

Drugs en kalmeringsmiddelen in het oppervlaktewater

In het oppervlaktewater van de Rijn en de Maas zijn lage concentraties aangetoond van twaalf in de Opiumwet opgenomen stoffen. Het gaat om amfetaminen, slaap- en kalmeringsmiddelen (barbituraten en benzodiazepinen), opiaten en cocaïne. Deze stoffen zijn waarschijnlijk al in het watersysteem aanwezig sinds mensen ze gebruiken, maar kunnen nu worden opgespoord dankzij geavanceerde meettechnieken die sinds kort beschikbaar zijn. Tijdens de drinkwaterzuivering worden de meeste stoffen verwijderd of sterk in concentratie verlaagd. In het drinkwater worden uiteindelijk nog drie stoffen aangetroffen, allen barbituraten. De concentraties zijn zeer laag; maximaal 12 nanogram per liter. De gezondheidkundige risiconormen voor drinkwater worden dan ook niet overschreden. Het is raadzaam de aanwezigheid van deze stoffen in het watersysteem te blijven volgen. Daarnaast wordt aanbevolen de mogelijke effecten op het ecosysteem te onderzoeken.

In opdracht van de VROM-Inspectie van het ministerie van Infrastructuur & Milieu is onderzoek uitgevoerd naar de aanwezigheid van drugs, kalmeringsmiddelen en hun metabolieten in Nederlands water¹⁾. Het onderzoek is uitgevoerd door het Rijks Instituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), in samenwerking met KWR Watercycle Research Institute (KWR) en het Research Institute for Pesticides and Water (IUPA) van de Spaanse universiteit Jaume I (UJI). Behalve oppervlakte- en drinkwater is ook stedelijk afvalwater onderzocht. Aanleiding voor dit onderzoek vormde de detectie van drugs in oppervlaktewater en afvalwater in de Verenigde Staten en enkele Europese landen^{2),3),4),5),6)}.

Bij dit eerste verkennende onderzoek in Nederland stonden de volgende vragen centraal:

- Zijn drugs en kalmeringsmiddelen aanwezig in het oppervlaktewater (met name Rijn en Maas) en bij innamepunten voor drinkwater?
- Zijn deze stoffen aanwezig in het ruw water en het drinkwater dat hieruit wordt geproduceerd?
- Indien deze stoffen worden aangetroffen, wat zijn de risico's voor de volksgezondheid?
- Zijn deze stoffen aanwezig in het stedelijk afvalwater van rioolwaterzuiveringsinstallaties die hun afvalwater lozen op de Rijn en Maas?

Onderzochte middelen

In totaal zijn 37 soorten zogeheten *drugs of abuse* (DOA) en hun afbraakproducten geanalyseerd. Ze behoren onder andere tot de amfetaminen, barbituraten, benzodiazepinen, cannabinoïden, cocaïne en opiaten. De term *drugs of abuse* verwijst naar zowel illegale drugs (bijvoorbeeld cocaïne) als het misbruik van geneesmiddelen, zoals slaap- en kalmeringsmiddelen. Deze middelen zijn opgenomen in de Nederlandse Opiumwet (lijst I, voornamelijk harddrugs of lijst II, vooral legale, maar verslavende middelen). Het was mogelijk zo'n groot aantal stoffen te analyseren dankzij de samenwerking tussen laboratoria van het

RIVM, KWR en de Spaanse universiteit UJI. Enkele rwzi-monsters zijn ook geanalyseerd door de universiteit van Antwerpen.

De meetlocaties (zie afbeelding 1) kunnen onderverdeeld worden naar de drie soorten water die zijn bemonsterd:

- oppervlaktewater
Bij alle negen innamepunten voor drinkwaterproductie in Nederland zijn monsters genomen. Hiervan liggen er acht in het stroomgebied van Rijn en Maas en één in het stroomgebied van de Eems. Daarnaast zijn monsters genomen bij vijf

Afb. 1: Overzicht van de meetlocaties.



locaties langs de Rijn en Maas die ook onderdeel zijn van het Landelijk Meetnet Water van Rijkswaterstaat;

- ruw en rein water
Bij tien productielocaties waar drinkwater wordt bereid uit oppervlaktewater en bij zeven productielocaties waar drinkwater wordt bereid uit oevergrondwater, zijn monsters genomen van zowel ruw als rein water;
- stedelijk afvalwater
Bij acht rwzi's die stedelijk afvalwater behandelen, zijn monsters genomen van zowel het influent als het effluent.

