

**Waterschap Limburg**

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

<b>Datum</b>	24.06.2021	<b>Behandeld door</b>	5.1.2e
<b>Kenmerk</b>	2021-WTW-IAZI0068	<b>E-mailadres</b>	5.1.2e@sitech.nl
<b>Onderwerp</b>	Aanvulling voortgangsrapportage melding voorschrift 29 onbekende stoffen	<b>Telefoonnummer</b>	+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 39 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-IAZI0059, dd. 31-05-2021.

Hopende u voldoende te hebben geïnformeerd,

In afwachting van uw reactie.

Sitech Services,

5.1.2e

## Voortgangsrapportage identificatie 39 onbekende pieken in screeningen.

### 1. Inleiding:

In de periode tussen 2 februari en 8 juni 2021 zijn, verdeeld over 5 melding, totaal 40 onbekende componenten gemeld welke in de verschillende screeningsmethoden 4 keer of meer met een relatieve concentratie > 2,2 µg/l zijn gemeten.

Het betreft:

10 componenten uit de LC-UV screening (LCAqua-xxx componenten) van AQZ.

13 componenten uit de UPLC-QTOF screening polaire stoffen (pos. mode) van AQZ.

17 componenten uit de UPLC-Orbitrap methode zeer polaire stoffen (zowel pos. als neg. mode) van KWR.

Totaal 40 onbekende componenten waarvan vóór de melding is gecontroleerd dat dit geen componenten zijn welke voorkomen op de stoffenlijst bijlage 4 van het besluit.

De component QTOF\_20\_0013 uit de UPLC-QTOF screening polaire stoffen blijkt ook de hoofdcomponent van LCAqua-447 te zijn waardoor het uiteindelijk 39 onbekende pieken zijn waarvoor de identificatie gestart wordt.

In deze rapportage wordt de voortgang van deze 39 onbekende componenten beschreven.

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.

Rapportage				voortgangsrapportage							
voorschrift	onderwerp	Aantal	Datum	6 weken		18 weken		30 weken		42 weken	
				plandatum	Datum opgestuurd	plandatum	Datum opgestuurd	plandatum	Datum opgestuurd	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	8-jun-21		31-aug-21		23-nov-21	
29	2021-WTW-IAZI0047 melding en plan van aanpak identificatie LCAqua-196	1	16-apr-21	28-mai-21		20-aug-21		12-nov-21		4-feb-22	
29	2021-WTW-IAZI0048 Melding identificatie 6 componenten uit UPLC_Qtof screening polaire stoffen	6	20-apr-21	1-jun-21		24-aug-21		16-nov-21		8-feb-22	
29	2021-WTW-IAZI0051Melding identificatie 11 componenten uit UPLC Orbitrap screening zeer polaire stoffen	11	22-apr-21	3-jun-21		26-aug-21		18-nov-21		10-feb-22	
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		10-sep-21		3-dec-21		25-feb-22	

### 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 aanbieding 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 25 mei 2021:**

Op 30 april 2021 heeft AQZ de exacte massa en bruto formule van 5 van de 8 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 onderbouwt 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

LCAqua	KRetl HPLC-UV	Exacte massa [Da]	Bruto formule	Retentietijd NTS	Code NTS
447	10,61	190,08545	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	4,89	QTOF_20_0014
		122,04852	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O		QTOF_20_0013
		69,02133	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO		QTOF_SIT_21_0435
560	11,07	<i>Te weinig info</i>			
558	12,59	268,08811	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	5,97	QTOF_SIT_21_0074
539	13,40	177,07871	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	5,24	QTOF_SIT_21_0575
512	15,45	<i>Te weinig info</i>			
471	19,60	<i>Te weinig info</i>			
436	40,31	250,1542	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	11,44	QTOF_SIT_21_0576
295	42,95	278.18897	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	12,05	QTOF_SIT_21_0006

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 25 mei 2021:**

Er is offerte gevraagd bij Intertek gevraagd bij Intertek en AQZ voor de onbekende componenten uit de LC-UV screening en UPLC-QTOF screening polaire stoffen (22 componenten) en bij KWR voor de UPLC-Orbitrab screening zeer polaire stoffen (17 componenten). De offertes zijn gevraagd voor de analyse van het influent en het afvalwater van 6 hoofdriolen gericht op de aanwezigheid van de per offerte aanvraag benoemde te identificeren componenten. De aanbiedingen worden vóór 17 juni verwacht waarna de analyses gestart kunnen worden om zo snel mogelijk de bron van de onbekende componenten te weten.

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

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

**Status 25 mei 2021: de analyse van het influent en hoofdriool monsters start eind juni 2021 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.**

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 modelering 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.

