



Bedrijfstakonderzoek
BTO 2024.056 | Augustus 2024

Impact illegale bodemverontreiniging op ondergrond en grondwater

Rapport

Impact illegale bodemverontreiniging op ondergrond en grondwater

BTO 2024.056 | Augustus 2024

Dit onderzoek is onderdeel van het collectieve Bedrijfstakonderzoek van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

Opdrachtnummer

402045-298

Projectmanager

Patrick Bäuerlein

Opdrachtgever

BTO - Thematisch onderzoek - Chemische veiligheid

Auteur(s)

Thomas ter Laak, Ruud Steenbeek, Erik Emke

Kwaliteitsborger(s)

Pim de Voogt

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar.

Keywords

Drugsproductie afval, grondwater verontreiniging, bodem verontreiniging, oppervlaktewater verontreiniging, emissieroutes

Jaar van publicatie
2024

Meer informatie
dr. Thomas ter Laak
T +31 (0)30 60 69 657
E Thomas.ter.Laak@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

KWR

Augustus 2024 ©

Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.

Managementsamenvatting

Meer inzicht in en handvatten voor aanpak van impact illegale bodemverontreinigingen op ondergrond en grondwater

Auteur(s) Thomas ter Laak, Ruud Steenbeek en Erik Emke.

De illegale productie van synthetische drugs levert grote hoeveelheden chemisch afval op die op allerlei manieren in het milieu worden gedumpt of geloosd. Illegale dumpingen en lozingen van chemisch afval kunnen (bronnen van) drinkwater bedreigen. Op dit moment vormt het informeren van drinkwaterbedrijven nog niet expliciet onderdeel van de acties bij het aantreffen van drugs(productie)afval. Sanering van ontdekte verontreinigde locaties kan lang duren, waardoor de verontreiniging zich verder in het milieu kan verspreiden. Resten van afval van drugsproductie zijn in het veld (bodem, sediment en oppervlaktewater) aangetroffen, maar in de hier bestudeerde casus (nog) niet in grondwater aangetroffen. Voor drinkwaterbedrijven blijven illegale dumpingen of lozingen van chemisch/drugs afval een 'wicked problem' waarop ze niet of nauwelijks kunnen anticiperen. Hun belangrijkste handelingsperspectief is goed samenwerken met betrokken instanties, zich goed voorbereiden op incidenten en de monitoring zo ontwerpen dat signalen tijdig worden opgepikt, zo blijkt uit onderzoek van literatuur, huidige maatregelen, een workshop, en veld- en laboratoriumonderzoek.



Belang: illegale chemische lozingen bedreigen waterkwaliteit

Illegale dumpingen of lozingen van chemisch afval kunnen een bedreiging vormen voor (bronnen van) drinkwater. Nederland staat bekend als een grote producent van synthetische drugs. Vrijwel dagelijks worden in ons land resten van de productie van drugs in het milieu aangetroffen. Er is nauwelijks zicht op de samenstelling en omvang van dit afval, hoe het wordt geloosd of gedumpt en op welke locaties – allemaal informatie die bijzonder relevant is omdat chemisch afval het watermilieu en de (bronnen van) drinkwater kan verontreinigen. Het is belangrijk meer zicht te krijgen op illegale chemische lozingen om de waterkwaliteit te beschermen.

Aanpak: literatuuronderzoek, workshop, veldonderzoek en laboratoriumonderzoek

Via literatuuronderzoek is een inschatting gemaakt van de productie van synthetische drugs, de omvang van het met deze productie gemoeid afval, de samenstelling van dit afval en de emissieroutes naar het milieu met specifieke aandacht voor emissies naar bodem en grondwater. Vervolgens is met veldonderzoek in kaart gebracht welke stoffen in het afval van drugsproductie daadwerkelijk voorkomen en hoe en of deze stoffen nabij bekende emissielocaties in het grondwater terecht (kunnen) komen. Daarbij is ook gekeken naar de huidige maatregelen om verontreinigingen op te ruimen en in hoeverre deze saneringsstrategie bodem en grondwater beschermt. De verkregen kennis is gebruikt om voor de drinkwatersector handvatten te ontwikkelen voor (evaluatie van) sanering van zulke bodem-

verontreinigingen samen met betrokken partijen en voor eventuele monitoring.

Resultaten: inzicht in omvang en aard dumpingen en handvatten voor aanpak

De hoeveelheid chemisch afval uit de productie van synthetische drugs kan worden geschat op basis van kennis over de toegepaste productieprocessen en schattingen van de omvang van de (nationale) productie. In samenwerking met het Nederlands Forensisch Instituut is daarom in Hoofdstuk 2 in detail ingegaan op de productieprocessen en het afval dat daarbij vrijkomt. Per kilo geproduceerd eindproduct (amfetamine (speed), MDMA (ecstasy) en methamfetamine (crystal meth)) komen tientallen liters/kilo's van voornamelijk vloeibaar chemisch afval vrij dat maar gedeeltelijk wordt aangetroffen en opgeruimd. Waarschijnlijk blijven directe emissies in of op de bodem, in het riool of direct op oppervlaktewater buiten beeld, terwijl die juist de grootste impact op kunnen hebben op milieu en bronnen.

De inventarisatie bij omgevingsdiensten, nationale politie en drinkwaterbedrijven liet zien dat dumps van afval van drugsproductie gelukkig zelden een direct probleem voor bronnen van drinkwater vormden (Hoofdstuk 3). Het nationale protocol van de omgevingsdiensten blijkt drinkwaterbedrijven, in tegenstelling tot waterbeheerders, niet expliciet als belanghebbenden te noemen (Hoofdstuk 4). Daardoor bestaat het risico dat drinkwaterbedrijven niet (tijdig) worden geïnformeerd bij een calamiteit.

Het milieugedrag van de stoffen in afval van drugsproductie bepaalt of en wanneer stoffen het grondwater kunnen bereiken. Daarom zijn methoden ontwikkeld om organische verbindingen in afval van drugsproductie niet alleen in water, maar ook in bodem en sediment te analyseren (Hoofdstuk 5). Deze methoden zijn toegepast om in Hoofdstuk 6 het sortiegedrag (hoe de stoffen in afval van drugsproductie aan bodemmateriaal hechten) onder laboratorium condities te onderzoeken. Daaruit blijkt dat sommige van deze componenten sterker aan bodem hechten dan op basis van modellen werd verwacht. Dit beperkt de uitspoeling naar grondwater, maar betekent ook dat deze resten zich langer in de bodem kunnen ophopen: relevante

kennis om te begrijpen wanneer emissies op de bodem in het grondwater kunnen komen.

Evaluatie van diverse dumps en emissies laat zien dat vooral bij emissies op of in de bodem soms jaren verstrijken tussen ontdekking van de verontreiniging en sanering van de bodem. Toestemming voor milieuchemisch veldonderzoek werd niet altijd gegeven door landeigenaren en/of instanties. Met de ontwikkelde methoden (Hoofdstuk 5) zijn ook één gesaneerde locatie en één niet gesaneerde locatie onderzocht (Hoofdstuk 7). In beide gevallen zijn resten van de productie aangetroffen waaronder zowel het eindproduct (de drugs) als een breed scala aan andere, grotendeels onbekende stoffen. Op één van de locaties kon worden waargenomen dat de stoffen uit het afval in de bodem infiltreerden, maar ze werden (nog) niet in het grondwater aangetroffen.

Toepassing: Afval van drugsproductie, een 'wicked problem'

Gebiedsdossiers en maatregelen als emissie-registratie, richtlijnen voor het toepassen van stoffen en controleren van emissies zijn in het leven geroepen om het (water)milieu en drinkwater-bronnen te beschermen tegen chemische verontreinigingen. Zij hebben echter geen vat op heimelijke lozingen in riolen en oppervlaktewateren of in/op de bodem. Dit 'wicked problem' (moeilijk op te lossen probleem) voor de (drink)watersector biedt geen controlemogelijkheden aan de voorkant, het is alleen mogelijk zich goed voor te bereiden op incidenten en de monitoring zo te ontwerpen dat signalen tijdig worden opgepikt.

Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Impact illegale bodemverontreiniging op ondergrond en grondwater* (BTO 2024.056). In de eerdere rapporten 'BTO 2019.059; Modelleren van de verspreiding van MDMA drugsafvallozingen via het riool met de KRW-Verkenner' en 'BTO 2020.207(s); Invloed van drugsproductie afval lozingen op grondwaterwinningen. Een scenariostudie' worden emissies van afval van drugsproductie in oppervlaktewater en grondwater gemodelleerd.

Inhoud

Rapport	2
<i>Managementsamenvatting</i>	3
Inhoud	6
1 Introductie	8
2 Literatuurstudie afval drugsproductie	11
2.1 Voorwoord literatuurstudie	11
2.2 Drugsproductie en de afvalstromen in Nederland en België	13
2.3 Omvang en samenstelling van afval van drugsproductie	15
2.4 Emissieroutes van afval van drugsproductie	19
2.5 Impact afval van drugsproductie op milieu	20
2.6 Van emissie tot sanering, wat is in beeld en wat is buiten beeld?	21
3 Resultaten Workshop ‘Illegale Bodemverontreiniging en de invloed op de Ondergrond’	23
4 Protocollering van maatregelen na ontdekking van een dump of lozing	25
4.1 Historie van saneringsregelingen	25
4.2 Naar één landelijk protocol	25
5 Analyses van milieumatrices	27
5.1 Introductie	27
5.2 Chemische Analyse	29
5.3 Software-analyse	30
6 Sorptie van synthetische drugs en grondstoffen aan bodem	31
6.1 Bodemmateriaal	31
6.2 Experimentele opzet	32
6.3 Resultaten	32
6.4 Conclusies	34
7 Veldonderzoek	36
7.1 Selecteren en verkrijgen van toegang tot monsterlocaties	36
BIJ12; de uitvoerder van de regeling ‘subsidie opruiming drugsafval’	38

7.1.1	Toegang tot locaties voor milieuchemisch onderzoek	38
7.2	Locatie 1	39
7.2.1	Situatieschets	39
7.2.2	Geschiedenis van de verontreiniging	40
7.2.3	Bemonstering	40
7.2.4	Resultaten	40
7.3	Locatie 2	45
7.3.1	Situatieschets	45
7.3.2	Geschiedenis van de verontreiniging	46
7.3.3	Bemonstering	47
7.3.4	Resultaten	47
8	Discussie	51
9	Resultaten in relatie tot de onderzoeksvragen	55
10	Aanbevelingen	57
11	Literatuur	58
12	Dankwoord	61
I	Bijlage 1: Stagerapport Takeru Nishi (MSc)	62
II	Bijlage 2: Protocol voor de extractie van verontreinigingen uit bodemmateriaal	120
III	Bijlage 3: Landelijk Protocol Drugsafval	123
IV	Bijlage 4: Concentraties doelstoffen en responsen van onbekende stoffen in bodem van dumplocatie 2	133

1 Introductie

De productie en verwerking van illegale drugs gaat gepaard met de productie van afval. Nederland staat bekend als belangrijke doorvoerland van cocaïne uit Zuid-Amerika. Deze cocaïne kan op verschillende manieren het land binnen komen. Meestal betreft dit het eindproduct dat is verstopt in containers met andere lading. Echter, in sommige gevallen wordt de cocaïne toegevoegd aan dragermaterialen zoals houtskool of kleding en in Nederland weer uit deze materialen ‘gewassen’. In Nederland wordt veel cannabis verbouwd voor de productie van wiet (en hasj), en het land kent een grote illegale industrie voor de vervaardiging van synthetische drugs zoals amfetamine (speed), MDMA wat staat voor 3,4-Methylenedioxymethamphetamine (ecstasy), methamfetamine (crystal meth). Naast deze drugs zijn er ook tal van veelal kleinere labs gespecialiseerd in zogenoemde designer drugs of nieuwe psychoactieve stoffen en andere (illegale) middelen (1).

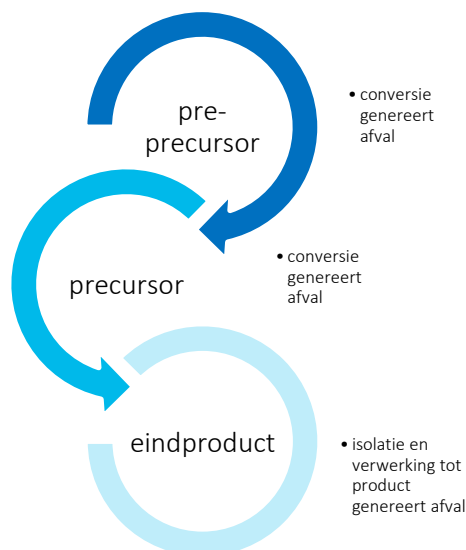
In deze studie richten we ons op het afval dat wordt geproduceerd bij de productie van amfetamine, MDMA en methamfetamine omdat de omvang en de karakteristieken van het afval bij cocaïnewaterijen (voornamelijk organische oplosmiddelen) en THC (voornamelijk plantmateriaal en potgrond) een minder groot risico voor het (water) milieu vormen en de productieomvang van synthetische NPS (en daarmee de hoeveelheid afval) in verhouding tot de andere synthetische drugs zeer beperkt is (1).

In Nederland en België, en dan met name in het zuidelijke deel van Nederland en de grensstreek van Vlaanderen, worden grote hoeveelheden synthetische drugs geproduceerd (2). Deze productie is in de jaren 70-80 van de vorige eeuw gestart met amfetamine waarna al snel ook MDMA werd geproduceerd. Meer recent worden in diverse laboratoria resten van de productie van methamfetamine aangetroffen (1). Hoewel de omvang van productie en handel lastig exact te bepalen is, is duidelijk dat Nederland op het gebied van amfetamine en met name MDMA een grote producent op wereldschaal is.

De grensstreek in Noord Brabant was al in de 19^e eeuw een hotspot voor de smokkel van boter, sigaretten en de productie en smokkel van illegaal gestookte drank. Eind 20^e eeuw werden met het Schengenaakkoord grenscontroles opgeheven en is de omslag gemaakt naar de productie en smokkel van soft- en harddrugs. Door de nabijheid van de internationale havens Rotterdam en Antwerpen was en is het relatief eenvoudig om aan de grondstoffen te komen. De opgebouwde expertise en historische factoren in wetgeving en handhaving en een groeiende markt hebben voor een enorme stijging in de productie mogelijk gemaakt.

Bij al deze productie- en verwerkingsprocessen ontstaat chemisch afval (Figuur 1). Dit afval is een cocktail van chemische stoffen. Het gaat niet alleen maar om hulpstoffen uit het proces zoals de zuren, basen en oplosmiddelen maar ook de uitgang producten (pre-(pre)cursoren, eventueel katalyse afval (zoals kwikchloride), en een scala aan tussen- en bijproducten van de synthese. Dit afval wordt gedeeltelijk ‘netjes’ achtergelaten in de zin dat het afval ergens in gesloten vaten en soms zelfs in gesloten ruimten wordt aangetroffen. Daarnaast zijn ook diverse manieren aangetroffen waarop het afval in het milieu ‘verdwijnt’. Bijvoorbeeld, (langdurige) directe infiltratie in de bodem, lozing op (kleine) oppervlaktewateren of vermenging met mest of rioolwater. De afgelopen 10 jaar is door KWR ook meerdere malen een lozing van afval van drugsproductie geconstateerd in het rioolwater. In het rioolwater van de regio Eindhoven is dit in verschillende langdurige monitoring activiteiten vrijwel wekelijks aangetroffen (3, 4). Bij kleinere rioolwaterzuiveringsinstallaties kan dit leiden tot het afsterven van het actief slib met als gevolg dat er ongezuiverd afvalwater in het oppervlaktewater terecht komt (5). Bij ontdekking van een dumplocatie waarbij de bodem is verontreinigd, wordt doorgaans de grond afgegraven op basis van zuurgraad en aanwezigheid van vluchtige stoffen (persoonlijke communicatie, Strukton, Millieutechniek). Of dit toereikend is bij langdurige lozingen/bodeminfiltratie is onbekend. Bodem heeft echter een bufferende werking op geëmitteerde zuren en of basen, en organische oplosmiddelen kunnen verdwijnen door vervluchtiging en zijn vaak behoorlijk

goed biologisch afbreekbaar, waardoor de afwezigheid van deze indicatoren niet noodzakelijkerwijze de afwezigheid van andere verontreinigingen in het afval van drugsproductie representeert.