De in totaal 65 meetlocaties zijn eenmalig bemonsterd in oktober 2009. Bij de acht rwzi's zijn op een weekenddag 24-uurs debietsproportionale monsters genomen van het influent en effluent.

Resultaten

In het oppervlaktewater van Rijn en Maas zijn twaalf stoffen aangetroffen tot een maximale concentratie van 68 ng/liter:

- de amfetamines metamfetamine en MDMA (ecstasy)
- cocaïne en zijn belangrijkste metabooliet benzoylecgonine
- de opiaten codeïne, morfine en methadon
- de barbituraten pentobarbital, fenobarbital en barbital
- de benzodiazepinen oxazepam en temazepam.

Fenobarbital, oxazepam, temazepam en benzoylecgonine zijn de meest voorkomende stoffen, namelijk in meer dan 70 procent van de in totaal 14 oppervlaktewatermeetpunten.

In ruw water zijn zes stoffen aangetroffen tot een maximale concentratie van 27 ng/liter:

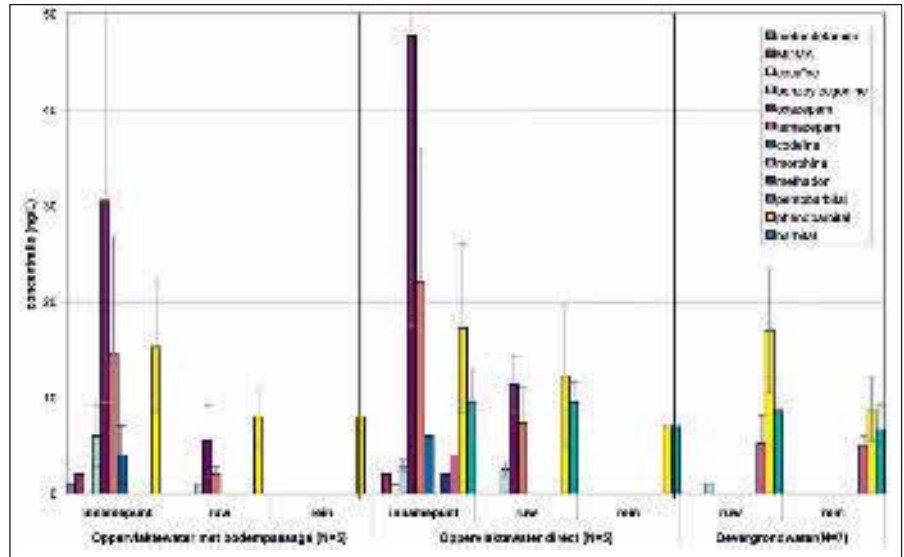
- pentobarbital, fenobarbital en barbital
- oxazepam en temazepam
- benzoylecgonine.

In rein water zijn drie stoffen aangetroffen tot een maximale concentratie van 12 ng/liter. Dit betreft de barbituraten pentobarbital, fenobarbital en barbital. In zes (35 procent) van de in totaal 17 reinwatermonsters zijn barbituraten aangetroffen in concentraties hoger dan de rapportagegrens.

Drinkwaterzuivering

Afbeelding 2 laat zien dat de amfetaminen, cocaïne en opiaten die zijn aangetroffen bij de innamepunten voor drinkwaterproductie, niet zijn aangetroffen in het ruw water. Vermoedelijk worden deze stoffen verwijderd gedurende het verblijf in de oppervlaktewaterbekkens, de voorzuivering of bodempassage die plaats hebben gevonden voor het ruwwaterbemonsteringspunt.

