

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

Datum	03 maart 2022	Behandeld door	5.1.2e
Kenmerk	2022-WTW-IAZI0018	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 28 componenten bij de screening op polaire stoffen van AQZ (6 stuks) en zeer polaire stoffen KWR (22 stuks), meer dan 4 maal een relatieve concentratie > 2,2 µg/l is vastgesteld.

Daarnaast is, als gevolg van een onjuistheid in de rapportage van AQZ, één onbekende gemeld welke weer gaat vervallen (zie uitleg in hfdst 1 Inleiding)

Bijgevoegd de melding met plan van aanpak.

Hopende u voldoende te hebben geïnformeerd,

In afwachting van uw reactie.

Sitech Services
5.1.2e

Melding 28 onbekende pieken in screening polair AQZ (6 stuks) en zeer polair KWR (22 stuks).

1. Inleiding:

Bij de uitvoering van de screeningen polaire en zeer polaire stoffen bij AQZ en KWR zijn nog 24 nieuwe onbekende pieken gerapporteerd waarvan nu vier maal of meer een relatieve concentratie $> 2,2 \mu\text{g/l}$ is gemeten. Ten aanzien van de melding van 16 november 2021 met kenmerk "2021_WTW_IAZI0121 Melding 4 onbekende pieken in screening polaire stoffen LC-UV (1 stuks), UPLC-Qtof AQZ (2 stuks) en UPLC-Orbitrap KWR (1 stuks)" moeten we nu melden dat abusievelijk de component QTOF_SIT_21_0260 gemeld is. Deze melding was het gevolg van een verkeerde rapportage van AQZ. De betreffende component was gelijk aan QTOF_SIT_21_0243 welke al eerder gemeld was al op 21 mei 2021 gemeld volgens voorschrift 29 lid 3; zie onderstaand bericht van AQZ.

"QTOF_SIT_21_260 is een code die bij negatieve ionisatie hoort. Met de nieuwe codes is dat onderscheid strakker geworden. Maar ik zag ook dat QTOF_SIT_21_243 vrijwel dezelfde massa en retentietijd heeft, dus in de rapportage van oktober/november zijn deze twee nummers verwisseld. Dit heb ik gewijzigd. Alles in positieve ionisatie is nu QTOF_SIT_21_243."

Het totaal aantal gemelde stoffen was tot nu 86, wat nu dus 85 wordt, daarbij opgeteld komen de 28 onbekenden van deze melding, waarmee het totaal op 113 komt.

Toelichting nieuwe codes

AQZ heeft de codes van onbekende pieken in de UPLC-Qtof screening van polaire stoffen gewijzigd. De wijziging was noodzakelijk omdat in eerste instantie was gekozen door een doornummering bij elke nieuwe onbekende piek onafhankelijk of dit in de screening in de positieve of negatieve mode was. Dit is uiteindelijk te onoverzichtelijk gebleken, wat geleid heeft tot codes met de toevoeging POS of NEG in de code. In bijlage B zijn de 'oude' en 'nieuwe' codes naast elkaar gegeven.

Vanaf deze rapportage zullen alleen nog de nieuwe codes gebruikt worden in de verschillende communicaties van voorschriften 27 en 29.

2. Identificatie

Uit de gerapporteerde analyse resultaten van uitgevoerde screening volgen onbekende pieken. Uit de rapportage blijkt niet of dit eventueel een bekende 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.
Toets is uitgevoerd en de 24 nieuwe pieken zijn op basis van de bruto formule niet aanwezig in de stoffenlijst.
2. Is een van de componenten mogelijk één van de componenten waarvoor de identificatie al gestart is; dit is noodzakelijk door de overlap tussen de screeningsmethoden.
Het is niet uit te sluiten dat een van de te melden componenten overeen komt met een van de LCAqua componenten waarvan de exacte massa en bruto formule nog niet bekend is; vooralsnog worden ze als nieuwe onbekende component gemeld.

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

Voor de uitvoering van de analyse van de hoofdriolen worden enkele week mengmonsters van het influent en de 7 hoofdriolen gemaakt en aangeboden bij zowel AQZ als KWR voor de screening met de NTS methode om aan te tonen of de gemelde 109 onbekende componenten in het influent of in een of meerdere hoofdriolen aanwezig is.

