

Waterschap Limburg

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

Datum	08.10.2021	Behandeld door	5.1.2e
Kenmerk	2021-WTW-IAZI0107	E-mailadres	5.1.2e @sitech.nl
Onderwerp	Aanvulling voortgangsrapportage melding voorschrift 56 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 totaal 56 onbekende componenten gemeld waarvan 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.
De voortgangsrapportage is een aanvulling op de rapportage 2021-WTW-IAZI0082, dd. 20-08-2021.

Hopende u voldoende te hebben geïnformeerd,

In afwachting van uw reactie.

Sitech Services,

5.1.2e

5.1.2e

Voortgangsrapportage identificatie 56 onbekende pieken in screenings.

1. Inleiding:

In de periode tussen 2 februari en 30 september 2021 zijn totaal 57 onbekende componenten gemeld welke in de verschillende screeningsmethoden 4 keer of meer met een relatieve concentratie > 2,2 µg/l zijn gemeten. Op het moment dat de exacte gegevens van LCAqua-447 bekend werd, bleek dat deze ook al als QTOF_20_0013 uit de UPLC-Qtof screening van AQZ was gemeld.

In deze rapportage wordt daarom de voortgang van deze 56 onbekende componenten beschreven.

Door het feit dat van enkele onbekende componenten uit de LC-UV screening (LCAqua codes) nog niet alle basis gegevens bekend zijn, is het aantal onbekende waarvoor de identificatie gestart is 52.

Reden voor het combineren van de voortgangsrapportage is dat de identificatie op dit moment ook gecombineerd wordt uitgevoerd.

De voortgangsrapportages van de meldingen staan in onderstaand overzicht; deze voortgangsrapportage betreft de groen gearceerde rapportages.

voorschrift	onderwerp	Aantal	Datum	plandatum	Datum opgestuurd
29	2021-WTW-IAZI0013 Melding en Plan van aanpak identificatie 8 LCAqua componenten	8	2-feb-21	16-mrt-21	22 mrt 2021
29	2021-WTW-IAZI0047 Melding en plan van aanpak identificatie LCAqua-196	1	16-apr-21	28-mei-21	31-mei-21
29	2021-WTW-IAZI0048 Melding identificatie 6 componenten uit UPLC Qtof screening polaire stoffen	5	20-apr-21	1-jun-21	31-mei-21
29	2021-WTW-IAZI0051 Melding identificatie 11 componenten uit UPLC Orbitrap screening zeer polaire stoffen	11	22-apr-21	3-jun-21	31-mei-21
29	2021-WTW-IAZI0055 Melding 9 onbekende pieken in screening polaire stoffen UPLC-Qtof AQZ (3) en UPLC-Orbitrap KWR (6)	9	7-mei-21	18-jun-21	31-mei-21
29	2021-WTW-IAZI0063 Melding 5 onbekende pieken in screening polaire stoffen UPLC-Qtof AQZ (4) en LC-UV AQZ (1)	5	8-jun-21	20-jul-21	4-aug-21
29	2021-WTW-IAZI0072 Melding 9 onbekende pieken in screening polaire stoffen UPLC-Qtof AQZ (2) en KWR (7)	9	7-jul-21	18-aug-21	4-aug-21
29	2021-WTW-IAZI0085 Melding 2 onbekende pieken in screening polaire stoffen UPLC-Qtof AQZ (1) en KWR (1)	2	26-aug-21	7-okt-21	
29	2021-WTW-IAZI0105 Melding 7 onbekende pieken in screening polaire stoffen UPLC-Qtof AQZ (4) en KWR (3)	7	30-sep-21	11-nov-21	
	Totaal gemeld	57			

2. Identificatie

Op basis van de gegevens uit de LC-UV screening van AQZ is de toetsing aan de bekende componenten uit de stoffenlijst niet mogelijk. Om het vergelijk uit te kunnen voeren zijn de exacte massa en de bruto formule van de onbekende piek nodig.

AQZ heeft in januari 2021 opdracht ontvangen voor de vaststelling van de exacte massa en bruto formule van de 8 LCAqua componenten, deze opdracht is intussen uitgebreid naar 10.

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.

Status punten per 7 oktober 2021:

Door AQZ zijn de exacte massa en bruto formule van 6 van de 11 onbekende LCAqua componenten gerapporteerd, zie tabel 1 en bijlage 1.