Figuur 1: Generiek syntheseproces van synthetische drugs

In Noord-Brabant en Limburg wordt ongeveer 20% van de drugsdumps aangetroffen in of nabij grondwaterbeschermingsgebieden (6). Landelijk is 19% van de dumps binnen 2 km van een grondwaterbeschermingsgebied, ongeveer 9% binnen 1 km rondom beschermingsgebied und in 3% van de gevallen zijn drugsproductieresten aangetroffen binnen het beschermingsgebied (6, 7).

Uit een eerdere verkenning binnen het BTO komt naar voren dat MDMA persistent und mobiel is in de bodem, terwijl amfetamine veel minder persistent lijkt (8) waardoor met name lozingen van resten van MDMA-productieafval kan leiden tot resten van MDMA in bronnen van drinkwater. Er ontbreekt echter experimenteel onderzoek naar emissies und verspreiding om zowel de mobiliteit als de persistentie in bodemsystemen te kunnen evalueren. Daarnaast zal het afval niet alleen het eindproduct amfetamine oder MDMA bevatten. Het bevat ook tussenproducten und omzettingsproducten aanwezig in het afval und omzettingsproducten die worden gevormd in het milieu. Van deze stoffen ontbreekt kennis over de mobiliteit und persistentie. Dezelfde kennishiaten gelden voor het milieugedrag van methamfetamine in bodemsystemen und (grond)water. Bovendien wordt bij de productie van methamfetamine naast grondstoffen, organische oplosmiddelen, zuren und basen ook gebruik gemaakt wordt van kwik, een zeer giftig metaal (1). De groeiende productie van methamfetamine in Nederland leidet vermoedelijk tot grote hoeveelheden kwikafval (1). Op het moment bestaat er echter alleen wat anekdotische informatie van emissies und verontreinigingen van laboratoria (9, 10).

Het is dus van belang om:

- beter inzicht te krijgen in de aard und omvang van dumps und lozingen van afval afkomstig van verschillende vormen van synthetische drugsproductie;
- te weten welke stoffen daarbij vrijkomen und welke daarvan de persistentie und mobiliteit hebben om in bronnen van drinkwater terecht te kunnen komen;
- potentiële tracers te benoemen die als handvat voor de Watersector kunnen dienen;

- een werkwijze op te stellen zodat drinkwaterbedrijven door autoriteiten en saneerders tijdig betrokken worden bij relevante emissies voor bronnen van drinkwater;
- handelingsperspectieven te bieden om initiële emissies te beperken;
- een strategie te ontwikkelen om eventuele verspreiding van dergelijke verontreinigingen in het grondwater te kunnen monitoren.

De voorliggende studie bestaat uit twee delen. In het eerste deel is door middel van een literatuuronderzoek een inschatting gemaakt van de productie van synthetische drugs, de omvang van het met deze productie gemoeid afval, de samenstelling van dit afval en de emissieroutes naar het milieu met specifieke aandacht voor emissies naar bodem en grondwater. Vervolgens is in een tweede deel met behulp van veldonderzoek in kaart gebracht welke stoffen in het afval van drugsproductie daadwerkelijk voorkomen en hoe en of deze stoffen nabij bekende emissielocaties in het grondwater terecht (kunnen) komen. Daarbij is tevens gekeken naar de huidige maatregelen om verontreinigingen op te ruimen en in hoeverre deze saneringsstrategie bodem en grondwater beschermt.

De verkregen kennis is gebruikt om de drinkwatersector handvatten aan te reiken om bij dergelijke bodemverontreinigingen in samenwerking met betrokken partijen de sanering te kunnen evalueren en eventueel monitoring in te richten.

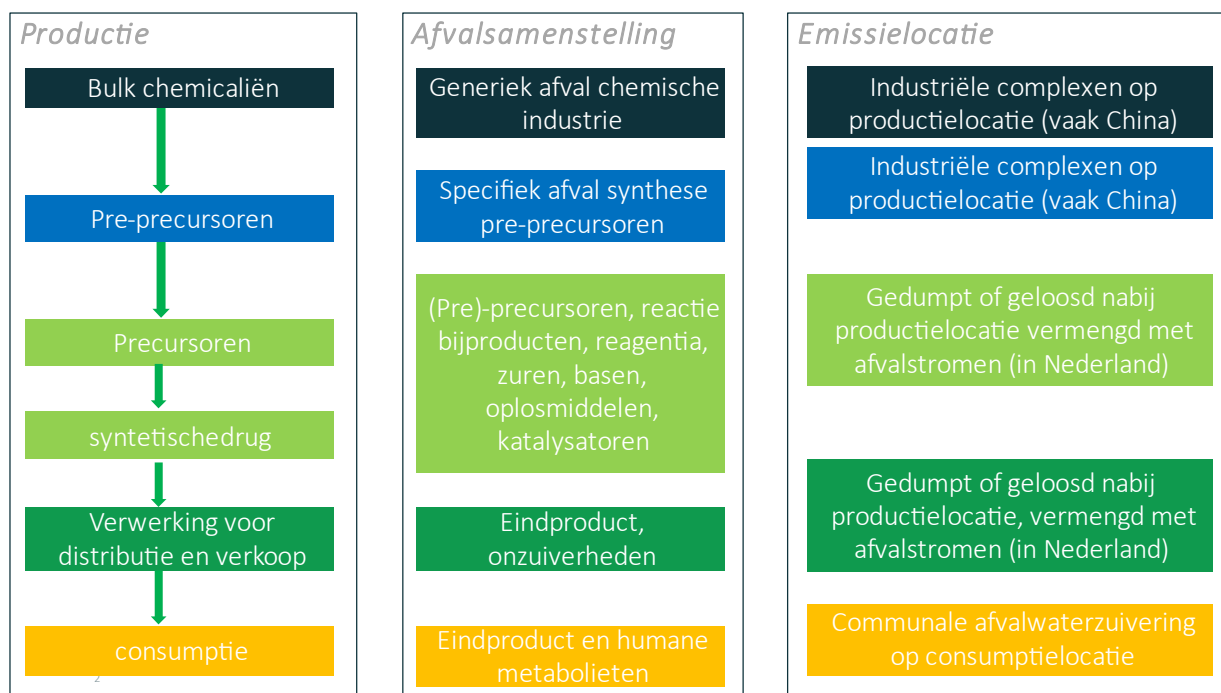
2 Literatuurstudie afval drugsproductie

2.1 Voorwoord literatuurstudie

Gegevens over de productie en handel van synthetische drugs zijn lastig te achterhalen. Doorgaans worden schattingen van de omvang van de productie en/of handel gemaakt op basis van onderschepte drugs (2, 11, 12). Daarnaast worden voor drugs die geproduceerd worden van gewassen zoals cocaïne van de cocaplant en heroïne van de papaverbloem het landgebruik in productiegebieden en kentallen voor productierendementen per landbouwareaal gehanteerd om de wereldwijde productie in te schatten. Dit kan echter niet voor synthetische drugs die worden geproduceerd uit grondstoffen die industrieel of grotendeels industrieel worden vervaardigd (bijvoorbeeld voor amfetamine, MDMA, methamfetamine) of gewonnen uit gewassen die in sommige landen voornamelijk binnen worden gekweekt (bijvoorbeeld cannabis). Een alternatieve benadering voor het vaststellen van de productieomvang van synthetische drugs is om deze te schatten op basis van onderschepte illegale grondstoffen of hulpstoffen, of ontmantelingen van laboratoria (3). Ook is het mogelijk om op basis van drugsdelicten of medische incidenten gerelateerd aan drugsgebruik de omvang van de lokale markt in te schatten (13-15). Daarnaast is het mogelijk om uit gegevens over (mondiale) consumptie de omvang van productie en handel af te leiden (15). Ten slotte is zeer recent verkend in hoeverre afvalstromen van illegale synthetische drugs inzicht kunnen verschaffen in productieomvang (3).

Het voorliggende literatuuronderzoek is ten dele gebaseerd op literatuur (3, 7, 16). Daarnaast is dank verschuldigd aan het NFI, Mehlbaum Onderzoek, diverse Regionale Informatie- en Expertisecentra (RIEC), Strukton Milieutechniek, Belgische Federale politie, de Nederlandse politie en collega's van de Nederlandse drinkwaterbedrijven voor hun bijdrage en delen van kennis.

Aan al de hierboven genoemde benaderingen zitten haken en ogen omdat de schattingen gebaseerd zijn op aannames over bijvoorbeeld onderscheppingen van grondstoffen of de drugs zelf, of de productie en consumptie elders plaatsvindt, en omdat in geval van synthetische drugs niet altijd te achterhalen is waar de drugs vandaan komen. Ten slotte zijn er op mondiaal niveau grote verschillen in beschikbare informatie, afhankelijk van het lokaal geldende drugsbeleid en handhaving enerzijds en anderzijds de administratie van beschikbare gegevens, waardoor deze gegevens niet direct te vertalen zijn naar lokale productie, handel of gebruikersmarkt.



Figuur 2: Schematisering van illegale productie van synthetische drugs, afvalsamenstelling en emissielocaties

In Figuur 2 is de productie van illegale drugs het type afval wat daarbij vrijkomt en de potentiële emissielocatie weergegeven. In de voorliggende studie onderzoeken we in hoeverre het afval van (synthetische) drugsproductie een risico kan vormen voor de drinkwaterproductie uit grondwater in Nederland en België. Daarbij richten we ons in eerste instantie op de productie van amfetamine en MDMA en het daarbij vrijkomende afval en zullen we het recent opkomende methamfetamine ook bespreken. Naast deze synthetische drugs wordt een breed scala aan andere illegale middelen geproduceerd, zoals nieuwe psychoactieve stoffen, ook wel designer drugs genoemd, maar ook 'performance enhancing drugs', bijvoorbeeld illegaal gebruik van steroïden om spieropbouw te versnellen of zeer gevaarlijke middelen om snel vocht en vet te verliezen (17). De omvang van deze productie is in verhouding tot de eerstgenoemde drie middelen echter beperkt als we afgaan op het aantal onderschepte laboratoria in Nederland (1).

De volgende vragen gaan aan deze analyse vooraf:

- Wat is de omvang van de synthetisch drugsproductie in Nederland en België?
- Hoeveel chemisch afval wordt geproduceerd per kilo geproduceerde drugs?
- Wat is de samenstelling van het afval van drugsproductie?
- Hoe wordt dit afval gedumpt of geloosd?
- Welk deel van het geproduceerde afval komt direct (lozing op bodem oppervlaktewater) terecht?
- Welk deel van het afval komt indirect (lozing in riool, vermenging met mest) op bodem of oppervlaktewater terecht?
- Hoe wordt gesaneerd, en in hoeverre beperkt dit emissies?

Uit de studie zal blijken dat deze vragen niet allemaal te beantwoorden zijn. In het voorliggende hoofdstuk is de meest recente literatuur (wetenschappelijke literatuur, grijze literatuur, en gegevens verzameld bij autoriteiten en experts) bijeengebracht om toch een beeld te kunnen schetsen van afval van drugsproductie in de waterketen.

2.2 Drugsproductie en de afvalstromen in Nederland en België

Er bestaan geen betrouwbare gegevens over de illegale drugsproductie van MDMA, amfetamine en methamfetamine in Nederland. Wel is bekend dat Nederland en België samen op het gebied van de productie van MDMA een grote mondiale producent zijn. Het feit dat MDMA vaak in tabletvorm wordt verhandeld maakt dat de signatuur van de tabletten de mogelijkheid biedt om het productieland te achterhalen. In Nederland geproduceerde pillen worden in alle windstreken aangetroffen. In sommige gevallen worden ze zelfs een week nadat ze op de Nederlandse markt zijn verschenen al in Australië gevonden. Tussen 2002 en 2006 was 42% van de wereldwijd onderschepte MDMA van Nederlandse oorsprong. Daarnaast kwam 12% uit België en 9% uit Duitsland wat de relevantie van de productie in Nederland en gebieden net over de grens op de wereldmarkt onderstreept (18). Bovendien laten meer recente gegevens (2016) zien dat op Europese schaal vrijwel alle aangetroffen illegale laboratoria waar MDMA wordt geproduceerd zich in Nederland of net over de grens in België bevinden (19). De laatste jaren zijn er ook meer labs aangetroffen aan de oostgrens van Nederland. Afval wordt ook aangetroffen in de grensstreek in Duitsland (persoonlijke communicatie Kriminal Amt, Deutschland).

Ook voor amfetamine is Nederland een belangrijke producent. De productie van methamfetamine in Nederland is sinds 2019 sterk gestegen als we afgaan op het aantal ontmantelde laboratoria. In 2019 werden er drie laboratoria ontdekt en in 2020 waren dit er al 32 (1). Er zijn signalen dat de productie van deze drug in Nederland sterk is toegenomen doordat Mexicaanse criminele organisaties samenwerken met Nederlandse (1). Dit heeft verschillende redenen. Ten eerste levert methamfetamine aanmerkelijk meer op. Ten tweede kent methamfetamine op wereldschaal een grotere markt dan amfetamine en zeker MDMA (12). Ten derde heeft Nederland een gunstige ligging en infrastructuur voor het verkrijgen van grondstoffen en de distributie van het product (1). Ten slotte speelt mogelijk ook het feit dat amfetamine en methamfetamine beide uit de zelfde grondstof BMK (benzylmethylketon) kunnen worden geproduceerd een rol, waardoor de infrastructuur en kennis in Nederland ideaal is voor de productie van deze drug. Figuur 3 geeft een overzicht van ontmantelde productielocaties van de hierboven besproken synthetische drugs in Europa van 2015 tot en met 2017. Voor MDMA wordt alleen Benelux weergegeven omdat op dat moment enkel in en om Nederland MDMA laboratoria werden ontdekt. Inmiddels worden soms ook Zuid Europa en Oost Europa MDMA laboratoria opgerold. Daarbij zijn wel altijd Nederlandse criminelen betrokken (persoonlijke communicatie EMCDDA).



Figuur 3: Productielocaties voor amfetamine (links), MDMA (midden) en methamfetamine (rechts) in Europa tussen 2015 en 2017 (Samengesteld uit (11))

Figuur 4: Incidenten met Afval van drugsproductie in Nederland van 2016 tot en met 2020 en de positionering van drinkwaterwingebieden; dit figuur is gebaseerd op de referenties (3) en (16). Figuur 4 laat incidenten met afval van

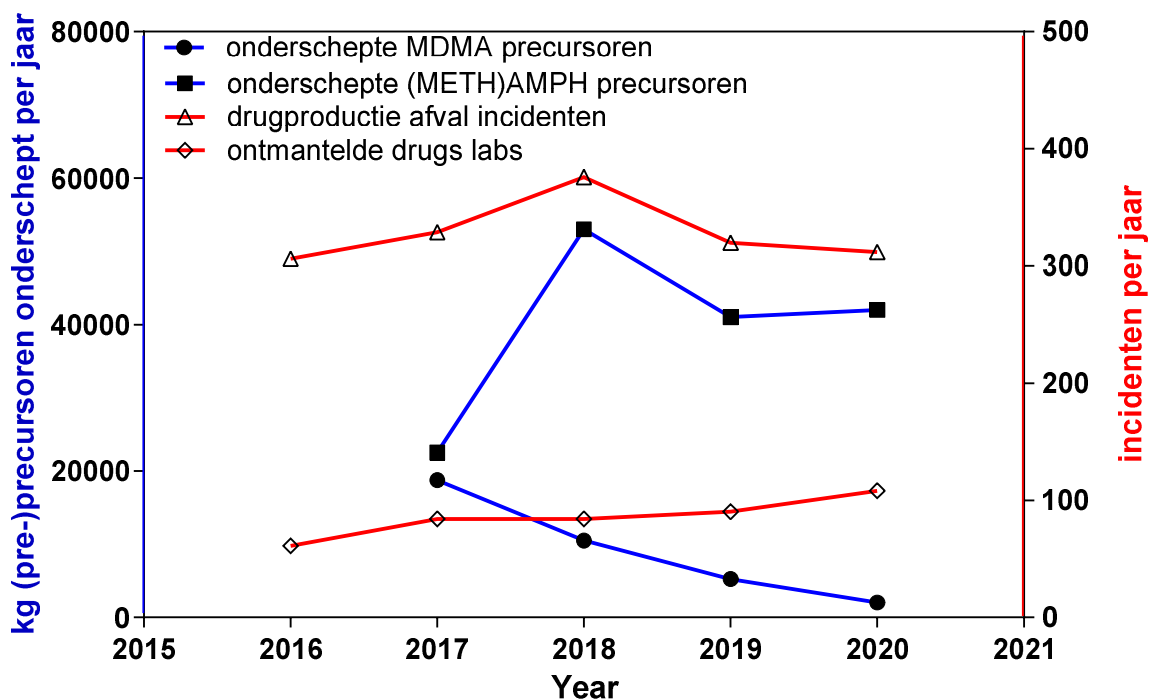
drugsproductie zien van 2016 tot en met 2020. In het figuur is te zien dat de meeste afvaldumps en lozing plaatsvinden in het zuiden van het land maar dat zeker in 2020 vaker dumps worden aangetroffen in het noorden van het land.



