

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

Datum	22-04-2021	Behandeld door	5.1.2e
Kenmerk	2021-WTW-IAZI0051	E-mailadres	5.1.2e @sitech.nl
Onderwerp	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 melden we met deze brief dat 11 componenten bij de UPLC-Orbitrap screening op polaire stoffen, uitgevoerd door KWR, meer dan 4 maal een relatieve concentratie > 2,2 µg/l is vastgesteld.

Bijgevoegd de melding met plan van aanpak.

Hopende u voldoende te hebben geïnformeerd,

In afwachting van uw reactie.

Sitech Services

5.1.2e

5.1.2e

Melding 11 onbekende pieken in UPLC-Orbitrap screening polaire stoffen KWR.

1. Inleiding:

In de 4-wekelijkse UPLC-Orbitrap screening op zeer polaire stoffen van het effluent IAZI uitgevoerd door KWR worden onbekende pieken gevonden welke een ST_ZPS_POS_xxxx (screening in positieve mode) of ST_ZPS_NEG_xxxx (screening in negatieve mode) code krijgen en waarvan de retentietijd (TR), de exacte massa (inclusief fragmentatie) in een bibliotheek worden vast gelegd. Op basis van de resultaten van de weken 53 (2020) en 4, 8 en 12 van 2021 zijn 17 onbekende componenten vastgesteld met een relatieve concentratie vier maal of meer > 2,2 µg/l.

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. Is de combinatie van exacte massa en bruto formule terug te voeren naar een van componenten uit de stoffenlijst of al in andere screeningsmethode gevonden en gemeld.
Resultaat: 4 component staan al in de stoffenlijst, te weten: LCAqua-440, Melamine, Sulfaminezuur en Zwavelzuur
2 componenten zijn gelijk aan 2 componenten welke uit de UPLC-Qtof screening (zie bijlage) Het betreft daardoor een melding van 11 onbekende componenten.
2. Is een van de componenten mogelijk één van de 9 LCAqua componenten waarvoor de identificatie al gestart is; dit is noodzakelijk door de grote overlap tussen beide methodes.

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

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.
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 stoffeïenschappen.
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 stoffeïenschappen 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 stoffeïenschappen 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 tabel 1 zijn de gegevens van de 6 onbekende pieken weergegeven waarvan minimaal 4 keer een relatieve concentratie > 2,2 µg/l is gemeten met de UPLC-Qtof screeningsmethode voor polaire stoffen van AQZ.

Tabel 1 : samenvatting polaire componenten voor identificatie

Naam	RT	n	n > 2,2	Identificatie niveau	Bruto formule	gem. [µg/l]	max [µg/l]	min [µg/l]
ST_ZPS_POS_006	5,10	4	4	4	C11H16N4O	3,8	5,8	2,8
ST_ZPS_POS_008	2,90	4	4	4	C12H18N2O	5,3	6,4	4,5
ST_ZPS_POS_009	5,68	4	4	4	C12H14N2	4,0	5,7	2,9
ST_ZPS_POS_012	3,50	4	4	4	C11H16N4O2	2,9	3,8	2,2
ST_ZPS_NEG_005	2,84	4	4	4	C6H10O6S	14,5	19,9	10,2
ST_ZPS_NEG_008	5,16	4	4	5		11,6	17,1	8,4
ST_ZPS_NEG_009	4,86	4	4	4	C9H12N2O4	8,3	11,6	6,0
ST_ZPS_NEG_010	4,11	4	4	4	C9H12N2O4	6,9	10,6	4,2
ST_ZPS_NEG_011	4,86	4	4	5		8,6	14,0	5,0
ST_ZPS_NEG_014	6,92	4	4	4	C8H12O5S	3,7	4,3	3,0
ST_ZPS_NEG_020	5,64	4	4	4	C9H12N2O4	6,8	10,0	2,3

Het complete overzicht van de analyse resultaten van de zeer polaire componenten is gegeven in bijlage A.

6. Bijlagen

- A. Overzicht analyse resultaten UPLC-Orbitrap componenten van week 53 2020 en week 4, 8 en 12 van 2021.