Bijlage A : Overzicht van de 39 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 (µg/l)	gemeld w/L	Component	M	Bruto formule	RT	2021 gem. gehalte (µg/l)	gemeld w/L	Component	M	Bruto formule	RT	2021 gem. gehalte (µg/l)	gemeld w/L
LCAqua-447*	10,61	190,08545 122,04852 69,02133	C9H10N4O C6H6N2O C3H3NO	3,2	2-feb-21	QTOF_20_0014 QTOF_20_0013 QTOF_SIT_21_0435	190,0855 122,0486 69,02133	C9H10N4O C6H6N2O C3H3NO	4,89 4,89 4,89	1,5 9,4 0,1	16-apr-21	ST_ZPS_POS_004	122,0479	C6H6N2O	3,41	7,9	
LCAqua-560*	11,07	te weinig info		1,5	2-feb-21	LCAqua-560*	te weinig info										
LCAqua-558*	12,59	268,08811	C12H16N2O3	1,6	2-feb-21	QTOF_SIT_21_0074	268,08811	C12H16N2O3	5,97	0,3							
LCAqua-533*	13,40	177,07871	C10H11NO2	2,5	2-feb-21	QTOF_SIT_21_0575	177,07871	C10H11NO2	5,24	2,3							
LCAqua-512*	15,45	te weinig info			2-feb-21	LCAqua-512*	te weinig info										
LCAqua-471*	19,60	te weinig info			2-feb-21	LCAqua-471*	te weinig info										
LCAqua-436*	40,31	250,1542	C15H22O3	1,6	2-feb-21	QTOF_SIT_21_0576	250,1562	C15H22O3	11,44	0,04							
LCAqua-295*	42,95	278,18897	C17H26O3	3,4	2-feb-21	QTOF_SIT_21_0006	278,1884	C17H26O3	12,05	0,2							
LCAqua-196*	18,5				16-apr-21	LCAqua-196*	nog geen info										
LCAqua-510*	29,4				8-jun-21	LCAqua-510*	nog geen info										
						QTOF_SIT_21_0175	187,0664	C8H13NO2S	3,27	5,1	16-apr-21						
						QTOF_20_0010	166,0632	C9H10O3	4,49	4,2	16-apr-21						
						QTOF_SIT_21_0132	168,1263	C9H16N2O	4,77	11,9	16-apr-21	ST_ZPS_POS_007	168,126	C9H16N2O	4,63	5,5	
						QTOF_SIT_21_0037	218,1169	C11H14N4O	5,54	5,4	16-apr-21						
						QTOF_SIT_21_0194	150,0795	C8H10N2O	5,54	3,0	16-apr-21						
						QTOF_SIT_21_0243	135,0431	C6H5N3O	4,41	1,9	7-mei-21						
						QTOF_SIT_21_0103	236,127	C10H20O6	5,04	1,9	7-mei-21						
						QTOF_SIT_21_0178	140,1073	C8H13NO	6,48	1,8	7-mei-21						
						QTOF_SIT_21_0128	183,1372	C9H17N3O	2,81	1,6	8-jun-21						
						QTOF_SIT_21_0164	185,1165	C8H15N3O2	2,88	2,0	8-jun-21						
						QTOF_SIT_21_0233	182,0566	C6H12N2O3S	3,69	2,1	8-jun-21						
						QTOF_SIT_21_0157	132,058	C9H8O	5,25	1,3	8-jun-21						
												ST_ZPS_POS_006	220,132	C11H16N4O	5,10	3,8	22-apr-21
												ST_ZPS_POS_008	206,142	C12H18N2O	2,90	5,3	22-apr-21
												ST_ZPS_POS_003	186,116	C12H14N2	5,68	4,0	22-apr-21
												ST_ZPS_POS_012	236,127	C11H16N4O2	3,50	2,9	22-apr-21
												ST_ZPS_NEG_005	210,02	C6H10O6S	2,84	14,5	22-apr-21
												ST_ZPS_NEG_008	257,987	nmb	5,16	11,6	22-apr-21
												ST_ZPS_NEG_009	212,08	C9H12N2O4	4,86	8,3	22-apr-21
												ST_ZPS_NEG_010	212,08	C9H12N2O4	4,11	6,8	22-apr-21
												ST_ZPS_NEG_011	260,002	nmb	4,86	8,6	22-apr-21
												ST_ZPS_NEG_014	220,04	C8H12O5S	6,92	3,7	22-apr-21
												ST_ZPS_NEG_020	212,08	C9H12N2O4	5,64	6,8	22-apr-21
												ST_ZPS_POS_023	201,99	nmb	3,68	3,6	7-mei-21
												ST_ZPS_POS_055	194,951	nmb	10,13	3,4	7-mei-21
												ST_ZPS_NEG_004	230,0902	C9H14N2O5	3,95	6,3	7-mei-21
												ST_ZPS_NEG_007	231,9226	nmb	2,80	8,6	7-mei-21
												ST_ZPS_NEG_012	230,0902	C9H14N2O5	3,50	3,3	7-mei-21
												ST_ZPS_NEG_042	260,0018	nmb	4,39	6,8	7-mei-21