Figuur 4: Incidenten met Afval van drugsproductie in Nederland van 2016 tot en met 2020 en de positionering van drinkwaterwingebieden; dit figuur is gebaseerd op de referenties (3) en (16).

2.3 Omvang en samenstelling van afval van drugsproductie

Tops et al. hebben als eerste een poging gedaan om het productievolume van MDMA en amfetamine in 2017 te schatten op basis van in beslag genomen grondstoffen. Volgens deze schattingen werd in Nederland 153.000 kg MDMA en 307.000 kg amfetamine geproduceerd (2). Op deze schatting valt echter wel wat af te dingen, want in 2018-2020 is de omvang van de hoeveelheid onderschepte grondstoffen voor MDMA sterk afgenomen en voor amfetamine juist toegenomen ten opzichte van 2017, terwijl het aantal ontmantelde laboratoria in deze periode stabiel bleef (1), zoals in Figuur 5 te zien is. Mogelijk is de onderschepte hoeveelheid grondstoffen in 2017 daarom niet representatief voor het afgelopen decennium, en leiden de gegevens van 2017 tot een overschatting voor MDMA en een onderschatting voor amfetamine. Daarnaast is, bij de berekening van de productie op basis van vooronderstelde hoeveelheden geïmporteerde (en niet onderschepte) grondstoffen, geen rekening gehouden met de incomplete conversie van grondstoffen in eindproducten via verschillende reactiestappen. Een gedetailleerde analyse van de productierendementen op basis van recepturen en experimenten van het Nederlands Forensisch Instituut in samenwerking met KWR suggereren dat bij de verschillende reactiestappen in dit proces een relevante fractie van de grondstof niet tot eindproduct leidt of in het eindproduct terecht komt (3). Ten slotte sluit de schatting van Tops et al. niet aan bij andere schattingen; zo schat Europol de waarde van de Europese markt minimaal 1 miljard euro voor amfetamine en methamfetamine en een half miljard voor MDMA in 2017, en 0,61 tot 0,72 miljard euro in 2016 (11, 20). Het volume aan synthetische drugs dat deze marktwaarde vertegenwoordigt is grofweg tien keer kleiner dan het geschatte productievolume van Tops et al. Hoewel Nederland een belangrijke mondiale producent is en schattingen op basis van prevalentie (13) of onderscheppingen lastig te ijken zijn, lijkt de door Tops geschatte productie wel erg hoog. Recent is op basis van aangetroffen afval van de productie van drugs in Nederland een schatting gemaakt van de productie die dit afval representeert. Deze getallen vallen aanmerkelijk lager uit dan de schatting van Tops et al. en lijken beter aan te sluiten bij schattingen van UNODC op basis van mondiale prevalentie en consumptie (21).



Figuur 5: Trends in pre-precursor onderscheppingen voor MDMA, amfetamine (AMPH) en methamfetamine (METH) (linker Y-as) (1) en het aantal incidenten (3) met afvalstortplaatsen voor drugsproductie en ontmantelde illegale laboratoria (1) in Nederland (rechter Y-as) (22).

De samenstelling en omvang van afval van drugsproductie wordt bepaald door de (kwaliteit van) gebruikte grondstoffen, reactieschema's, condities waaronder de processen worden uitgevoerd en het materieel waarmee wordt gewerkt. Voor amfetamine en MDMA is in Nederland (en België) al decennia ervaring. De productieprocessen zijn in deze decennia echter wel veranderd doordat grondstoffen voornamelijk door regulering minder goed te verkrijgen werden waardoor andere grondstoffen, en andere productieprocessen nodig waren om tot het eindproduct te komen. Daarnaast zijn ook variaties in het gebruik van hoeveelheden en typen katalysatoren en reagentia (zuren basen), variabele condities (temperatuur, druk, reactieduur) en gebruikte materialen (reactievaten, materialen om product en afval te scheiden). Regulering of verbod van bepaalde grondstoffen heeft doorgaans geleid tot het zoeken naar alternatieve grondstoffen waarbij vaak het aantal reactiestappen toenam, bijvoorbeeld door grondstoffen (ook wel pre-precursoren genoemd) die werden omgezet in de grondstof die niet meer te verkrijgen was (precursor) alvorens via de 'normale' productieroute het eindproduct wordt geproduceerd. Dit leidt tot een langere productieroute waar doorgaans meer afval mee wordt gegenereerd.

Hieronder staat een korte beschrijving van de productieprocessen van MDMA, amfetamine en methamfetamine, zoals deze in Nederland wordt geproduceerd. Het overzicht schetst de omvang van het afval per geproduceerde drug. Het volume van het afval per kilogram geproduceerde amfetamine of MDMA is ingeschat op basis van analyses van verschillende manieren om drugs te maken, literatuuronderzoek en experimenten door het Nederlands Forensisch Instituut (Tabel 1).

Tabel 1: Samenvatting grondstoffen voor en afval van de productie van synthetische drugs met meest gebruikte methoden in Nederland en België

Drug	Grondstof	kg grondstof per kg eindproduct	Volume afval per kg eindproduct (range)
Amfetamine	APAA(N)	3,4 ¹	26 (19-39)
MDMA	PMK-glycidezuur-methylester	2,6 ³ of 3,1 ²	25 (21-31)
MDMA	PMK-glycidezuur-methylester	3,1	43 (29-58)
Methamfetamine (via BMK)	APAA(N)	Geen data, waarschijnlijk vergelijkbaar met amfetamine	

¹ op basis van Leuckart synthesesroute

³ inschatting op basis van 'hoge druk methode' voor de reductieve aminering van PMK naar MDMA

² inschatting op basis van 'koude method' voor de reductieve aminering van PMK naar MDMA

Uit recente recepturen en experimenten is afgeleid dat voor 1 kg amfetamine gemiddeld 26 liter afval wordt gegenereerd en grofweg 3,4 kg preprecursor, zoals APAA(N), nodig is. Voor 1 kg MDMA wordt gemiddeld 25 tot 43L afval gegenereerd en is grofweg 2,6 tot 3,1 kg preprecursor, zoals PMK (piperonyl methyl keton) glycidezuur methylester, nodig, afhankelijk van de gebruikte synthesesmethode. Het valt op dat deze recente getallen die elders in meer detail worden beschreven (3) afwijken van gegevens in de literatuur, waarbij doorgaans kleinere volumina aan afval worden gerapporteerd (23, 24). Vermoedelijk heeft dit enerzijds te maken met het rapporteren van het afval per kilo uitgangsstof in plaats van eindproduct, en anderzijds dat bij deze gegevens niet altijd rekening wordt gehouden met de toename van het aantal reactiestappen door regulering of verbod van bepaalde grondstoffen.

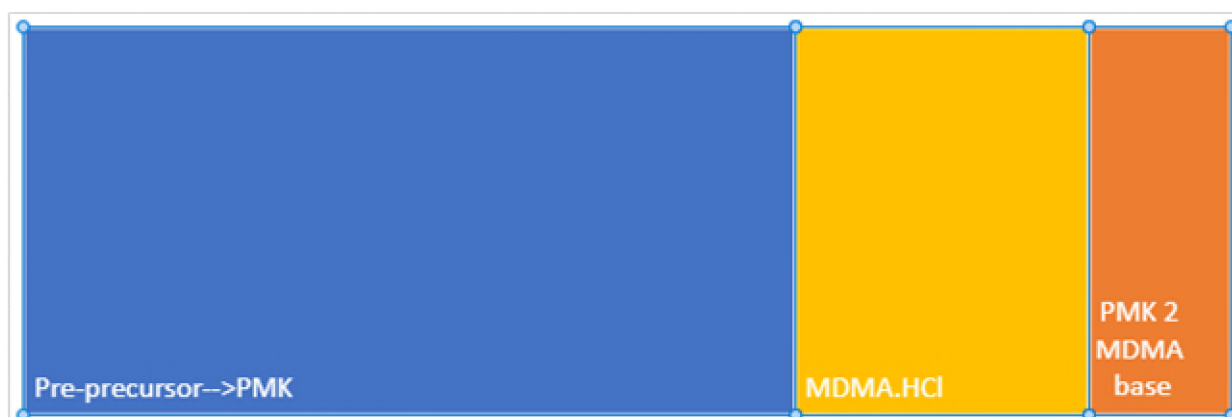
De samenstelling van het afval is afhankelijk van grondstoffen, reagentia en reactiemediën, als ook de condities en materialen die bij de productie worden gebruikt. Figuur 6, Figuur 7 en Figuur 8 geven een conceptualisatie van de samenstelling van het afval van de productie van amfetamine, MDMA. Voor methamfetamine is geen schematische weergave opgenomen. Er bestaan verschillen tussen receptuur doseringen die zowel de omvang als de samenstelling van het afval beïnvloeden. Het afval bestaat uit zuren en basen, oplosmiddelen, reagentia en katalysatoren, en residuen van (pre)precursoren, tussenproducten, verontreinigingen en het eindproduct. Uit de gevonden recepten blijkt dat amfetamineafval vooral bestaat uit zure waterige oplossingen. Voor MDMA en in

mindere mate amfetamine vormen organische oplosmiddelen, reactanten en alkalische waterige oplossingen tevens een relevante fractie van het afval. Bovendien leidt de omzetting van verschillende pre-precursoren in precursoren en de daaropvolgende omzetting en isolatie van het eindproduct tot aanzienlijke verliezen voor zowel amfetamine als MDMA. Dit komt zowel door onvolledige/onvolmaakte omzettingen als door verliezen als gevolg van onvolledige scheiding van reactiemengsels en producten. Dit betekent dat het afval aanzienlijke residuen bevat van de pre-precursoren, precursoren, onzuiverheden en eindproduct die bijvoorbeeld in het rioolwater waarin het afval is geloosd worden teruggezien (4). Ten slotte kan het afval ook kleinere fracties aan verschillende metalen zoals Li of Hg bevatten die vrijkomen bij het maken/gebruiken van een katalysator voor de reacties.

Methamfetamine kan worden geproduceerd uit efedrine of met P2P als precursor. In Nederland wordt meestal BMK gebruikt. Indien BMK als precursor wordt gebruikt, is de productieweg tot aan BMK identiek aan die voor amfetamine, waarbij voornamelijk zure waterige oplossingen worden gebruikt. Vervolgens wordt reductieve aminering uitgevoerd met n-methylamide of methylamide als reactant en kwik aluminium amalgaam (met kwik gecoat aluminium) als katalysator. Deze reactiestappen leiden tot basische waterige oplossingen, diverse organische oplosmiddelen met daarin resten van over-gedoseerde reagentia en diverse zware metalen toegepast in de katalyse. Wanneer efedrine als precursor wordt gebruikt, zijn alkalische oplossingen, diverse organische oplosmiddelen, jodium en fosfor nodig. Deze methode wordt in Nederland echter weinig toegepast, op basis van onderschepte grondstoffen en inventarisaties van aangetroffen laboratoria.



Figuur 6: Visuele weergave van de samenstelling van afval van amfetamineproductie



Figuur 7: Visuele weergave van de samenstelling van afval van de productie van MDMA met de 'hogedruk methode'



Figuur 8: Visuele weergave van de samenstelling van afval van de productie van MDMA met de 'koude methode'

De afvalstoffen in de restanten van de verschillende productiestappen zijn in Tabel 2 weergegeven, met een indicatieve omvang van de verschillende fracties. Het is niet mogelijk absolute getallen bij de fracties te leveren omdat verschillende recepturen worden gehanteerd.

Tabel 2: Indicatieve samenstelling van chemisch afval van de productie van MDMA amfetamine en methamfetamine (gebaseerd op referentie (3))

Synthetische drug	Type afval ^{b,c}	Indicatieve compositie van het afval
MDMA	Ethanol/isopropylalcohol, methylamine; HCl, aceton, NaOH, Hg, Al(OH) ₃ , diethylether, MeOH; (pre)precursoren	Waterige zure en basische reactiemedia: grote fractie Organische oplosmiddelen en reagentia: grote fractie (Pre)-precursoren, bijproducten en eindproduct: kleine fractie Metalen: kleine fractie
Methamfetamine	<i>Grondstof efedrine:</i> NaOH, I ₂ , P, organische oplosmiddelen (bv. ether, aceton, thinner, xyleen); H ₂ SO ₄ , HCl, HI, methylamine <i>Grondstof BMK:</i> Ammonia, NaOH, LiOH, metalen (Li, Hg, Al), organische oplosmiddelen (bv. Ether, aceton, DCM)	Waterige zure en basische reactiemedia: grote fractie Organische oplosmiddelen en reagentia: grote fractie (Pre)-precursoren, bijproducten en eindproduct: kleine fractie Metalen: kleine fractie
Amfetamine	Basisch afval, mierzuur, formamide, N-formylamfetamine, NaOH, NH ₄ Cl, phenyl acetic acid, MeOH, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , aceton, ammonia; (Pre)precursors	Waterige zure en basische reactiemedia: grote fractie Organische oplosmiddelen en reagentia: grote fractie (Pre)-precursoren, bijproducten en eindproduct: kleine fractie

^b uit Bongers 2021 (25)

^c niet alle chemicaliën worden aangetroffen in afval van elk lab, afhankelijk van gebruikte methode. Gebruikte oplosmiddelen variëren afhankelijk van de voorkeuren van laboranten en beschikbaarheid.

Hoeveel eindproduct achterblijft in het afval is grotendeels onbekend. Bij gebrek aan gegevens is geschat dat het afval van de omzetting van BMK in amfetamineolie grofweg 5,7 g amfetamine per liter bevat (3). Rekenend met

gemiddelde volumina van het afval van dit omzettingsproces (7,3 L) en het maximale rendement (52%) blijft dan ongeveer 8% van de gesynthetiseerde amfetamine achter in het afval. De missende 40% betreft dan waarschijnlijk bijproducten en niet omgezette grondstof.

Voor MDMA blijft ook MDMA-base achter in het reactiemengsel omdat niet alle MDMA (voldoende) kristalliseert om gefiltreerd te kunnen worden voor verwerking in pil of poeder. Op basis van het gemiddelde volume van het afval van dit omzettingsproces en het rendement voor de hogedruk methode (77 %) en koude methode (64 %) wordt ingeschat dat ongeveer 10 % van de MDMA achterblijft in het afval (3). Dit is in lijn met aangetroffen resten in drie juridische zaken waarbij kristalliseringsafval door het NFI is onderzocht (Tabel 3).