In de rapportage is aangegeven waarom er 3 deelcomponenten zijn gegeven voor de LCAqua-447. Daarnaast is beschreven wat de reden is dat voor de onbekende componenten LCAqua 560, 512 en 471 nog geen exacte massa en bruto formule bekend is. Het onderzoek naar deze 3 onbekende componenten, aangevuld met LCAqua-196 en LCAqua-510, wordt continu voortgezet totdat de gegevens voldoende onderbouwd gerapporteerd kunnen worden. Hoe lang dit gaat duren is afhankelijk van de aanwezigheid van deze componenten in het effluent van de IAZI.

Tabel 1 : Exacte massa en bruto formule LCAqua componenten

LC-UV screening AQZ				NTS AQZ	
Component	Kreti	M	Bruto formule	2021 gem. gehalte [µg/l]	Component
LCAqua-447*	10,61	190,08545	C9H10N4O	4,2	QTOF_20_0014
		122,04852	C6H6N2O		QTOF_20_0013
		69,02133	C3H3NO		QTOF_SIT_21_0435
LCAqua-560*	11,07	te weinig info		1,5	LCAqua-560*
LCAqua-558*	12,59	268,08811	C12H16N2O3S	1,6	QTOF_SIT_21_0074
LCAqua-539*	13,40	177,07871	C10H11NO2	2,6	QTOF_SIT_21_0575
LCAqua-512*	15,45	te weinig info		2,9	LCAqua-512*
LCAqua-471*	19,60	te weinig info		2,1	LCAqua-471*
LCAqua-436*	40,31	250,1542	C15H22O3	1,5	QTOF_SIT_21_0576
LCAqua-295*	42,95	278,18897	C17H26O3	2,5	QTOF_SIT_21_0006
LCAqua-196*	18,47	218,1169	C11H14N4O	3,7	QTOF_SIT_21_0097
LCAqua-510*	29,43	te weinig info		2,1	LCAqua-510*
LCAqua-191	13,11	te weinig info		2,9	LCAqua-191

Zie bijlage A voor het verdere overzicht van de onbekenden uit de non-target screening van AQZ en KWR

1. 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:

Op basis van de gerapporteerde exacte massa en bruto formule van de 5 LCAqua componenten is vastgesteld dat deze niet voorkomen op de stoffenlijst (bijlage 4 uit de vergunning).

Wel is vastgesteld dat de grootse van de 3 deelcomponenten van de LCAqua-447 op 16 april als een extra onbekende component uit de 'non target screening' (NTS) van AQZ onder de code QTOF_20_0013 valt.

Het is duidelijk dat er een overlap is tussen de verschillende screeningsmethodes waar op gelet wordt bij het melden van nieuwe onbekende componenten. Echter op basis van de gegevens van de LCAqua componenten is niet direct vast te stellen of dit dubbelingen betreft ten opzichte van de overige methodes.

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

Voortgang stap 4: status 7 oktober 2021:

AQZ heeft opdracht gekregen voor de screening van het influent en het afvalwater van 6 hoofdriolen op de aanwezigheid van de te identificeren 21 onbekende componenten met de UPLC-Qtof methode.

Indien een of meerdere van de te identificeren onbekende componenten bewezen, niet met een enkele analyse definitief te bepalen, niet in het influent aanwezig zijn, is de betreffende onbekende component mogelijk een afbraak brokstuk van een groter molecuul in de IAZI.

AQZ heeft de monsters geanalyseerd en zal nog bezig zijn met verwerking van de resultaten tot in september. Uit de eerste deelgegevens is gebleken dat er 4 onbekende componenten zijn terug gevonden in het influent en riolen. Zie bijlage B.

KWR heeft eenzelfde opdracht gekregen voor de onbekende stoffen gerapporteerd via hun analyses. Deze resultaten moeten nog worden verwerkt.

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

Status 7 oktober 2021: de analyse van het influent en hoofdriool monsters is gestart en loopt door tot dat de bron van de component bekend is. Het moment van definitief vast stellen van de bron kan voor elke component verschillend zijn. Het is op voorhand niet zeker dat een identificatie van een onbekende component tot het verwachte resultaat leidt. Op heden datum is de verwerking van alle resultaten nog niet volledig. Er zijn tot nu toe 4 onbekenden gevonden in het influent en riolen. Zie bijlage B tracering onbekende componenten.