Oxazepam, temazepam, benzoylecgonine en fenobarbital zijn wel aangetroffen in het ruw water, maar in lagere concentraties dan bij de innamepunten. Oxazepam en temazepam zijn niet aangetroffen in oevergrondwater dat geproduceerd is uit ruw water: waarschijnlijk worden deze stoffen verwijderd gedurende de oeverfiltratie. Dit is niet het geval voor de barbituraten, die slechts gedeeltelijk worden verwijderd gedurende de drinkwaterzuivering. Aangezien in dit onderzoek geen rekening



Afb. 2: Gemiddelde concentraties van de aangetroffen stoffen per drinkwaterproductietype.

is gehouden met verblijftijd in de zuivering, zijn hieruit geen harde conclusies te trekken.

Oorsprong aangetroffen stoffen

Pentobarbital en barbital zijn vaker aangetroffen in ruw en rein water dat wordt geproduceerd uit oevergrondwater dan in ruw en rein water dat wordt geproduceerd uit oppervlaktewater. De aanwezigheid van barbital is mogelijk gerelateerd aan het grotere aandeel relatief ouder grondwater in oevergrondwater. Dit kan de reden zijn waarom barbital, een middel dat inmiddels niet meer wordt gebruikt, nog steeds wordt aangetroffen. Barbital is een kalmeringsmiddel dat in het begin van de 20e eeuw in Nederland op de markt kwam, maar al enkele decennia niet meer wordt voorgeschreven. Vanaf de jaren '60 is het middel vervangen door met name benzodiazepines, zoals oxazepam en temazepam. Hoewel de bron van het aangetroffen barbital nog onbekend is, toont eerder onderzoek aan dat vuilstorten een mogelijke bron zouden kunnen zijn voor het lekken van barbituraten naar grondwater⁽⁷⁾. Barbituraten, zoals pentobarbital, worden tevens in de veterinaire praktijk gebruikt, met name voor euthanasie.

Voor fenobarbital is het gebruik als voorgeschreven geneesmiddel waarschijnlijk een belangrijke bron, naast mogelijk illegaal gebruik van dit middel, dat onder de Opiumwet is geregistreerd als een lijst II-stof. Dit geldt ook voor oxazepam en temazepam, die behoren tot de top 10 van meest voorgeschreven geneesmiddelen in Nederland. Een substantieel deel van de onderzochte stoffen in de Maas en Rijn komt uit het buitenland. Bij Lobith is de vracht van oxazepam het hoogst en vergelijkbaar met vrachten van andere veel gebruikte geneesmiddelen, zoals antibiotica. Vervolgens draagt ook het afvalwater van Nederlandse rioolwaterzuiveringsinstallaties bij aan de totale vracht stroomafwaarts.

Stedelijk afvalwater

In de rwzi-influenten zijn 18 en in de rwzi-effluenten 25 stoffen aangetroffen en

gekwantificeerd. Dat sommige stoffen niet zijn aangetroffen in het influent maar wel in het effluent, kan te maken hebben met deconjugatie van conjugaten tijdens het zuiveringsproces. Ook kan voor sommige stoffen de hogere rapportagegrens van de influentmonsters een rol spelen. Met uitzondering van de cannabinoïden zijn alle onderzochte stofgroepen aangetroffen; amfetaminen, barbituraten, benzodiazepinen, cocaïne en opiaten.

Over het algemeen waren de concentraties in het effluent lager dan in het influent, wat wijst op degradatie of sorptie van deze stoffen gedurende de waterbehandeling in de zuivering. Dit is in overeenstemming met resultaten van enkele buitenlandse studies. Aangezien in dit onderzoek geen rekening is gehouden met verblijftijd in de zuivering, zijn hieruit echter geen conclusies te trekken. De gevonden concentraties in Nederlands afvalwater zijn van dezelfde orde van grootte als in enkele andere West-Europese landen, waaronder Spanje, Verenigd Koninkrijk, Italië en België^(4,5,8).