Tabel 3: MDMA residuen in afval van kristalliseringsafval en isolatie van MDMA op basis wetenschappelijk onderzoek voor rechtszaken door het Nederlands Forensisch Instituut (gegevens NFI)

	<i>g/L MDMA in kristalliseringsafval</i>	<i>% van geproduceerde MDMA</i>
<i>kristalliseringsafval, Zaak 1</i>	25,0 ¹	8,2 % ²
<i>kristalliseringsafval, Zaak 2</i>	28,1 ¹	9,2 % ²
<i>kristalliseringsafval, Zaak 3</i>	44,5 ¹	14,6 % ²
gemiddeld		10.7 %

¹ Onder aanname dat het reactiemengsel de dichtheid van het hoofdbestanddeel aceton heeft (780 g/L)

² Onder aanname dat het reactiemengsel een volume van 3.74 L per liter MDMA base (1.14 kg) heeft op basis van bekende recepturen (zie referentie (3))

Het rendement van de reductieve aminering suggereert dat naast de resten van MDMA ook tientallen procenten aan bijproducten en niet omgezette grondstof in het afval achterblijven. Deze gegevens laten dus zien dat relevante hoeveelheden eindproduct, tussenproducten en bijproducten in het afval achter kunnen blijven en bij lozing of dumping in het milieu terecht kunnen komen.

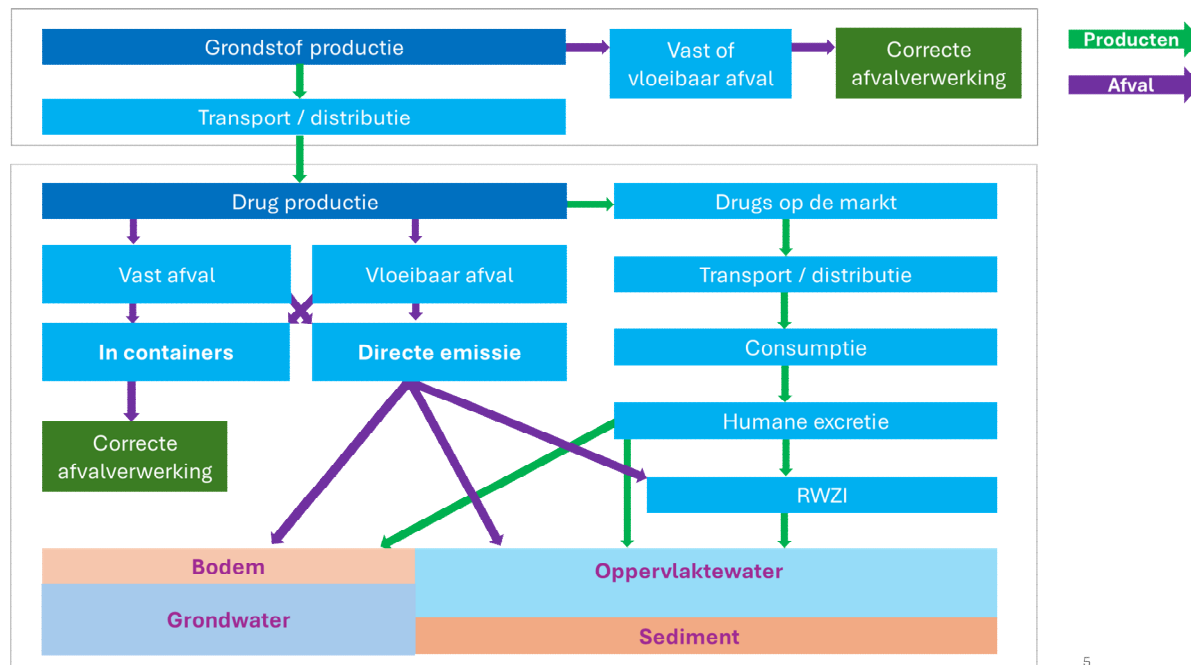
Voor methamfetamine zijn geen gegevens beschikbaar voor de in Nederland gehanteerde productieprocessen. Het kan echter worden aangenomen dat soortgelijke fracties van precursoren en eindproduct ‘verloren gaan’ bij het productieproces als wordt gezien voor amfetamine.

2.4 Emissieroutes van afval van drugsproductie

Diverse synthetische drugs worden geproduceerd in illegale laboratoria. Deze productie leidt tot grote hoeveelheden chemisch afval. Het afval wordt op verschillende manieren opgeslagen of ‘verwerkt’. Dumpingen van vaten van afval van drugsproductie in de natuur, in voertuigen en in containers zijn gedeeltelijk in beeld (Figuur 9). Echter, hoeveel kilo of liter er wordt gedumpt is vaak minder goed in beeld omdat niet altijd wordt geïnventariseerd óf en van welke drug en productiestap het afval afkomstig is en wat het volume is (3). Daarnaast zijn er een heleboel andere mogelijkheden om dit afval ongezien kwijt te raken zoals het lozen op of in bodem, op oppervlaktewater, of het vermengen met afval (of grondstoffen) als mest, rioolwater, of bedrijfsafval. Deze routes en hun omvang zijn slecht in beeld. Ten slotte wordt ook regelmatig afval aangetroffen in nog operationele of verlaten laboratoria of loodsden.

Men veronderstelt dat ongeveer een derde van het aangetroffen afval gedumpt wordt en twee derde op andere wijze wordt afgevoerd (persoonlijke communicatie Nationale Politie Nederland). Deze cijfers zijn echter niet onderbouwd met gegevens over emissieroutes van afval van drugsproductie. KWR heeft onderzoek verricht naar afvalstromen. Voor 36% van de geregistreerde afvalincidenten konden we worden achterhaald wat is gedumpt, 35% van de incidenten is geadministreerd als een vorm van een containerdump (3). In aangetroffen laboratoria worden sporen van lozingen op het riool aangetroffen, maar deze worden niet structureel in databases geadministreerd (persoonlijke communicatie milieudiensten en saneerders). Slechts sporadisch (2%) worden

incidenten geadministreerd waarbij het afval op bodem in bodem, of op oppervlaktewater wordt geloosd (16). Bovendien is de omvang bij lozingen op het riool of direct in het milieu meestal niet te schatten omdat het afval al 'verdwenen' is, terwijl juist deze emissieroutes de grootste impact op oppervlaktewater, grondwater en/of bodem hebben.



Figuur 9: Emissieroutes afval van drugsproductie. RWZI = rioolwaterzuiveringsinstallatie (Figuur gebaseerd op (16))

Wanneer resten van afval van drugsproductie, al dan niet via het riool, in oppervlaktewater terechtkomen of via de bodem in het grondwater, kan dit gevolgen hebben voor de drinkwaterproductie. Een scenariostudie van Pronk et al. laat zien dat een hoge, maar op basis van incidenten realistisch geachte hoeveelheid afval van drugsproductie kan leiden tot concentraties van de betreffende drug in het oppervlaktewater die een tijdelijke innamestop noodzakelijk maken (26). In het geval van een bodemverontreiniging nabij een kwetsbare winning laat scenario-onderzoek zien dat een soortgelijke emissie eveneens kan leiden tot overschrijdingen van drempelwaarden in de drinkwaterbron van met name MDMA, jaren na de emissie (8). De registratie van lozingen in het milieu is echter beperkt en onvoldoende kwantitatief om tot een schatting te komen van de kans op dergelijke situaties. Bovendien zijn de modellen gebaseerd op gemodelleerde generieke sorptiecoëfficiënten en halfwaardetijden die mogelijk afwijken van sorptie en afbraak in het veld. In Hoofdstuk 6 wordt dieper ingegaan op het sorptiegedrag van enkele drugs en precursoren en in Hoofdstuk 7 zullen een aantal case studies worden behandeld om beter zicht te krijgen in de emissies en invloed van sanering.

2.5 Impact afval van drugsproductie op milieu

De impact op bronnen van drinkwater is dus theoretisch wel af te leiden, maar concreet moeilijk in te schatten. De impact op de directe omgeving, dus op de bodem en grondwater kan worden ingeschat op basis van milieuchemische en ecotoxicologische kennis en observaties bij verschillende incidenten. Het lot van zuren, basen of organische oplosmiddelen wordt onder andere bepaald door fysische en chemische eigenschappen van de bodem. Verder van het punt van emissie zal de concentratie ervan afnemen door dispersie en diffusie (8).

De blootstelling van het milieu en bodemecosysteem aan zuren, basen en organische oplosmiddelen (bv. aceton, ethylether, methanol of isopropanol) zal daarom meestal van acute en lokale aard zijn. De impact hangt af van de omvang van het afval. Chronische blootstelling aan deze chemicaliën is minder waarschijnlijk omdat zure en

alkalische oplossingen worden verdund en gebufferd door water en regen en/of geneutraliseerd door de buffercapaciteit van de bodem. De meeste organische oplosmiddelen zullen ofwel vervluchtigen of relatief snel biologisch worden afgebroken door microben in het milieu. Dergelijke emissies kunnen echter indirecte effecten hebben, zoals de mobilisatie van zware metalen uit de bodemdeeltjes door zuren, of mobilisatie van organische verontreinigingen door organische oplosmiddelen. Dit kan gevolgen hebben voor de grondwaterkwaliteit en de blootstelling van organismen in de bodem of in sedimenten aan deze metalen en organische microverontreinigingen. Daarnaast kunnen dergelijke emissies leiden tot een hoog chemisch (of indirect biologisch) zuurstofverbruik, hoge sulfaatbelastingen en zoutgehalten (27) waar organismen in bodem last van ondervinden.

Ecotoxicologische studies laten zien dat pH waarden lager dan 5 kunnen leiden tot sterfte van regenwormen, en dat plantengroei en -kieming gereduceerd wordt (28). Afval van drugsproductie-emissies zijn dan ook vaak te herkennen aan plaatselijke sterfte van begroeiing en ander bodemleven. De microbiële diversiteit verandert ook bij zure verontreiniging van de bodem en het aquatisch milieu. De effectconcentraties voor zwavelzuur liggen voor waterorganismen in het bereik van 1-3 mg/L (29). Een alkalische pH (boven ~pH 9-10) kan ernstige fysiologische verstoring veroorzaken bij vissen en sedimentbewoners en fauna (27). Bovendien zijn actiefslibsystemen in afvalwaterzuiveringen niet opgewassen tegen grote hoeveelheden zuur waardoor niet alleen de micro-organismen in een afvalwaterzuivering afsterven maar daarmee ook de zuiveringscapaciteit van een afvalwaterzuivering (tijdelijk) verdwijnt. Daardoor wordt ongezuiverd afvalwater op het oppervlaktewater geloosd totdat de microbiologische gemeenschap in de actiefslibsystemen weer is hersteld (30).

Vluchtige organische oplosmiddelen als aceton, toluen en ether worden gebruikt in drugsproductie. Deze stoffen kunnen schade toebrengen aan microbiële gemeenschappen die zorgen voor de zuivering van afvalwater of belangrijke ecologische processen in oppervlaktewateren en de bodem. Tevens kunnen deze stoffen uitspoelen naar het freatisch (oppervlakkig) grondwater. Het dumpen van afval van drugsproductie heeft geleid tot verschillende lokale milieu-incidenten in Nederland. Bijvoorbeeld, massale sterfte onder vissen, amfibieën en ongewervelden in een kleine beek in de provincie Limburg na directe lozing van afval van MDMA-synthese (25), en alkalische lozingen in een andere kleine beek leidden ertoe dat gedurende vijf jaar na het incident 30 soorten libellen in het omringende natuurgebied niet meer voorkwamen. Bovendien stopte een grote hoeveelheid zuur afval van amfetamineproductie in het riool het functioneren van de ontvangende afvalwaterzuiveringsinstallatie (30).

Informatie over de ecologische impact op bodemsystemen blijkt zeer schaars, maar de beperkte informatie wijst erop dat dit milieucompartiment minder gevoelig is voor de drugs, precursoren en bijproducten dan oppervlaktewateren (31). Mogelijk heeft dit te maken met de bufferende werking van de bodem voor zuren en basen en sorptie van de andere verontreinigingen, bovendien kunnen de verontreinigingen zich in een bodem niet zo snel verspreiden als in een oppervlaktewater. Dit beperkt de blootstelling van in de bodem levende organismen tot de directe omgeving van de emissie.

2.6 Van emissie tot sanering, wat is in beeld en wat is buiten beeld?

Om de impact van afval van drugsproductie op mens en milieu te beperken worden incidentlocaties gesaneerd. De saneringsactiviteiten hangen samen met een groot aantal factoren. Tijdens het project is uitgebreid gezocht naar verontreinigde locaties om veldonderzoek uit te voeren, daarbij is ook inzicht verkregen in de huidige saneringspraktijk. Verschillende typen dumps leiden tot verschillende manieren van sanering. De 'klassieke' vatendump, waarbij vaten langs de weg worden gezet (of in gebouw of voertuig), wordt vanwege de acute gevaren voor omgeving en volksgezondheid snel en meestal professioneel opgeruimd en afgevoerd als chemisch afval door gespecialiseerde bedrijven zoals Strukton Milieutechniek. Ter plekke wordt onderzocht of emissies naar bodem of water hebben plaatsgevonden, uit persoonlijke communicatie blijkt dat in ongeveer de helft van de gevallen (beperkte) lekkage vanuit dergelijke vaten is opgetreden waardoor in sommige gevallen ook bodemmateriaal wordt

afgevoerd of het wegdek wordt gereinigd (Strukton Milieutechniek, persoonlijke communicatie). Het is te verwachten dat de verspreiding in het milieu relatief beperkt is omdat de omvang van de lekkage beperkt is en de sanering relatief snel na (ontdekking van) het incident plaatsvindt.

Bij ontdekking van dumpingen van vaten of vloeistoffen van afval van drugsproductie in oppervlaktewateren wordt ook meestal snel ingegrepen. Er zijn diverse voorbeelden bekend waar delen van sloten zijn afgedamd en leeggepompt om verspreiding van het afval in oppervlaktewater te beperken. Echter, wanneer het afval direct is geloosd op stromend oppervlaktewater of in grote wateren is het indammen van de emissie vaak niet haalbaar. Wanneer afval van drugsproductie wordt geloosd op het riool, wordt dit eigenlijk nooit ontdekt tenzij hoeveelheden zo groot zijn dat ze de werking van de rioolwaterzuivering beïnvloeden (30) of wanneer dat (achteraf) bij gedetailleerde chemische analyses van het rioolwater aan het licht komt (4, 32). Het handelingsperspectief is beperkt omdat rioolwater niet (lang) kan worden opgeslagen.

Wanneer afval van drugsproductie in bodem wordt geïnfiltreerd blijft de sanering vaak lang op zich wachten, temeer omdat dit vaak leidt tot rechtszaken over wie verantwoordelijk is voor het opruimen van de bodemverontreiniging. Er zijn voorbeelden bekend waar dit jaren duurt, wat betekent dat de verontreinigingen zich verder in de bodem verspreiden. Bij de uitvoering van bodemsanering worden doorgaans de pH en aanwezigheid van vluchtige organische stoffen als indicatoren gebruikt. De begrenzing van de sanering wordt bepaald aan de hand van afwijkingen in pH of vluchtige organische oplosmiddelen.

Het is niet bekend of en in welke situatie de saneringen ook de emissies van de grondstoffen, tussenproducten, katalysatoren, reagentia en eindproducten beperken. Om deze reden onderzoeken we zowel op gesaneerde als niet gesaneerde locaties naar resten van het afval van de productie van drugs (zie Hoofdstuk 7). Daarbij is met name aandacht voor organische microverontreinigingen zoals de drugs zelf, hun (pre)precursoren en onzuiverheden en bijproducten die op de lange termijn de bodem en het grondwater, dat kan gebruikt worden als bron van drinkwater, kunnen verontreinigen.