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, 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 dat na de zomer in september 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 bruto 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.
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 effluent concentratie 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. Bijlagen

- A. Overzicht van de 39 componenten waarvoor de identificatie gestart is.
- B. Tracering onbekende componenten

Bijlage A : Overzicht van de 57 componenten waarvoor de identificatie gestart is

LC-UV screening AQZ						Non target screening AQZ						Non target screening KWR						
Component	Kreti	M	Bruto formule	2021 gem. gehalte [$\mu\text{g/l}$]	gemeld WL	Component	M	Bruto formule	RT	2021 gem. gehalte [$\mu\text{g/l}$]	gemeld WL	Component	M	Bruto formule	RT	2021 gem. gehalte [$\mu\text{g/l}$]	gemeld WL	
LCAqua-447*	10,61	190,08545 122,04852 69,02133	C9H10N4O C6H6N2O C3H3NO	4,2	2-feb-21	QTOF_20_0014 QTOF_20_0013 QTOF_SIT_21_0435	190,08545 122,0486 69,02133	C9H10N4O C6H6N2O C3H3NO	4,893 4,89 4,893	1,5 8,2	16-apr-21	ST_ZPS_POS_004	122,0479	C6H6N2O	3,41	8,0		
LCAqua-560*	11,07	te weinig info		1,5	2-feb-21	LCAqua-560*	te weinig info											
LCAqua-558*	12,59	268,08811	C12H16N2O3S	1,6	2-feb-21	QTOF_SIT_21_0074	268,08811	C12H16N2O3S	5,97									
LCAqua-539*	13,40	177,07871	C10H11NO2	2,6	2-feb-21	QTOF_SIT_21_0575	177,07871	C10H11NO2	5,24	0,4								
LCAqua-512*	15,45	te weinig info		2,9	2-feb-21	LCAqua-512*	te weinig info											
LCAqua-471*	19,60	te weinig info		2,1	2-feb-21	LCAqua-471*	te weinig info											
LCAqua-436*	40,31	250,1542	C15H22O3	1,5	2-feb-21	QTOF_SIT_21_0576	250,15618	C15H22O3	11,44									
LCAqua-295*	42,95	278,18897	C17H26O3	2,5	2-feb-21	QTOF_SIT_21_0006	278,18837	C17H26O3	12,05									
LCAqua-196*	18,47	218,1169	C11H14N4O	3,7	16-apr-21	QTOF_SIT_21_0097	218,1169	C11H14N4O	5,541	1,2								
LCAqua-510*	29,43	te weinig info		2,1	8-jun-21	LCAqua-510*	nog geen info		29,43									
LCAqua-191	13,11	te weinig info		2,9	27-aug-21	LCAqua-191	nog geen info		13,11									
totaal	11	onbekende stoffen gemeld				QTOF_SIT_21_0175	187,06644	C8H13NO2S	3,267	0,4	16-apr-21							
						QTOF_20_0010	166,06324	C9H10O3	4,493	3,7	16-apr-21							
						QTOF_SIT_21_0132	168,12625	C9H16N2O	4,772	0,7	16-apr-21	ST_ZPS_POS_007	168,1261	C9H16N2O	4,63	6,7		
						QTOF_SIT_21_0194	150,07953	C8H10N2O	5,542	1,2	16-apr-21							
						QTOF_SIT_21_0243	135,04313	C6H5N3O	4,412	2,0	7-mei-21							
						QTOF_SIT_21_0103	236,127	C10H20O6	5,038	3,8	7-mei-21							
						QTOF_SIT_21_0178	140,1073	C8H13NO	6,476	1,5	7-mei-21							
						QTOF_SIT_21_0128	183,13718	C9H17N3O	2,811	1,0	8-jun-21							
						QTOF_SIT_21_0164	185,11648	C8H15N3O2	2,877	0,6	8-jun-21							
						QTOF_SIT_21_0233	192,05664	C6H12N2O3S	3,692	0,7	8-jun-21							
						QTOF_SIT_21_0157	132,058	C9H8O	5,251	1,6	8-jun-21							
						QTOF_SIT_21_0138	166,1106	C9H14N2O	6,485	0,5	6-jul-21							
