,6	3,5	3,1	4,3	3,2	4,0	2,8	1,6		2,2	2,9	3,0
LCAqua-510	29,43		1,4	1,4	1,3	2,3	1,6				1,3	1,2		2,5			1,5		3,3			1,9			
LCAqua-436	40,41	2,4	2,8	1,9	1,7	1,3	1,1	1,7	2,0	2,1	1,4	1,2	1,4	1,5	1,8	1,6	2,5	1,9	1,5	1,5	2,0	3,4	3,2	2,4	2,1
LCAqua-295	43,04	5,4	5,3	3,9	3,9	3,7	4,1	4,7	4,1	4,2	2,5	1,2	1,2	3,0	2,9	1,8	1,4				2,2	4,0	1,7	1,4	1,4

Naam	Kreti	Week 25	Week 26	Week 27	Week 28	Week 29	Week 30	Week 31	Week 32	Week 33	Week 34	Week 35	Week 36	Week 37	Week 38	Week 39	Week 40	Week 41	Week 42	Week 43	Week 44	Week 45	Week 46	Week 47	Week 48	Week 49	Week 50	Week 51	Week 52	Week 53
		ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*
LCAqua-447	10,41	6,6	4,6	8,7	8,3	6,9	6,8	4,2	5,5	6,2	5,5	4,2	5,8	5,5	3,3	5,0	4,2	3,6		5,6	8,4	4,2	8	3,8	4,3	5,2	1,7	2,1	1,8	3,9
LCAqua-560	10,97																									5,2	4,5	3,1	4,0	3,3
LCAqua-558	12,88																3,3	1,8	1,6	1,9	2,3	1,9		2,3	2,5	2,1	1,6	2,2	1,5	1,7
LCAqua-539	13,36				2,1	2,2	2,0	1,5	1,2	1,3												2,7		2,6		1,7	1,7	1,7	2,0	
LCAqua-512	15,46	3,5	3,3	3,8	2,7	2,2	2,3	2,7	2,9	3,2	3,7	2,9	2,1	2,2	2,7	3,3	1,7	1,8	1,6	1,7		2,5	1,8	1,5	1,8	2,1				
LCAqua-510	29,43									2,1															1,2		1,1	1,2	1,2	
LCAqua-436	40,41	2,4	2,1	1,9	1,7				1,3	1,5	1,3	1,1	1,2	1,3	2,1	1,4		1,2					1,0	1,4	1,2	1,4	2,0	1,9	1,6	1,2
LCAqua-295	43,04	1,4	2,3	2,2	1,8				1,8	2,2	1,8	1,4	1,0	1,5	2,0	1,9		1,5	1,8	1,5	1,0	1,1	1,4	1,6	2,7	3,2	4,0	2,9	1,4	1,1

Naam	Kreti	Week 1 2021	Week 2	Week 3	Week 4	Week 5	Week 6	Week 7
		ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*	ppb*
LCAqua-447*	10,41	3,5	2,5	2,1	1,5	2,9	4,8	3,5
LCAqua-560*	10,97	1,7			1,5	2,2	1,4	
LCAqua-558*	12,88	2,1	1,3	1,5	1,6	2,2	1,2	
LCAqua-539*	13,36	2,1	1,4	2,5	2,4	2,4	2,5	3,2
LCAqua-512*	15,46	3,0	2,9	1,6	1,2	1,5	1,5	
LCAqua-471*	19,70							
LCAqua-436*	40,41	1,2	1,2	1,1	5	1,6	1,0	
LCAqua-295*	43,04	1,6	2,3	3,1	20	2,0	1,7	