3 Resultaten Workshop ‘Illegale Bodemverontreiniging en de invloed op de Ondergrond’

In mei 2022 is er een bijeenkomst geweest op KWR als kick-off van het BTO project ‘Illegale Bodemverontreiniging en de invloed op de Ondergrond’ (IBO) waarvan dit rapport onderdeel uitmaakt. Voorafgaand aan deze bijeenkomst zijn de volgende vragen gesteld aan alle deelnemers. Deze deelnemers waren experts uit de (drink) watersector alsook experts van politie en omgevingsdiensten die te maken krijgen met illegale dumps van afval en ontmantelingen van drugslaboratoria.

- Hoe vaak heeft u te maken gehad met een dumping in of in de buurt van de drinkwater beschermingsgebieden?
- Als dat het geval was, hoelang duurde het dan voordat u op de hoogte was?

In Tabel 4 zijn de antwoorden samengevat.

Tabel 4: Antwoorden op de vragen gesteld voorafgaand aan de workshop

Deelnemer	Antwoord
Evides	Naar mijn weten zijn 2 tot 3 dumpingen aangetroffen. De terreinbeheerders hebben korte lijnen met politie, dus het signaleren van dumpingen gaat meestal snel. Toch kan het soms ook langer duren.
Brabant Water	Er zijn geen dumpingen in het waterwingebied aangetroffen, maar wel tientallen dumpingen in de beschermingszones van de waterwingebieden.
HWL	Geen weet van dumpingen
Vitens	Hopelijk komen drugsafvallozingen hoger op de agenda, want nu is er nauwelijks een beeld. Toch gebeurt het waarschijnlijk vaker dan we weten. Hoelang het duurt voordat een lozing gemeld of gesignaleerd wordt, is niet bekend.
Oasen	Tot nu toe hebben we geen last gehad van lozingen of dumpingen, Dit is vermoedelijk omdat de omgeving nabij waterwinningen van Oasen erg open is (geen begroeiing). Daardoor lijken de locaties voor criminelen niet erg geschikt voor het dumpen of lozen van afval.
WML	Regelmatig worden drugsdumps in Limburg aangetroffen. Het gaat om verschillende typen dumpingen, zoals restanten van wiet, coke wasserijen en synthetische drugs. Dit wordt gemeld wordt bij de terreinbeheerders. Hoe lang het duurt voordat dit gesignaleerd wordt fluctueert.
WLN	Weinig bekend over de drugsdumpingen
DJSOC	DJSOC heeft veel te maken met drugslozingen natuurlijk, ongeveer 30-40 per jaar in voornamelijk Vlaanderen. Een belangrijke tool is Narcoview ^a . Daar wordt veel geld in geïnvesteerd om beter zicht te krijgen over het aantal dumps.

De Watergroep
(BE)

Er is nu nog weinig vernomen, maar er is wel aandacht voor deze dumps.

^aNarcoview <https://ec.europa.eu/info/funding-tenders/opportunities/portal/screen/how-to-participate/org-details/970382278/project/101035959/program/31077817/details>

De deelnemers van de bijeenkomst is gevraagd welke onderzoeksactiviteiten nodig zijn bij het constateren van een incident met een bodemverontreiniging zoals een dump van (drugsproductie)afval of ontdekking van een langdurige potentiële emissie van (drugsproductie)afval.

In Tabel 5 zijn de antwoorden gesorteerd en samengevat.

Tabel 5: Samengevatte antwoorden op de vraag over welke onderzoeksactiviteiten relevant zijn bij het constateren van een bodemverontreiniging binnen of buiten een waterwingebied

Situatie	Antwoord
Bij aantreffen van recent gedumpt of geloosd afval	Meteen contact met de terreinbeheerders T=0 monsters van bodem water en gedumpt materiaal nemen en opslaan eventuele analyse van organische microverontreinigingen (eventueel met non-target analyse)
Bij aantreffen van historische verontreiniging of infiltratie van verontreinigde vloeistoffen	Diepte van verontreiniging bepalen Inventarisatie van lokale hydrologie en aansluitend masterplan opstellen en waarnemingsputten slaan en monsternemen analyse van organische microverontreinigingen (eventueel met non-target analyse)

Tevens is gevraagd welke maatregelen nodig zijn wanneer een verontreiniging binnen het waterwingebied of daarbuiten, in de beschermingszone worden aangetroffen.

In Tabel 6 zijn de antwoorden gesorteerd en samengevat.

Tabel 6: Samengevatte antwoorden op de vraag over welke maatregelen relevant zijn bij het constateren van een bodemverontreiniging binnen of buiten een waterwingebied

Situatie	Antwoord
Bij aantreffen van afval door omgevingsdienst binnen waterwingebied	Meteten starten met indammen en opruimen van de verontreiniging Meteten melding bij terreinbeheerders en andere betrokkenen zoals drinkwaterbedrijven
Bij aantreffen van afval door omgevingsdienst in de beschermingszone	Melding verloopt via omgevingsdienst en veiligheidsregio Melding van situatie en locatie aan waterbedrijf zodat waterbedrijf op basis van kennis van systeem en informatie over aard en omvang van verontreiniging kan inventariseren welke acties relevant zijn (onderzoek situatie, monitoring of niets)

4 Protocoltering van maatregelen na ontdekking van een dump of lozing

4.1 Historie van saneringsregelingen

Voor 2015 was een gemeente of grondeigenaar verantwoordelijk voor de kosten en opruimen van een dump of lozing van drugsproductie-afval. Eind 2014 werd in de 2e Kamer een amendement aangenomen waarmee voor drie jaar werd vastgelegd dat er jaarlijks een bedrag van 1 miljoen euro werd gereserveerd om 50% tegemoetkoming in de kosten van het saneren aan te kunnen vragen. De 1e Kamer heeft toen wel opgemerkt dat met de opruiming ook forensisch onderzoek moet worden verricht door de betreffende gemeenten met als doel de opsporing van de vervuilers. Zo kunnen de kosten voor de sanering worden verhaald op de veroorzaker. Dit amendement is later door het ministerie van Infrastructuur en Milieu en het interprovinciaal overleg uitgewerkt tot 'Amendement cofinanciering opruiming drugsdumpingen'. Voor de verdeling van de financiering was een verdeelsleutel voor de verschillende provincies van kracht op basis van het aantal aangetroffen drugsproductie afval dumpingen. Voor Noord-Brabant betekende dit bijvoorbeeld een subsidie van 33,5% van het totaal; 335.000 euro. Eind 2015 is dit convenant gepresenteerd op een bijeenkomst 'Samen tegen dumpingen' in Noord-Brabant.

In de uitwerking van dit convenant is beschreven dat elke provincie andere protocollen hanteerden voor het opruimen van drugsproductie afval. Wel werden in de uitwerking de regels aangegeven voor het in aanmerking komen van subsidie. Het was taak om die regels als leidend te nemen en het opruimprotocol daarbovenop te zien. Tot en met 2020 was deze regeling van kracht en is toen vervangen door de regelgeving 'subsidie opruimen drugsafval'. De subsidie wordt sinds 1 januari 2021 namens de provincies verstrekt door BIJ12. Deze regeling bleek initieel niet te worden uitgeput omdat er slechts een beperkt aantal subsidieaanvragen kwamen. Het Ministerie van Infrastructuur en Milieu heeft mede op advies van het RIVM (7) met financiële steun van het Ministerie van Justitie en Veiligheid de subsidieregeling voor het opruimen van afval van drugsproductie verruimd. Daardoor kunnen particulieren, privaatrechtelijke rechtspersonen en Staatsbosbeheer een subsidie aanvragen voor 100% van de kosten tot een maximum van € 200.000,-. Publiekrechtelijke rechtspersonen zoals gemeenten, omgevingsdiensten en waterschappen ontvangen 50% van de opruimkosten tot € 50.000,-. De kosten daarboven worden volledig vergoed, tot maximaal € 200.000,-. Daarnaast wordt maatwerk geleverd voor zogenoemde 'megadumpingen'; waarbij kosten voor sanering de plafonds voor de subsidie ruimschoots overstijgen, zoals het geval was op de Brabantse Wal nabij Halsteren (33). Ten slotte zal in 2024 deze regeling aflopen en bestaat de intentie om deze regeling te vervangen door een Rijksregeling met cofinanciering vanuit medeoverheden. Daarbij worden kosten tussen Rijk en (andere) overheden verdeeld en zullen problemen van kleine dumpingen, megadumpingen en lozingen alsook sanering van drugslaboratoria worden meegenomen (34).

4.2 Naar één landelijk protocol

In 2015 gaven Schoenmakers et al. aan (6) dat er geen eenduidig protocol voor het opruimen van afval van drugsproductie was. Zij noemen het voorbeeld dat in veel gevallen een burger de eerste melding doet en dat het soms even duurt voordat de juiste instanties worden gealarmeerd. Diverse regionale en lokale protocollen hebben er voor gezorgd dat er wel steeds duidelijkere werkaafspraken werden gemaakt. In 2015 is de eerste aanloop genomen om tot een gezamenlijk protocol te komen waarin de wensen van de bestuurlijke en strafrechtelijke partners samen komen. KWR heeft in 2020 tijdens een bijeenkomst van de Werkgroep van de Nationale Politie waar dit protocol is ontwikkeld de relevantie van afval van drugsproductie voor de (drink) watersector gepresenteerd (v1.0 zie bijlage III). Daarin heeft KWR voorgesteld om de drinkwaterbedrijven tijdig te informeren

over dumps of lozingen in of nabij winningsgebieden of in (oppervlaktewater) bronnen. De waterbedrijven kunnen dan zelf beslissen of dit impact heeft op hun bronnen en of maatregelen moeten worden getroffen. Een soortgelijke aanpak geldt ook als er een calamiteit (gerelateerd aan afval van drugsproductie of een andere chemische verontreiniging) plaatsvindt op een rioolwaterzuiveringsinstallatie waardoor tijdelijk ongezuiverd rioolwater in het oppervlaktewater terecht komt. Bijvoorbeeld de lozing van afval van de grootschalige productie van amfetamine op de RWZI van Baarle Nassau in 2016 en 2017 (30).

5 Analyses van milieumatrices

5.1 Introductie

In dit onderzoek onderscheiden we de vloeibare monsters en monsters van vaste matrices. Vloeibare monsters betreffen diverse waterige milieumatrices zoals oppervlaktewater of grondwater maar ook vloeibaar chemisch afval zoals reactiemengsels bestaande uit zuren, basen of organische oplosmiddelen. Vaste monsters betreffen milieumatrices als bodem of sediment of plantmateriaal maar ook onbekende chemische resten zoals grondstoffen en allerlei materialen zoals vaten, slangen en reactievaten die worden gebruikt bij de productie van synthetische drugs.

Procedures voor vloeibare en vaste (milieu) monsters

De voorbereiding van het monster hangt af van de matrix en de verwachte concentraties van de te analyseren organische grondstoffen, tussenproducten, onzuiverheden en eindproducten. Een vloeibaar monster kan direct worden geïnjecteerd of na verdunning worden geanalyseerd. Eventueel kan een zogenoemde 'clean-up' stap worden uitgevoerd als het monster veel andere organische stoffen bevat die de analyse kunnen verstoren of de detectie minder gevoelig maken.

Voor vaste matrices is het noodzakelijk een voorbereiding zoals een extractie uit te voeren. Daarbij is het doorgaans ook noodzakelijk om het extract verder te bewerken door middel van een clean-up stap, bijvoorbeeld door middel van vaste-fase-extractie omdat extracten van bodems, sediment of ander vast materiaal vaak heel veel organische stoffen bevatten die mee worden geëxtraheerd met de stoffen waar het onderzoek zich op richt. Deze kunnen de analyse verstoren of de detectie minder gevoelig maken. De noodzaak om het monster of extract te verdunnen of juist te concentreren hangt af van de verwachte concentratie. In veel milieumonsters, zeker in situaties waar mogelijk een breed scala aan organische stoffen in het milieu terecht is gekomen, is niet op voorhand te bepalen wat de concentratieniveaus van de te meten stoffen zullen zijn. Daardoor worden parallel verdunde en onverdunde monsters geanalyseerd. Vervolgens wordt na de analyse per monster en soms zelfs voor verschillende groepen van stoffen binnen hetzelfde monster besloten welke verdunning het meest geschikt is en het beste resultaat oplevert.

Doelstofanalyse

Voor het bepalen van organische verbindingen zoals resten van synthetische drugs zoals amfetamine, methamfetamine en MDMA kunnen met een doelstofanalyse zeer lage concentraties worden bepaald. Voor de kwantificering van deze concentraties is het essentieel om gebruik te maken van isotoop gelabelde interne standaarden (ILIS). Daarmee kan gecorrigeerd worden voor eventuele verliezen tijdens de extractieprocedure of clean-up. Tevens kunnen variaties geïntroduceerd door de analyse zoals bijvoorbeeld matrix suppressie (de matrix hindert de ionisatie en detectie waardoor het signaal van de betreffende stof wordt verlaagd) worden gecorrigeerd. In een doelstoffenmethode worden de meest ideale condities gekozen om de stoffen gevoelig en nauwkeurig te kunnen kwantificeren.

(suspect en) Non target screening (niet doelstof analyse)

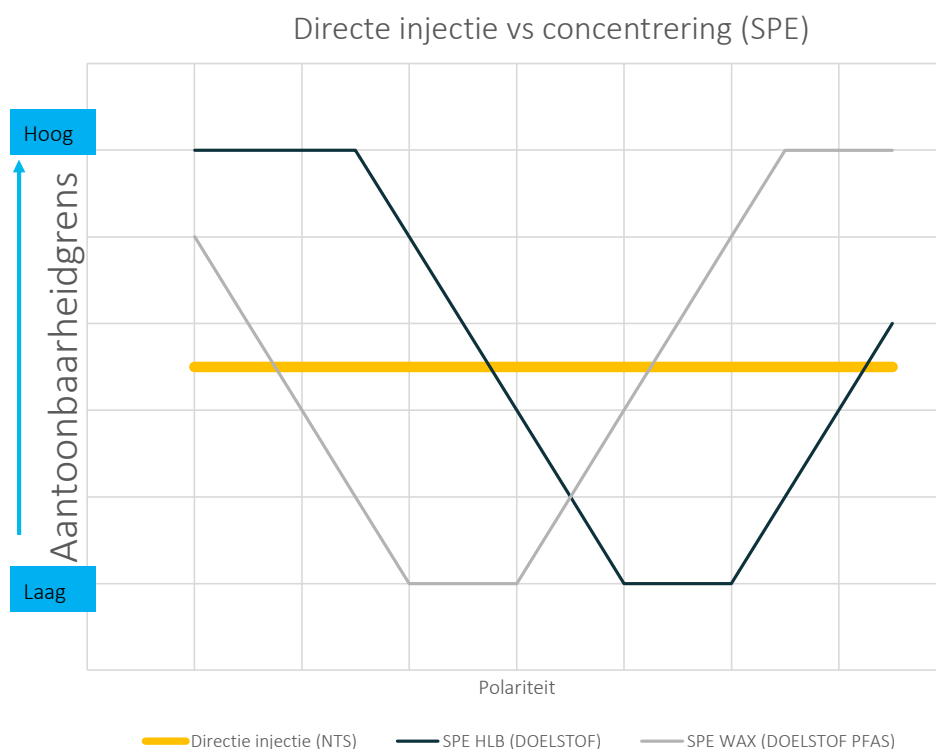
Een andere optie is om gebruik te maken van een zogenoemde suspect en non-target screenings methode (S-NTS) met hoge resolutie accurate massaspectrometrie. De analytische condities worden gekozen om een zo breed mogelijk spectrum van organische verbindingen te kunnen scheiden en meten. Daardoor is de meetgevoeligheid

doorgaans lager dan voor methoden die zijn geoptimaliseerd voor een beperkt aantal stoffen in een doelstofanalyse. Deze analyse levert informatie over de massa van onbekende stoffen op. Daaruit kan de (mogelijke) atomaire samenstelling van de onbekende stoffen (ook wel brutoformule genoemd) worden afgeleid. Vervolgens kan met behulp van referentiebibliotheken, geavanceerde data-analyse en 'expert judgement' een uitspraak worden gedaan over de (mogelijke) identiteit van de onbekende stof. Zolang echter geen referentiestandaarden (de betreffende stof in een referentiemonster) worden geanalyseerd is het niet mogelijk om de identiteit van de stof onomstotelijk te bewijzen. Evenmin is het dan mogelijk om de concentratie van de stof te bepalen.