						QTOF_SIT_21_0149	149,08412	C9H11NO	5,269	0,6	6-jul-21							
						QTOF_SIT_21_0047	222,18409	C12H22N4	4,662	0,8	30-sep-21							
						QTOF_SIT_21_0242	107,06082	C6H6N2	5,550	1,3	30-sep-21							
						QTOF_SIT_21_0565	191,09235	C8H14O5	4,885	2,7	30-sep-21							
						QTOF_SIT_21_0597	138,06668	C6H7N3O	2,648	2,1	30-sep-21							
						totaal	18	onbekende stoffen gemeld = QTOF_SIT_21_0086				ST_ZPS_POS_005	228,1473	C11H20N2O3	10,37	8,7	6-jul-21	
												ST_ZPS_POS_006	220,1323	C11H16N4O	5,10	3,4	22-apr-21	
												ST_ZPS_POS_008	206,1418	C12H18N2O	2,90	5,1	22-apr-21	
												ST_ZPS_POS_009	186,1156	C12H14N2	5,68	4,1	22-apr-21	
												ST_ZPS_POS_012	236,1272	C11H16N4O2	3,50	2,9	22-apr-21	
												ST_ZPS_POS_023	201,9897	nnb	9,88	4,1	7-mei-21	
												ST_ZPS_POS_055	194,9513	nnb	10,13	5,2	7-mei-21	
												ST_ZPS_NEG_003	170,916	nnb	2,89	16,5	30-sep-21	
												ST_ZPS_NEG_004	230,0902	C9H14N2O5	3,95	7,6	7-mei-21	
												ST_ZPS_NEG_005	210,0197	C6H10O6S	2,84	10,9	22-apr-21	
												ST_ZPS_NEG_007	231,9226	nnb	2,80	8,6	7-mei-21	
												ST_ZPS_NEG_008	257,9868	nnb	5,16	9,5	22-apr-21	
												ST_ZPS_NEG_009	212,0797	C9H12N2O4	4,86	7,0	22-apr-21	
												ST_ZPS_NEG_010	212,0797	C9H12N2O4	4,11	6,0	22-apr-21	
												ST_ZPS_NEG_011	260,0023	nnb	4,86	9,6	22-apr-21	
												ST_ZPS_NEG_012	230,0902	C9H14N2O5	3,50	3,7	7-mei-21	
												ST_ZPS_NEG_013	226,0267	nnb	7,85	5,1	6-jul-21	
												ST_ZPS_NEG_014	220,0404	C8H12O5S	6,92	5,8	22-apr-21	
												ST_ZPS_NEG_016	138,0307	C5H4N3O2	7,07	4,0	6-jul-21	
												ST_ZPS_NEG_018	181,9286	nnb	9,62	6,9	30-sep-21	
												ST_ZPS_NEG_019	233,8904	nnb	9,49	10,5	30-sep-21	
												ST_ZPS_NEG_020	212,0796	C9H12N2O4	5,64	5,4	22-apr-21	
												ST_ZPS_NEG_021	237,9969	nnb	2,83	4,6	6-jul-21	
												ST_ZPS_NEG_023	212,0796	C9H12N2O4	5,30	4,1	6-jul-21	
												ST_ZPS_NEG_036	233,8904	nnb	9,57	16,6	27-aug-21	
												ST_ZPS_NEG_041	304,0278	nnb	4,18	7,7	6-jul-21	
												ST_ZPS_NEG_042	260,0018	nnb	4,39	6,8	7-mei-21	
												ST_ZPS_NEG_046	279,922	nnb	9,88	5,6	6-jul-21	
						totaal	28	onbekende stoffen gemeld										

Bijlage B : Tracering onbekende componenten

LC-UV screening AQZ						Non target screening AQZ						Non target screening KWR						Tracering	
Component	Kreti	M	Bruto formule	2021 gem. gehalte [µg/l]	gemeld WL	Component	M	Bruto formule	RT	2021 gem. gehalte [µg/l]	gemeld WL	Component	M	Bruto formule	RT	2021 gem. gehalte [µg/l]	gemeld WL		
LCAqua-558*	12,59	268,08811	C12H16N2O3S	1,6	2-feb-21	QTOF_SIT_21_0074	268,08811	C12H16N2O3S	5,97										Aanwezig zuidriool A3010
						QTOF_SIT_21_0132	168,12625	C9H16N2O	4,772	0,7	16-apr-21	ST_ZPS_POS_007	168,1261	C9H16N2O	4,63	6,7			Aanwezig influent A6001 en pr riool Noord A3155
						QTOF_SIT_21_0233	192,05664	C6H12N2O3S	3,692	0,7	8-jun-21								Aanwezig influent A6001 en zuidriool A3010
						QTOF_SIT_21_0138	166,1106	C9H14N2O	6,485	0,5	6-jul-21								Aanwezig influent A6001 en mogelijk pr riool Noord A3155