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. Indien een onbekende wel in het effluent van de IAZI aangetoond wordt, maar niet in het influent of een van de 7 hoofdriolen, is het waarschijnlijk dat de onbekende een metaboliet is van een andere grotere component in het influent van de IAZI.
4. Op basis van de resultaten van stap 2 is het meestal mogelijk een fabriek als bron te benoemen.
5. 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.
6. Op basis van de inschatting worden afvalwater stromen van de fabriek bemonsterd om de inschatting te onderbouwen.
7. 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 er een standaard commercieel verkrijgbaar is. Indien deze gesynthetiseerd moet worden kan dit oplopen tot één jaar.
8. 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 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 4 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.

Non target screening AQZ						
Component	Nieuwe code	M	Bruto formule	RT	Identificatie niveau	2021 gem. gehalte [µg/l]
QTOF_20_0017	QTOF_POS0016	183,12581	C10H17NO2	5,365	5	0,8
QTOF_SIT_21_0061	QTOF_POS0179	193,14635	C12H19NO	10,57	5	0,8
QTOF_SIT_21_0079	QTOF_POS0198	189,11482	C12H15NO	10,559	5	0,6
QTOF_SIT_21_0333	QTOF_POS0400	229,13121	C11H19NO4	6,786	5	0,8
QTOF_SIT_21_0581	QTOF_POS0644	221,1526	C12H19N3O	3,117	5	0,7
QTOF_SIT_21_0583	QTOF_POS0646	220,13196	C11H16N4O	5,494	5	0,9

Tabel 1 : samenvatting polaire componenten voor identificatie

Non target screening KWR					
Component	M	Bruto formule	RT	Identificatie niveau	2021 gem. gehalte [µg/l]
ST_ZPS_NEG_006	237,9113	n nb	2,72	5	2,9
ST_ZPS_NEG_058	257,9868	n nb	4,95	5	1,2
ST_ZPS_NEG_061	330,0437	n nb	5,52	5	2,7
ST_ZPS_NEG_063	148,978	C3H3NO4S	2,56	4	1,4
ST_ZPS_NEG_070	264,0665	n nb	4,05	5	0,7
ST_ZPS_NEG_071	193,0851	C9H11N3O2	2,70	4	0,9
ST_ZPS_NEG_087	182,9837	n nb	2,71	5	1,0
ST_ZPS_NEG_091	212,0796	C9H12N2O4	5,21	4	1,4
ST_ZPS_NEG_096	219,0616	n nb	6,24	5	1,0
ST_ZPS_NEG_097	178,0046	C4H6N2O4S	2,53	4	1,3
ST_ZPS_NEG_098	204,0454	C8H12O4S	2,51	4	1,4
ST_ZPS_NEG_100	193,041	C6H11NO4S	5,77	4	1,7
ST_ZPS_NEG_108	205,0406	C7H11NO4S	4,44	4	1,2
ST_ZPS_NEG_122	304,0284	n nb	4,37	5	4,0
ST_ZPS_NEG_130	220,8523	n nb	10,25	5	5,2
ST_ZPS_POS_021	183,137	C9H17N3O	10,01	4	1,2
ST_ZPS_POS_024	135,0544	C5H5N5	5,55	5	0,9
ST_ZPS_POS_060	196,121	C10H16N2O2	10,33	4	2,5
ST_ZPS_POS_083	193,0851	C9H11N3O2	2,87	4	0,8
ST_ZPS_POS_086	204,0567	C7H12N2O3S	3,41	4	0,9
ST_ZPS_POS_109	179,0945	C10H13NO2	5,54	4	1,1
ST_ZPS_POS_115	219,0616	n nb	6,23	5	1,2

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

6. Bijlagen

- A. Overzicht analyse resultaten gemelde onbekende pieken.
- B. Overzicht van alle gemelde onbekenden met de oude en de nieuwe codes van AQZ
- C. Vertaal tabel AQZ codes Screening polaire screening (aparte bijlage bij deze melding)