In de resultaten van het veldonderzoek worden diverse stoffen beschreven. Dit zijn doelstoffen waarvan de identiteit bekend is en de concentraties kunnen worden bepaald. Daarnaast worden ook een hoop stoffen gerapporteerd waarvan de identiteit niet voor 100% kan worden geverifieerd. Er kan bijvoorbeeld geen onderscheid gemaakt worden tussen isomeren (verschillende stoffen met dezelfde atomaire samenstelling en dus ook dezelfde massa). Bovendien kan door het ontbreken van referentiestandaarden de concentratie van deze stoffen niet worden bepaald.

Directe injectie of vaste fase extractie?

In Figuur 10 is de globale relatie tussen de polariteit van stoffen en de aantoonbaarheidsgrens weergegeven. Daarbij representeert een hoge aantoonbaarheidsgrens een lage gevoeligheid. In het figuur is te zien dat de aantoonbaarheidsgrens van een breed spectrum aan stoffen bij directe injectie gemiddeld hoger is dan bij een methode specifiek geoptimaliseerd voor doelstoffen. Zoals bv een methode met SPE (Solid Phase Extraction; vaste fase extractie) afhankelijk van het gebruikte extractiemateriaal (HLB = Hydrophilic Lipophilic Balanced and WAX = Weak Anion Exchange) voor een bepaald polariteitsdomein of lading een hogere gevoeligheid kan worden bereikt omdat het extractiemateriaal goed in staat is de stoffen uit water te halen en in hoge concentraties in een relatief schone matrix aan te bieden. Het is voor stoffen buiten dat domein echter lastiger om deze stoffen te bepalen omdat zij niet goed door het extractiemateriaal worden geïsoleerd. Dit komt de extractie en daarmee ook de meetgevoeligheid niet ten goede. In deze studie is bewust gekozen voor directe injectie omdat we naast doelstoffen ook een breed spectrum van andere organische verontreinigingen die gerelateerd zijn aan de productie van synthetische drugs willen kunnen meten. De directe injectie is dan wel iets minder gevoelig voor een bepaald polariteit-domein, maar dekt een breder spectrum van (polariteiten van) stoffen af.



Figuur 10: Aantoonbaarheidsgrens doelstofmethoden versus S-NTS (suspect en non-target screening)

5.2 Chemische Analyse

Voorbewerking van waterige monsters

De watermonsters werden geëxtraheerd volgens een methode die elders in detail is beschreven (35, 36). In het kort wordt aan 500 mL monster een serie gedeutereerde (massa gelabelde, ILIS) stoffen toegevoegd. Vervolgens wordt het water gefiltreerd en geëxtraheerd met behulp van vaste-fase-extractie. De extracten worden daarna geconcentreerd tot 0,5 mL en geanalyseerd. De sediment- en bodemonsters zijn geëxtraheerd met een experimentele (niet volledig gevalideerde) methode op basis van een QUECHERS-aanpak (37, 38). Deze analyse was gebaseerd op de officiële AOAC-methode 2007.1, ontwikkeld voor de extractie van pesticiden uit levensmiddelen en enigszins aangepast voor toepassing in sediment en bodem op basis van literatuuronderzoek. In het kort is 15 g nat bodem- of sedimentmonster genomen en 5 mL zuiver water toegevoegd om een homogene 'modder; slurry' te maken. Vervolgens is 15 mL van een zure (1% v/v azijnzuur) acetonitril oplossing toegevoegd en zijn de gedeutereerde analogen van de illegale drugs aan het mengsel toegevoegd. Daarna wordt 6 g magnesiumsulfaat en 1,5 g natriumacetaat toegevoegd en gehomogeniseerd. Vervolgens wordt het geheel gecentrifugeerd bij ca. 3500 G gedurende minimaal 15 min. Na centrifugeren is 8 mL van het bovenstaande extract overgebracht naar een buis waar 1,2 g Magnesiumsulfaat en 400 mg PSA (primair secundair amine) aan is toegevoegd. Hiermee wordt het laatste restje water verwijderd uit de acetonitril laag en het extract gezuiverd met PSA van bijvoorbeeld suikers, organische zuren en pigmenten (37). Na nogmaals centrifugeren is 6 mL van de bovenstaande vloeistof bemonsterd, geconcentreerd tot 0,5 mL door verdamping van het oplosmiddel. Het concentraat wordt vervolgens geanalyseerd.

Alle monsters zijn geanalyseerd met hoge resolutie massaspectrometrie na vloeistofchromatografie scheiding (HPLC-Orbitrap-FUSION-MS-MS) met een resolutie van (100.000 m/z 400). Met deze techniek kunnen residuen van illegale drugs tot op laag niveau worden gekwantificeerd en bevestigd. Tevens kan in dezelfde analysestap ook

worden gescreend op organische verontreinigingen zoals grondstoffen, onzuiverheden en bijproducten die ook in het productieafval van deze drugs kunnen zitten.

5.3 Software-analyse

De ruwe datafiles van de hoge resolutie massaspectrometer werden vervolgens geanalyseerd door een specifiek programma, Compound Discoverer (Versie 3.2, Thermo Fisher Scientific). Dit programma is in staat om de datafiles volgens een specifieke workflow te analyseren. Dit is in feite de S-NTS, waarbij de ruwe data volgens onderstaande stappen softwarematig worden geanalyseerd.

1. Analyseren van alle spectra aanwezig in de ruwe datafiles
2. Kleine afwijkingen in de retentietijden corrigeren door uitlijnen op basis van interne standaarden
3. Detecteren van features¹ en uitsluiten van adducten
5. Vaststellen van de (meest waarschijnlijke) bruto formule aan de hand van isotopenpatronen
6. Vergelijking van meetgegevens van stoffen (i.e. features in MSMS spectra) met interne en externe bibliotheken

¹ Een feature bestaat uit een molecuulion (tot 4 cijfers achter de komma nauwkeurig) in het full scan spectrum en een retentietijd en eventueel een MS-MS spectrum

6 Sorptie van synthetische drugs en grondstoffen aan bodem

Vooraf

In het kader van het Masteronderzoek van Takeru Nishi is onderzoek gedaan naar de sorptie van diverse synthetische drugs en grondstoffen aan bodemmateriaal. De belangrijkste resultaten zijn hieronder samengevat. Het gehele rapport is toegevoegd als bijlage (zie Bijlage I).

6.1 Bodemmateriaal

Sorptie van stoffen aan bodem is sterk afhankelijk van de eigenschappen van de betreffende bodem zoals hoeveelheid organisch materiaal, korrelgrootte en minerale samenstelling, alsook de pH. In deze studie is bewust gekozen voor een zandige en relatief organisch arme bodem omdat bekend is dat dit type bodemmateriaal organische microverontreinigingen, zoals illegale drugs en aanverwante stoffen, minder goed zal tegenhouden (sorberen) dan organisch rijke bodems of bodems met klei. Bovendien kent Nederland diverse freatische (kwetsbare) grondwater winningen die worden afgedekt door dit type bodem, zoals in de Utrechtse heuvelrug en de Veluwe. Het bodemmateriaal is verzameld nabij een drinkwaterwinning van Vitens op de Utrechtse Heuvelrug (Figuur 11 en Figuur 12).



Figuur 11: Utrechtse Heuvelrug (binnen de paarse lijn) de bemonsteringslocatie is in de rode cirkel (met dank aan Vitens)



Figuur 12: Detailkaart van de rode cirkel in Figuur 11. De locatie waar het bodemmateriaal is verzameld is aangegeven met het rode kruis. De lichtblauwe punten zijn de putten waar het grondwater voor de productie van drinkwater wordt onttrokken.

Tabel 7 geeft relevante eigenschappen van de bodem weer.

Tabel 7: Karakteristieken van de bodem gebruikt in het sorptieonderzoek

Behandeling van het bodemmateriaal	Gemiddelde dichtheid (g/cm ³)	Gemiddelde porositeit (%)	Organisch koolstof gehalte (%)
onbehandeld	1,15	30,5	Niet bepaald
Vermalen en gehomogeniseerd	1,45	25,7	1,59

6.2 Experimentele opzet

Het sorptiegedrag van MDMA, methamfetamine, APAAN (alfa-fenylacetoacetonitril) en BMK is onderzocht. Het sorptie experiment is uitgevoerd gebaseerd op protocol 106 van de OECD (39) met enkele aanpassingen die in detail worden beschreven in Nishi, 2023 (40). In het kort is ongeveer 2 g gehomogeniseerd bodemmateriaal vermengd met 4 mL water dat is gespiked met de individuele componenten. De componenten zijn toegevoegd op negen verschillende concentratieniveaus van 1-300 µg/L. Vervolgens is de mix gedurende 48 u bij 21 (±1)°C rustig geschud en is na afloop en na centrifugeren de waterfase (supernatant) geanalyseerd. De afname van de stoffen in de waterfase ten opzichte van een controle zonder bodemmateriaal is gebruikt om de sorptie aan het bodemmateriaal te bepalen. Voor de studie zijn naast deze controle tevens blanko's meegenomen.

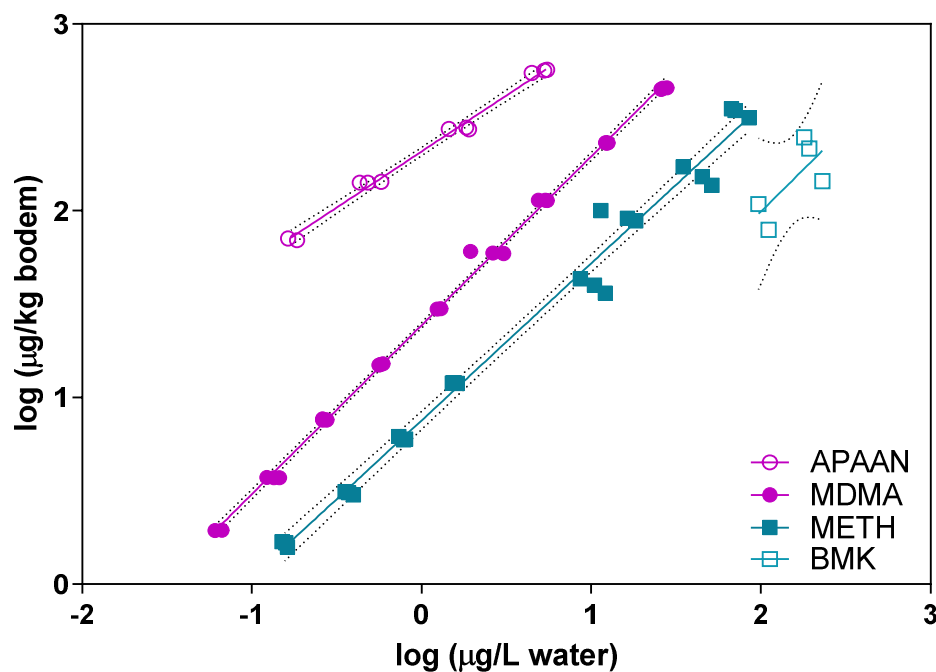
6.3 Resultaten

In Figuur 13 is de concentratie in het bodemmateriaal uitgezet tegen de concentratie in de waterfase. Voor visuele redenen zijn de assen log getransformeerd. Op de log getransformeerde data is een lineaire regressie uitgevoerd, wat neer komt op het fitten van een zogenaamde Freundlich isotherm.

$$C_d = K_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

$$\log(C_d) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_F) \quad (2)$$

waar de concentratie in het bodemmateriaal (C_d , $\mu\text{g/kg}$) een functie is van de Freundlich sorptiecoëfficiënt (K_F , L/kg), de concentratie in de waterfase (C_e , $\mu\text{g/kg}$) en de Freundlich constante (n , eenheidloos) (41). Als de Freundlich constante niet (significant) van 1 verschilt is de sorptie lineair. Dat wil zeggen dat de concentratie in de waterfase en het bodemmateriaal over het getoetst concentratiebereik een gelijke verhouding kennen. De sorptiecoëfficiënt K_F is dus onafhankelijk van de concentratie van de getoetste stof. Als deze waarde kleiner dan 1 is, neemt de sorptie coëfficiënt af bij hogere concentraties. Dit wordt vaak waargenomen voor adoptieprocessen waar de sorptiecapaciteit van het sorptiemateriaal een beperkende factor is. Bij een Freundlich contante boven de 1 neemt de sorptie aan de bodem of ander vast materiaal toe met toenemende concentraties, dit wordt nauwelijks waargenomen. In de laatste twee gevallen is de sorptiecoëfficiënt K_F afhankelijk van de concentratie van de getoetste stof. De resultaten van de experimenten staan vermeld in Tabel 8.



Figuur 13: Sorptie isothermen van de bestudeerde synthetische drugs en grondstoffen (let op de logaritmische schaal)

Tabel 8: Sorptiecoëfficiënten van de bestudeerde synthetische drugs en grondstoffen uit deze studie en literatuur

Stof	K_F (L/kg) bij een concentratie van 1 µg/L (95% CL)	n (95% CL)	K_F (OC) bij een concentratie van 1 µg/L (deze studie)	$K_{(OC)}$ van drie sedimenten Pal et al. bij concentratie van 1000 µg/L (42)	$K_{(OC)}$ op basis van EPISuite model (US EPA 2023)(43)
MDMA	24,3 (23,4 tot 25,2)	0,90 (0,89 tot 0,92)	1530	431; 324; 566	170
APAAN	207 (197 tot 218)	0,60 (0,56 tot 0,64)	13020	Geen gegevens	108
Methamfetamine	7,5 (6,7 tot 8,4)	0,84 (0,80 tot 0,89)	473	243; 145; 261	202
BMK	1,6 ¹	0,90 ¹	99	Geen gegevens	144

¹ Sorptiecoëfficiënt is niet goed te bepalen door zeer beperkte sorptie aan het bodemmateriaal, wel is duidelijk dat de sorptiecoëfficiënt zeer laag is

6.4 Conclusies

- De zanderige, organisch arme bodem waarmee de sorptiestudie is uitgevoerd is representatief voor zandgronden in Nederland. Dit zijn gronden boven de meest kwetsbare freatische (onbeschermde) grondwaterwinningen.
- De voor organisch koolstof gecorrigeerde sorptiecoëfficiënt MDMA en methamfetamine is iets hoger dan gevonden voor drie sedimenten in een studie van Pal et al. (59). De studie van Pal et al. is echter uitgevoerd bij veel hogere concentratieniveaus. De sorptiecoëfficiënt is bepaald voor een 1000 maal hogere water concentratie (1 mg/L). De verschillen in sorptiecoëfficiënt tussen de voorliggende studie en de studie van Pal et al. kunnen worden verklaard door de afname van de sorptiecoëfficiënt bij toenemende concentratie, zoals is af te leiden uit de Freundlich contante (n_F) die significant lager dan 1 was (Tabel 8). Dit laat zien dat het bij het inschatten van het milieugedrag van de stoffen in bodems van belang is rekening te houden met het concentratieafhankelijke sorptiegedrag.
- Als we de gemodelleerde sorptiecoëfficiënten vergelijken met de waargenomen sorptiecoëfficiënten zien we dat de coëfficiënten van MDMA ongeveer een ordegrrootte en APAAN twee ordegrrootte hoger zijn dan gemodelleerd. Dit heeft waarschijnlijk te maken met relevante bijdrage van elektrostatische interacties met geladen oppervlakken van het bodemmateriaal. Dergelijke interacties worden niet in het generieke sorptiemodel meegenomen. De sterk non-lineaire sorptie van APAAN ($n_F = 0.60$) is hiervoor ook een aanwijzing.
- Het sorptiegedrag is van belang voor de vertraging (en verdunning) van deze stoffen in de bodem voordat ze in bronnen van drinkwater terecht kunnen komen. Op basis van de resultaten kan worden geconcludeerd dat BMK nauwelijks door de bodem wordt vastgehouden en met het water mee zal stromen. Methamfetamine, MDMA en vooral APAAN zullen langzamer uitspoelen. Dit is (op kortere termijn) gunstig voor het grondwater, maar minder gunstig voor de bodem, omdat deze stoffen kunnen ophopen in de bodem. Als we de gemeten sorptiecoëfficiënt hanteren in het gemodelleerde scenario van het transport van maaiveld naar een winning op 300 m afstand van Emke *et. al.* (8)), zou de MDMA niet 16

jaar later in de winning terecht komen, maar bijna tien keer later. Daarbij is het realistisch dat de piekconcentratie door dispersie/diffusie (niet expliciet meegenomen in het model) sorptie en afbraak aanmerkelijk minder hoog zal zijn.