Bijlage A : Overzicht analyse resultaten UPLC-Orbitrap componenten van week 53 2020 en week 4, 8 en 12 van 2021

Identificatiecode	Stofnaam	ID Ivl	Formule	Molecuulmassa (Da)	RT (min)	rel. RT (min)	Opmerkingen	2020-53	2021-04	2021-08	2021-12	totaal aantal n	aantal >2,2 µg/L n
								Conc. (ISTD eq.) (µg/L)	Conc. (ISTD eq.) (µg/L)	Conc. (ISTD eq.) (µg/L)	Conc. (ISTD eq.) (µg/L)		
ST_ZPS_POS_002	Melamine	1	C3H6N6	126,0653	6,27	0,718	in stoffenlijst	34,0	23,8	10,9	53,8	4	4
ST_ZPS_POS_003		4	C12H16N2O	204,1261	4,55	0,521	in stoffenlijst als LCAqua-440 wordt ook door AQZ gemeten	13,2	13,1	11,2	16,7	4	4
ST_ZPS_POS_004		4	C6H6N2O	122,0479	3,41	0,390	Gemeld als QTOF_20_0013 in UPLC-Qtof AQZ	10,3	5,8	7,2	8,4	4	4
ST_ZPS_POS_006		4	C11H16N4O	220,1323	5,10	0,584		5,8	3,0	3,5	2,8	4	4
ST_ZPS_POS_007		4	C9H16N2O	168,1261	4,63	0,530	Gemeld als QTOF_SIT_21_0132 in UPLC-Qtof AQZ	4,7	10,9	3,9	2,6	4	4
ST_ZPS_POS_008		4	C12H18N2O	206,1418	2,90	0,332		5,4	4,9	4,5	6,4	4	4
ST_ZPS_POS_009		4	C12H14N2	186,1156	5,68	0,651		4,3	2,9	3,2	5,7	4	4
ST_ZPS_POS_012		4	C11H16N4O2	236,1272	3,50	0,401		3,2	3,8	2,5	2,2	4	4

Identificatiecode	Stofnaam	ID Ivl	Formule	Molecuulmassa (Da)	RT (min)	rel. RT (min)	Opmerkingen	2020-53	2021-04	2021-08	2021-12	totaal aantal n	aantal >2,2 µg/L n
								Conc. (ISTD eq.) (µg/L)	Conc. (ISTD eq.) (µg/L)	Conc. (ISTD eq.) (µg/L)	Conc. (ISTD eq.) (µg/L)		
ST_ZPS_NEG_001		4	H2O4S	97,9673	9,52	1,312	(H2SO4?) in stoffenlijst	411,4	785,0	866,6	835,3	4	4
ST_ZPS_NEG_002	Sulfaminezuur	1	H3NO3S	96,9834	2,71	0,374	in Stoffenlijst	202,9	151,9	130,1	170,6	4	4
ST_ZPS_NEG_005		4	C6H10O6S	210,0197	2,84	0,390		10,2	16,6	11,3	19,9	4	4
ST_ZPS_NEG_008		5		257,9868	5,16	0,711	geen bruto formule	8,4	10,3	10,5	17,1	4	4
ST_ZPS_NEG_009		4	C9H12N2O4	212,0797	4,86	0,670	zelfde massa als ST_ZPS_NEG_010	6,9	8,8	6,0	11,6	4	4
ST_ZPS_NEG_010		4	C9H12N2O4	212,0797	4,11	0,566	zelfde massa als ST_ZPS_NEG_009	6,2	6,8	4,2	10,6	4	4
ST_ZPS_NEG_011		5		260,0023	4,86	0,669	geen bruto formule	5,4	10,0	5,0	14,0	4	4
ST_ZPS_NEG_014		4	C8H12O5S	220,0404	6,92	0,953		4,2	4,3	3,3	3,0	4	4
ST_ZPS_NEG_020		4	C9H12N2O4	212,0796	5,64	0,776		2,3	10,0	6,8	8,1	4	4