Vergelijking met gezondheidkundige risiconormen voor drinkwater

De concentraties van de aangetroffen stoffen in drinkwater liggen ver beneden de signaleringswaarde van 1 µg per liter, die is vastgesteld in het Drinkwaterbesluit voor organische verontreinigingen van antropogene oorsprong. Voor de hier onderzochte individuele stoffen zijn geen wettelijke drinkwaternormen beschikbaar. Daarom zijn op basis van de beschikbare toxicologische gegevens, gezondheidkundige 'voorlopige' risiconormen voor drinkwater afgeleid. Voor stoffen die tot dezelfde chemische groep behoren en waarvan het werkingsmechanisme vergelijkbaar is, is een risiconorm afgeleid voor de groep (som parameter). Dit geldt voor de barbituraten en benzodiazepinen. De in het drinkwater aangetroffen concentraties barbituraten in drinkwater liggen een factor 1800 beneden de risiconorm. Er zijn dan ook geen directe risico's voor de volksgezondheid te verwachten.

Voor benzoyllecgonine, oxazepam, temazepam, pentobarbital, fenobarbital en barbital, die zijn aangetroffen in ruw water, ligt de risiconorm een factor 300 tot 7.000 hoger dan de aangetroffen concentraties. In de Rijn en Maas ligt de risiconorm voor alle stoffen meer dan 1000 keer hoger dan de gemeten concentraties, met uitzondering van oxazepam en temazepam. Voor de som van deze twee stoffen ligt de risiconorm een factor 80 hoger.

Berekening cocaïneconsumptie

Met behulp van de gemeten concentraties benzoyllecgonine was het mogelijk om de cocaïneconsumptie in een aantal steden te schatten en met elkaar te vergelijken. Dit is een alternatieve en mogelijk betrouwbaardere manier om drugsgebruik in beeld te brengen dan aan de hand van vragenlijsten. De cocaïneconsumptie wordt volgens de methode van Zuccato *et al.*²⁾ berekend per inwonerequivalent van de rwzi, waarbij wordt uitgegaan van het daadwerkelijke inwonerequivalent van die dag. Afbeelding 3 laat zien dat de totale cocaïneconsumptie (grijze kolommen) over het algemeen afneemt naarmate de rwzi kleiner is: het hoogst in Amsterdam-West en het laagst in Culemborg. Om voor de rwzi-grootte te corrigeren is ook de cocaïneconsumptie per 1000 inwoners berekend. Deze is duidelijk het hoogst in Amsterdam en het laagst in Apeldoorn en Culemborg. Eindhoven, Utrecht, Maastricht (Limmel en Bosscherveld) en 's-Hertogenbosch zitten hier tussenin. Deze berekening is slechts gebaseerd op één meting, maar binnenkort verschijnen resultaten van een uitgebreidere weektrendbemonstering⁹⁾.

Aanbevelingen

Aangezien nog niets bekend is over mogelijke ecotoxicologische effecten van de aangetroffen stoffen, wordt aanbevolen deze te onderzoeken. Dit geldt met name voor de



benzodiazepinen nabij locaties waar rwzi-effluent in het oppervlaktewater wordt geloosd.

Hoewel de gezondheidskundige risiconormen voor drinkwater niet worden overschreden, is het zaak alert te blijven. De ontwikkeling van nieuwe analytische technieken om mogelijke nieuwe verontreinigingen (bijvoorbeeld medicijnen en producten voor persoonlijke verzorging) te detecteren, is belangrijk, evenals onderzoek naar de mogelijke effecten van de gecombineerde aanwezigheid van de aangetroffen stoffen in lage concentraties.