7 Veldonderzoek

De chemische verontreinigingen in afval van de productie van synthetische drugs en zijn afhankelijk van de gebruikte grondstoffen, syntheseroutes en condities tijdens de verschillende reactiestappen. Het is daarom lastig om te bepalen welke stoffen in welke mate overblijven en potentieel in het milieu terecht komen als het afval wordt gedumpt of geloosd. Daarom is in dit hoofdstuk onderzoek gedaan op twee locaties die zijn verontreinigd met afval van de productie van synthetische drugs. Deze locaties zijn niet representatief voor alle emissielocaties noch voor alle productieprocessen maar schetsen wel een beeld van de stoffen die vrij kunnen komen bij een dump of lozing en of en hoe deze stoffen zicht in het milieu kunnen verspreiden.

7.1 Selecteren en verkrijgen van toegang tot monsterlocaties

Negen onderzoeklocaties zijn geselecteerd op basis van een workshop in mei 2022 (Hoofdstuk 3) en navolgende discussies met drinkwaterbedrijven, Nationale politie, saneerders en de Belgische Federale politie. In Tabel 9 staan deze locaties omschreven zonder de identiteit van de locaties te onthullen. Bij het benaderen van grondeigenaren, beheerders, overheden en handhavers bleek echter dat toestemming voor bemonstering van oppervlaktewater en/of grondwater en bodem en/of sediment zeer lastig te verkrijgen was.

Tabel 9: Kandidaat onderzoeklocaties

Locatie	Onderzoekswaarde	Bemonsterd	Notitie
Aangelegde infiltratieput waar grote hoeveelheid afval van de productie van vermoedelijk synthetische drugs is geloosd. Gesitueerd in een natuurgebied (bos) met zandige bodem. Twee jaar na aantreffen nog niet gesaneerd	Zeer geschikt voor onderzoek door grote omvang en verstreken tijd tussen emissie en onderzoek	Nee	Geen toestemming door lopende rechtszaken over saneringskosten met grondeigenaren / beheerders en overheden
Uitgebrand MDMA laboratorium met naast het laboratorium een aangelegde 'infiltratiegeul' voor het gegenereerde afval	Zeer geschikt voor onderzoek door aanvullende informatie over geproduceerde drug en gehanteerde methode en verstreken tijd tussen emissie en onderzoek	Nee	Na diverse gesprekken geen toestemming van eigenaar (verhuurder van pand) en familie om monsters te nemen. Gerechtelijk onderzoek over betrokkenheid familie liep nog
Twee aangelegde infiltratieputten waar onbekende hoeveelheid afval van de productie van synthetische drugs is geloosd. Gesitueerd in een bos nabij landbouwgebied en nabij grondwaterwinning, is nog	Zeer geschikt voor onderzoek door beschikbare informatie en aangelegde infrastructuur (waarnemingsputten)	Nee	Drie grondeigenaren en externe onderzoeksbureau betrokken. Gemeente initieel terughoudend, uiteindelijk was onderzoek niet meer opportuun

niet gesaneerd Bemonsteringsinfrastructuur van extern onderzoeksbureau is beschikbaar.			
Dump afval van MDMA productie op overheidsterrein nog niet gesaneerd	Geschikte locatie	Nee	Ondanks tussenkomst van lokaal drinkwaterbedrijf is geen toestemming van overheidsinstantie verleend voor bemonstering
Reeds gesaneerde locatie waar lozing van afval van een amfetamine laboratorium heeft plaatsgevonden	Geschikte locatie. Grond afgegraven tot enkele meters en afgedekt. Amfetamine aantoonbaar in grondwater	Nee	Lokale gemeente wil meewerken, particuliere eigenaar niet
Vermoeden van resten van afval van drugsproductie op basis van aangetroffen organische oplosmiddelen (tolueen) in waarnemingsput van drinkwaterbedrijf	Geen locatie bekend waar emissie heeft plaatsgevonden. Wel is de grond gebruikt voor adsorptie experimenten (zie hoofdstuk 6)	Nee	Omdat de oorsprong en locatie van de verontreiniging niet bekend was kon geen onderzoek worden uitgevoerd
Reeds gesaneerde locatie waar onbekende hoeveelheid afval van drugsproductie in een sloot naast een publieke locatie is geloosd. Tot twee keer toe.	Geen ideale locatie in relatie tot bodemverontreiniging, wel relevant voor oppervlaktewaterverontreiniging	Ja (Locatie 1)	Omgevingsdienst en politie geven toestemming en aanvullende informatie
Productie van drugs in afgelegen bosgebied. Aangetroffen afvalvaten mogelijk ook afval van de productie verbrand. Omvang en exacte locatie van emissie onbekend	Interessante locatie, maar omvang en exacte plaats van infiltratie/lekkage van afval op de bodem is onbekend. Schade aan begroeiing en aangetroffen verbrande resten zijn gebruikt om bemonstering uit te voeren	Ja (Locatie 2)	Toestemming en hulp van saneerder betrokken bij het opruimen van gedumpte materialen
Sloot achter illegaal laboratorium waarvan niet bekend is of afval op de sloot is geloosd	Geen ideale locatie omdat onbekend is of van drugsproductie in de slot terecht is gekomen	Ja	Geen resten in slootwater aangetroffen, daarom geen aanvullend onderzoek gedaan en zijn resultaten niet opgenomen in rapportage

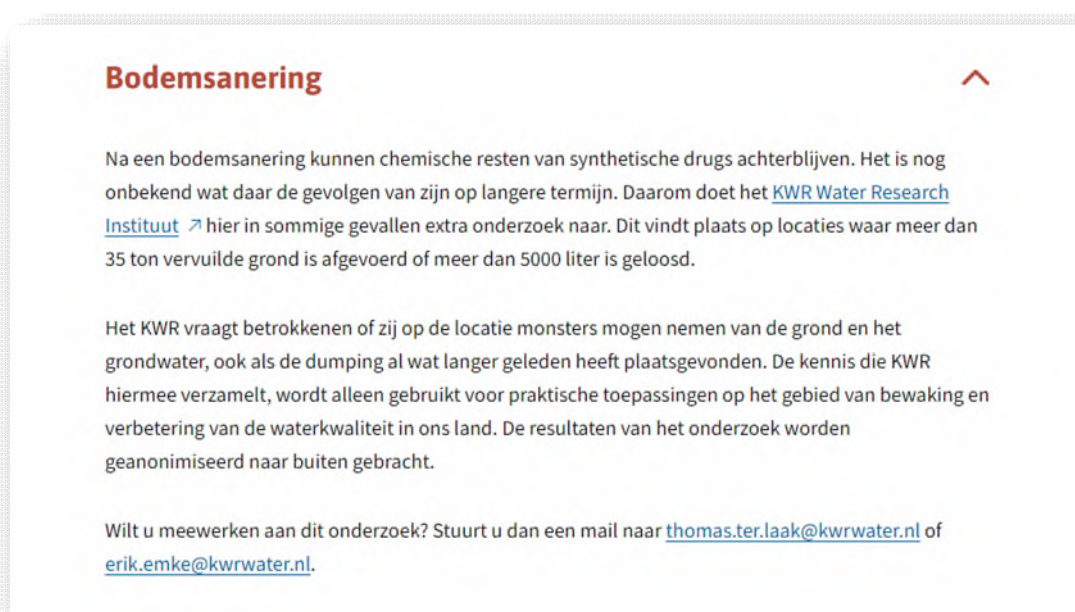
Op locaties waar reeds gesaneerd was bestond bij de betrokken partijen de angst dat resten werden aangetroffen die aanleiding zouden kunnen geven tot aanvullende sanering. Daarom is met BIJ12 (zie Figuur 14), de landelijke organisatie die subsidies verstrekt voor de sanering, de afspraak gemaakt dat een tweede sanering ook subsidiabel was. Desalniettemin heeft dit niet geleid tot toestemming om op dergelijke reeds gesaneerde locaties onderzoek te

mogen doen met uitzondering van één locatie waar het waterschap de beheerder was en de lokale politie toestemming gaf voor onderzoek.

BIJ12; de uitvoerder van de regeling 'subsidie opruiming drugsafval'

Bij12 is de organisatie die in 2021 de uitvoering van de regeling subsidie opruimen drugsafval heeft overgenomen voor alle provincies in Nederland van de provincie Noord-Brabant. Bij het zoeken naar geschikte locaties voor meer onderzoek is dit een van de organisaties die kennis heeft over waar interessante locaties zijn voor onderzoek. In overleg met BIJ12 hebben wij een tekst aangeleverd die op de website is geplaatst.

Zie ook <https://www.bij12.nl/onderwerp/subsidieregeling-opruiming-drugsafval/aanvragen/> / Onderwerpen/Subsidieregeling opruiming drugsafval/Aanvragen subsidie opruimen drugsafval/Bodemsanering



Bodemsanering

Na een bodemsanering kunnen chemische resten van synthetische drugs achterblijven. Het is nog onbekend wat daar de gevolgen van zijn op langere termijn. Daarom doet het [KWR Water Research Instituut](#) hier in sommige gevallen extra onderzoek naar. Dit vindt plaats op locaties waar meer dan 35 ton vervuilde grond is afgevoerd of meer dan 5000 liter is geloosd.

Het KWR vraagt betrokkenen of zij op de locatie monsters mogen nemen van de grond en het grondwater, ook als de dumping al wat langer geleden heeft plaatsgevonden. De kennis die KWR hiermee verzamelt, wordt alleen gebruikt voor praktische toepassingen op het gebied van bewaking en verbetering van de waterkwaliteit in ons land. De resultaten van het onderzoek worden geanonimiseerd naar buiten gebracht.

Wilt u meewerken aan dit onderzoek? Stuur u dan een mail naar thomas.ter.laak@kwrwater.nl of erik.emke@kwrwater.nl.

Figuur 14: BIJ12 oproep op de website om mee te doen aan wetenschappelijk onderzoek.

Bij locaties waar nog niet was gesaneerd was onderzoek meestal ongewenst omdat (juridische) processen over de (bekostiging van de) sanering en zaken tegen betrokken verdachten vaak nog liepen. Daardoor verliep het vinden van een geschikte locatie waar met toestemming onderzoek kon worden verricht zeer stroef. Uiteindelijk is één locatie waar wel afval bovengronds is opgeruimd maar geen bodemsanering heeft plaatsgevonden onderzocht. In Tabel 9 staan de geselecteerde kandidaat-locaties voor het veldonderzoek met enkele kenmerken van deze locaties. Ook is weergegeven of de locaties uiteindelijk onderzocht zijn.

7.1.1 Toegang tot locaties voor milieuchemisch onderzoek

Op al deze locaties is vermoedelijk afval van drugsproductie in het milieu terechtgekomen. Soms was dit direct in lokaal oppervlaktewater en soms op of in de bodem. Gedeeltelijk betrof dit reeds gesaneerde locaties en gedeeltelijk betrof dit locaties die (vooralsnog) niet gesaneerd waren. De niet gesaneerde locaties bleken echter moeilijk toegankelijk vanwege lopende (juridische) discussies over sanering, kosten, verantwoordelijkheden en lopende of afgeronde subsidietrajecten voor sanering. In sommige gevallen waren particuliere eigenaren betrokken die geen interesse hadden in onderzoek naar de verontreinigingen op hun grond, in andere gevallen waren verschillende publieke eigenaren betrokken waarvoor het onderzoek ongewenst was. Ook op gesaneerde locaties

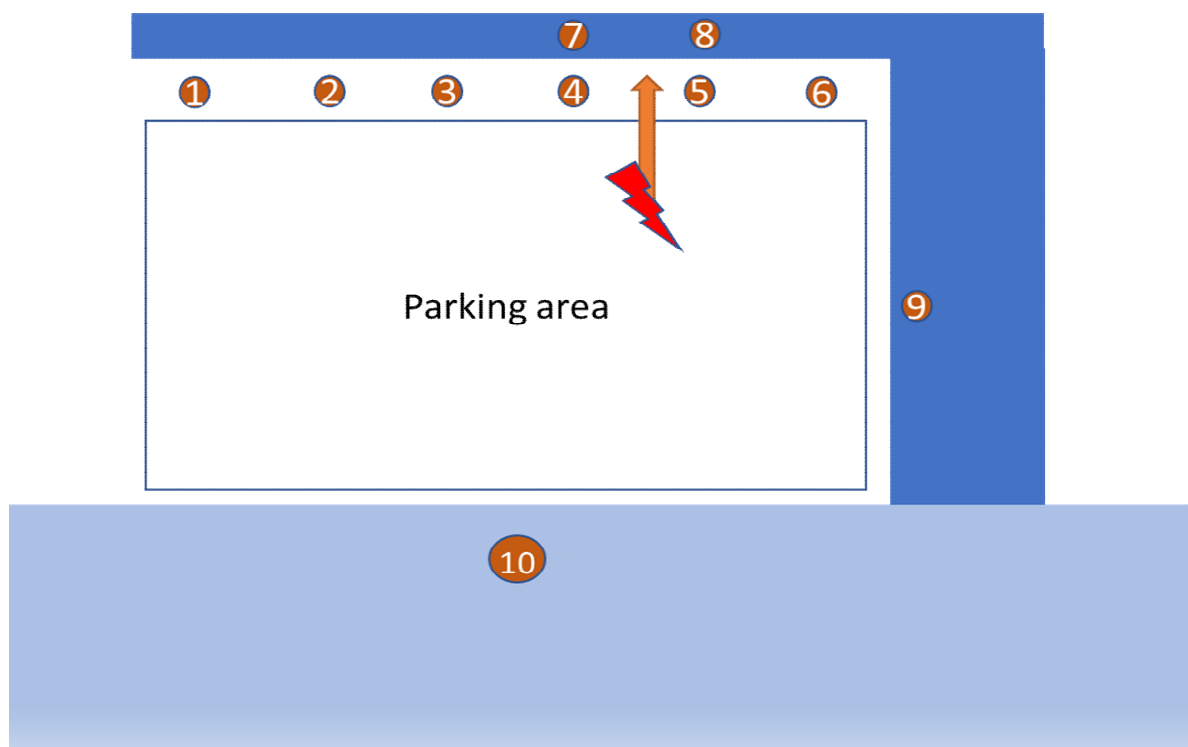
was toestemming voor onderzoek lastig. Zo zou onderzoek op gesaneerde locaties kunnen leiden tot mogelijke vondsten van residuen die aanvullende sanering zouden kunnen vereisen.

Uiteindelijk zijn twee locaties geselecteerd voor analyse. Tevens is oppervlaktewater bemonsterd nabij een voormalig illegaal drugslaboratorium. Het was echter niet bekend of dit laboratorium ook afval op de nabijgelegen sloot heeft geloosd. Uit het onderzoek bleek dat er geen resten van drugsproductie in de sloot werden aangetroffen. Daarom zijn de resultaten van deze analyse niet in de voorliggende rapportage opgenomen. Het onderzoek van de andere twee locaties wordt hieronder per locatie belicht.