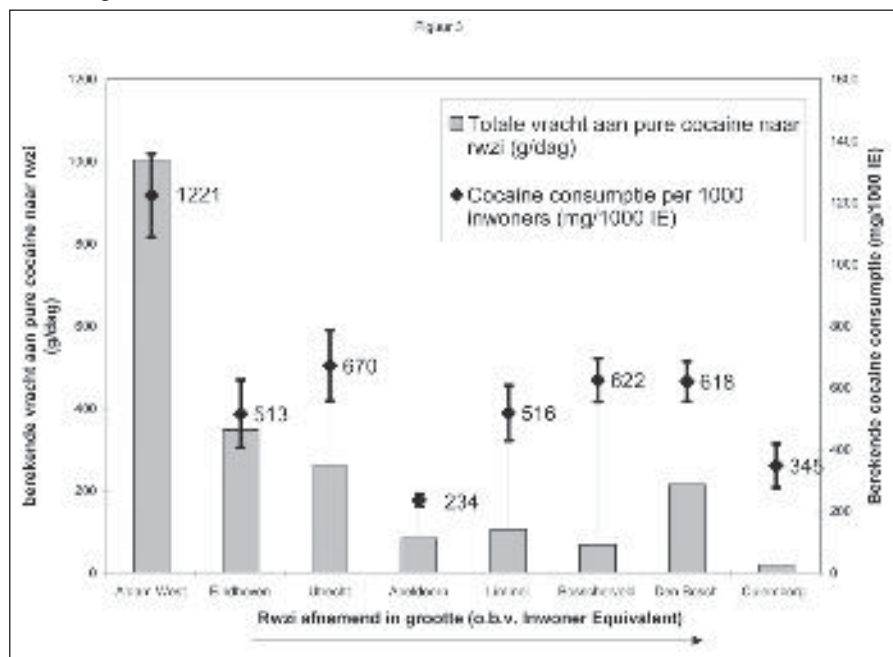
NOTEN

- 1) Van der Aa M., E. Dijkman, L. Bijlsma, E. Emke, B. van de Ven, A. van Nuijs en P. de Voogt (2011). Drugs of abuse and tranquilizers in Dutch surface waters, drinking water and wastewater - Results of screening monitoring 2009. RIVM. Rapport 703719064.
- 2) Jones-Lepp T., D. Alvarez, J. Petty en J. Huckins (2004). Polar organic chemical integrative sampling (POCIS) and LC-ES/ITMS for assessing selected prescription

and illicit drugs in treated sewage effluents. Arch. Environ. Cont. Toxicol. 47, pag. 427-439.

- 3) Zuccato E., C. Chiabrando, S. Castiglioni, D. Calamari, R. Bagnati en S. Schiarea (2005). Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor community drug abuses. Environ. Health 4, pag. 14.
- 4) Postigo C., M. Lopez de Alda en D. Barceló (2008). Fully automated determination in the low nanogram per litre level of different classes of illicit drugs in sewage water by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. Anal. Chem. 80, pag. 3123-3134.
- 5) Bijlsma L., J. Sancho, E. Pitarch, M. Ibáñez en F. Hernández (2009). Simultaneous ultra-high-pressure liquid chromatography-tandem ms determination of amphetamine and amphetamine-like stimulants, cocaine and its metabolites, and a cannabis metabolite in surface water and urban wastewater. J. Chromatogr. A, 1216, pag. 3078-3089.
- 6) Castiglioni S., E. Zuccato, C. Chiabrando, R. Fanelli en R. Bagnati (2008). Mass spectrometric analysis of illicit drugs in wastewater and surface water. Mass Spectrometry Reviews 27, pag. 378-394.
- 7) Holm J., K. Rügge, P. Bjerg en T. Christensen (1995). Occurrence and distribution of pharmaceutical organic-compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). Environ. Sci. Technol. 29, pag. 1415-1420.
- 8) Van Nuijs A., B. Pecceu, L. Theunis, N. Dubois, C. Charlier, P. Jorens, L. Bervoets, R. Blust, H. Neels en A. Covaci (2009). Cocaine and metabolites in waste and surface water across Belgium. Environ. Pollut. 157, pag. 123-129.
- 9) Bijlsma L., E. Emke, F. Hernández en P. de Voogt (2011). Monitoring of drugs of abuse and relevant metabolites in Dutch urban wastewater by LC-LTQ FT Orbitrap MS. Environ. Int. (ter beoordeling).

Afb. 3: Geschatte totale cocaïneconsumptie en de cocaïneconsumptie per 1000 inwoners bij acht rwzi's op een weekenddag tussen 4 oktober en 11 november 2009.



Monique van der Aa, Ellen Dijkman, Bianca van de Ven en Ans van der Steegh (Rijkinstituut voor Volksgezondheid en Milieu)
Erik Emke, Rick Helmus en Pim de Voogt (KWR Watercycle Research Institute)
Robert Bijlsma en Félix Hernández (Universiteit Jaume I)