7.2 Locatie 1

7.2.1 Situatieschets

Op locatie 1 werd bij twee opeenvolgende gelegenheden afval van drugsproductie geloosd in een regenwaterafvoer van een parkeerplaats die rechtstreeks in verbinding stond met een sloot van ongeveer 2 m breed. Deze sloot was ongeveer 30 m lang en stond in verbinding met een bredere sloot van ongeveer 10 m breed en 30 m lang (Figuur 15). De brede sloot stond op zijn beurt in verbinding met een kanaal van ongeveer 15 m breed dat in open verbinding stond met de polder- en boezem-infrastructuur van de regio. De sloten en kanalen zijn ontworpen om water van het land en opkomend kwelwater af te voeren. Daarom wordt in dit specifieke geval geen infiltratie van oppervlaktewater in de bodem en het grondwater verwacht, aangezien de stroomrichting van kwelwater zich in de tegenovergestelde richting beweegt. In Figuur 15 zijn de monsterlocaties schematisch weergegeven.



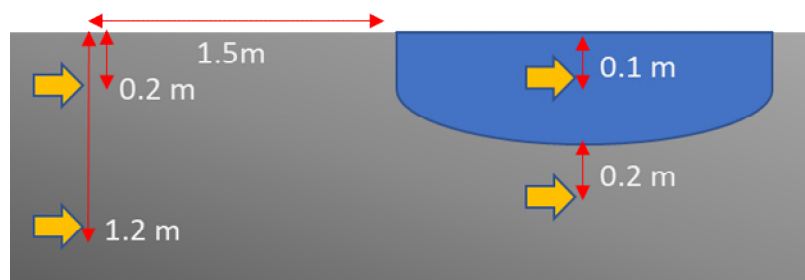
Figuur 15: Schematische kaart van de bemonsteringsplaatsen, de rode bliksemschicht geeft het emissiepunt aan in een drainagepijp die uitmondt in de kleine sloot (oranje pijl). Op monsterpunten 1 t/m 6 zijn bodemmonsters genomen op een diepte van 0,2 m en 1,2 m, op punten 7-10 zijn watermonsters en sedimentmonsters genomen

7.2.2 Geschiedenis van de verontreiniging

De locatie werd in 2021 in een paar dagen tijd twee keer verontreinigd met afval van de drugsproductie. Kort na de ontdekking van de eerste lozing werd de sloot geïsoleerd met een metalen damwand. Direct na het isoleren heeft hoogstwaarschijnlijk 's nachts een tweede lozing plaatsgevonden. Vervolgens werden de sloot en het aangrenzende water volledig drooggelegd om het afval van drugsproductie te verwijderen en emissies naar het lokale en regionale watersysteem te voorkomen. Uit een eerste chemische analyse van vluchtige organische chemicaliën en zuren bleek de aanwezigheid van oplosmiddelen zoals acetonitril en tetrahydrofuraan en een uitzonderlijk lage pH. Daarnaast werden residuen van amfetamine, methamfetamine en MDMA in het water aangetroffen, maar er werden geen kwantitatieve resultaten van de drugs en bijproducten gerapporteerd. De verontreinigde sloot werd gesaneerd door het water van de verontreinigde sloot en de bovenste laag van het sediment te verwijderen. De sanering werd begeleid door een handheld foto-ionisatiedetector (PID). Dit instrument kan residuen van vluchtige organische chemicaliën zoals oplosmiddelen in de lucht detecteren. De sanering werd gestopt toen de vluchtige verbindingen op de locatie onder een gedefinieerde drempelwaarde lagen. Het volume van het geloosde afval is niet bekend.

7.2.3 Bemonstering

Het sediment en het water van de kleine sloot is op 30 september 2022 bemonsterd op twee locaties nabij de uitmonding van de drainagepijp (Figuur 15, locaties 7 & 8), terwijl de grote sloot op één locatie werd bemonsterd (locatie 9), en het kanaal eveneens op één locatie werd bemonsterd (locatie 10). Daarnaast werden grond en grondwater bemonsterd op zes locaties langs het traject van de kleine sloot, ongeveer 3-4 m van elkaar (Figuur 15, locaties 1-6) en op 1,5 m afstand van de slootkant. Deze bodem- en grondwatermonsters werden genomen om na te gaan of er residuen van afval van de drugsproductie in de oevers van de sloot en in het plaatselijke grondwater waren geïnfiltreerd. In Figuur 15 en Figuur 16 wordt de bemonsteringsstrategie gevisualiseerd. De nummers 1-6 geven de plaats aan van de bodemmonsters die op -0,2 en -1,2 m onder het maaiveld (respectievelijk boven en onder de grondwaterspiegel) zijn genomen. De nummers 7 en 8 staan voor de locaties in de kleine sloot, nummer 9 in het bredere oppervlaktewater en nummer 10 in het kanaal waar oppervlaktewater- en sedimentmonsters zijn genomen. De oppervlaktewatermonsters werden genomen vóór de sedimentbemonstering om te voorkomen dat de integriteit van de waterkolom zou worden verstoord door de sedimentbemonstering. De monsters werden ongeveer een jaar na het incident/de incidenten en sanering genomen.



Figuur 16: Doorsnede van de plaats waar de monsters zijn genomen (monsterpunten 1 t/m 6)

De verwerking en analyse van de monsters is beschreven in Hoofdstuk 5.

7.2.4 Resultaten

In

Tabel 10 zijn de resultaten van de analyses naar resten van MDMA, amfetamine en methamfetamine weergegeven.

Tabel 10: Resten van drugs in monsters van oppervlaktewater, sediment en bodem

Monster	MDMA		Amfetamine		Methamfetamine	
	Water (ng/L)	Sediment of bodem (µg/kg droog-gewicht)	Water (ng/L)	Sediment of bodem (µg/kg droog-gewicht)	Water (ng/L)	Sediment of bodem (µg/kg droog-gewicht)
Kleine sloot (monsterpunt 7)	19	26	143	32	273	179
Kleine sloot (monsterpunt 8)	19	96	2225 ¹	246	1095 ¹	311
Grote sloot (monsterpunt 9)	4	2	21	4	18	14
Kanaal (monsterpunt 10)	3	7	< 1	0,4	7	5
Bodem en grondwater (monsterpunt 1, diepte -0.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1
Bodem en grondwater (monsterpunt 1, diepte -1.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1
Bodem en grondwater (monsterpunt 2, diepte -0.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1
Bodem en grondwater (monsterpunt 2, diepte -1.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1
Bodem en grondwater (monsterpunt 3, diepte -0.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1
Bodem en grondwater (monsterpunt 3, diepte -1.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1
Bodem en grondwater (monsterpunt 4, diepte -0.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	1.0
Bodem en grondwater (monsterpunt 4, diepte -1.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1
Bodem en grondwater (monsterpunt 5, diepte -0.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1 ²
Bodem en grondwater (monsterpunt 5, diepte -1.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1
Bodem en grondwater (monsterpunt 6, diepte -0.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1
Bodem en grondwater (monsterpunt 6, diepte -1.2 m)	n.a.	< 1	n.a.	< 1	n.a.	< 1

¹ De concentraties waren tot een factor 8 hoger dan de hoogste concentratie in de kalibratiecurve. Daarom zijn de waargenomen concentraties geëxtrapoleerd, resultaten kunnen dus minder nauwkeurig zijn.

² Aanwezig in het monster boven de aantoonbaarheidsgrens maar onder de kwantificeringsgrens
n.a.: niet geanalyseerd

Naast MDMA, amfetamine en methamfetamine werd de waarschijnlijke aanwezigheid van 60 precursoren, tussenproducten, reactanten en bijproducten in de monsters gescreend met behulp van zogenaamde suspect screening. Deze lijst is gebaseerd op een lijst van producten die in eerder onderzoek naar afvalresten van drugsproductie zijn geïdentificeerd (4). Aangezien deze stoffen niet volledig kunnen worden geïdentificeerd, zijn strenge criteria toegepast om hun mogelijke aanwezigheid te evalueren. De criteria waren: een duidelijke piekvorm en integratie en een hoge mzVault-score (>75%), deze score is een indicatie voor de match met het referentiespectrum uit de bibliotheek. De volledige identiteit en de concentraties van deze stoffen konden echter niet worden vastgesteld omdat er geen referentiestandaarden van deze chemische stoffen beschikbaar zijn.

Vervolgens is de gemeten intensiteit van de aangetroffen 'features' die vermoedelijk een van deze 60 stoffen representeerde op de verschillende monsterpunten vergeleken. Daarbij werden responsen op monsterpunt 7, 8 (kleine sloot) en 9 (grote sloot) vergeleken met die van het kanaalwater (monsterpunt 10), dat als referentie werd beschouwd. Als deze features, die vermoedelijk enkele van de 60 gezochte stoffen representeren, structureel hogere concentraties hebben in de locaties nabij het emissiepunttussen, dan geeft dat een extra indicatie dat deze features daadwerkelijk stoffen vertegenwoordigen, afkomstig van de emissie van afval van drugsproductie (44). Dit resulteerde in de selectie van zes van de 60 chemische stoffen in de verdachtenlijst die indicatief konden worden bepaald en afwijkende concentraties op een of enkele monsterpunten vertoonden. Het identificatieniveau van deze suspect stoffen was 4 op de schaal van Schymanski (40). De aanwezigheid van afwijkende waarden nabij het punt van historische emissie geeft echter een extra indicatie dat het stoffen betreft die te maken hebben met de lozing van het drugsproductie omdat ze niet alleen op basis van hoge resolutie massa spectrometrische analyse overeenkomsten vertonen met stoffen die voorkomen in drugproductieafval maar tevens hogere waarden laten zien nabij het punt van emissie van afval van drugsproductie.

In Tabel 11 staan de relatieve concentraties van resten van de zes geselecteerde verdachte stoffen op monsterpunt 7, 8 (kleine sloot) en 9 (grote sloot) ten opzichte van monsterpunt 10 (kanaal) dat wordt gezien als referentie. De werkelijke concentraties van de precursoren konden niet worden bepaald omdat er geen referentiestandaarden van deze chemische stoffen beschikbaar waren, de relatieve respons van de meting kan echter wel gebruikt worden als indicatie van de concentratieverhoudingen van deze stoffen tussen de monsterpunten. Daarbij is monsterpunt 10 als referentielocatie op 1 gesteld.

Tabel 11: : Suspect screening van de drugs en drugsgelateerde stoffen zoals precursoren, tussenproducten, verontreinigingen en reagentia.

Geïdentificeerde stoffen (i.e. de drugs) en stoffen die mogelijk aanwezig zijn in de monsters (i.e. features met overeenkomstige karakteristieken als de beoogde stoffen)	Ratio kleine sloot (monsterpunt 7) : kanaal (monsterpunt 10)	Ratio kleine sloot (monsterpunt 8) : kanaal (monsterpunt 10)	Ratio grote sloot (monsterpunt 9) : kanaal (monsterpunt 10)
MDMA	6,3	6,3	1,3
Amfetamine	>143	>2225	>21
Methamfetamine	36	62	2,8
2-norpinene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl) ¹	42	90	7,9
oleic acid ¹	11	8,1	1,0
5-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-methylpent-4-en-2-one ¹	1,9	5,9	1,0
N-formylamfetamine ¹	1,3	2,5	0,8
efedrine ¹	0,2	0,1	1,1
norefedrine ¹	0,9	56	1,2

¹ De gegevens zijn gebruikt om het niveau als verhouding tussen monsterpunt 7, 8 en 9 ten opzichte van monsterpunt 10 aan te geven. De verhoudingen in deze tabel dragen een hoge mate van onzekerheid en zijn derhalve indicatief.

2-norpinene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl), oleic acid, 5-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-methylpent-4-en-2-one, N-formylamfetamine en norefedrine worden op in de monsterpunten 7 en 8 in hogere relatieve concentraties aangetroffen. Deze trends komen min of meer overeen met de trends waargenomen voor amfetamine, MDMA en methamfetamine (Tabel 11). Dit is niet het geval voor efedrine. Monsterpunt 9 (grote sloot) lijkt sterk op monsterpunt 10 (het kanaalwater), aangezien de meeste relatieve responsfactoren, met uitzondering

van die voor 2-norpinene (2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl), dicht bij 1 liggen. Dit ligt in de lijn der verwachtingen omdat deze twee wateren direct met elkaar in contact staan.

Uit de resultaten blijkt tevens dat het in de sloot gedumpte afval van drugsproductie vermoedelijk afkomstig is van de productie van zowel amfetamine, methamfetamine als MDMA, aangezien alle drie de verbindingen in monsters uit de sloot werden aangetroffen (Tabel 10)

Tabel 10). Daarbij zijn de concentraties van amfetamine en methamfetamine hoger dan die van MDMA, wat indicatief kan zijn voor de relatieve bijdrage van de verschillende typen afval. Voorts toont de vermoedelijke aanwezigheid van diverse tussen- en bijproducten van precursoren die bij het onderzoek werden waargenomen dat dit daadwerkelijk om afval van drugsproductie gaat. Ondanks de sanering, die kort na de (ontdekking van) de verontreiniging werd uitgevoerd, worden één jaar na sanering nog steeds residuen van de geproduceerde drugs en productie gerelateerde verbindingen aangetroffen in het water (Tabel 11). Tevens vertoont het sediment verhoogde concentraties van de drugs. De hoogste concentraties nabij het emissiepunt (monsterpunt 7 en vooral 8) gemeten en (veel) lagere concentraties verder weg van het emissiepunt in het sediment op monsterpunt 9 en 10.

De bodemonsters vertoonden geen residuen van illegale drugs boven de aantoonbaarheidsgrens, afgezien van een concentratie methamfetamine op of net onder de aantoonbaarheidsgrens nabij het emissiepunt (monsterpunt 4 en 5, zie (Tabel 10) op een diepte van 0,2 m. Dit toont aan dat er geen relevant transport van de illegale drugs is van de sediment- en waterfase naar de bodem. Dit ligt in de lijn der verwachting omdat het water over het algemeen niet van de sloot naar de bodem stroomt (d.w.z. infiltratie) maar in de tegenovergestelde richting (d.w.z. drainage). Het feit dat een zeer klein residu werd aangetroffen nabij het bodemoppervlak kan worden toegeschreven aan saneringsactiviteiten, waarbij de sloot werd geïsoleerd en vervolgens het verontreinigde water en sediment werden verwijderd en op de juiste wijze werden afgevoerd. Deze activiteiten hebben mogelijk geleid tot verplaatsing (morsen) van verontreinigd water of sediment op de oever van de sloot nabij het emissiepunt, op monsterpunt 4 en 5. Dit verklaart ook waarom het middel alleen nabij het bodemoppervlak, 0,2 m onder maaiveld in de onverzadigde zone is waargenomen en niet dieper in de verzadigde zone 1,2 m onder maaiveld.

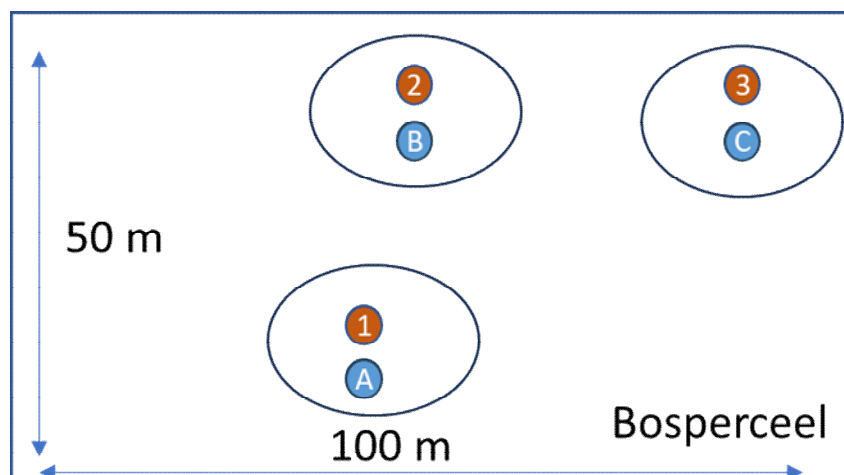
De verschillen in concentraties tussen de bemonsteringslocaties 7, 8, 9 en 10 bestrijken bijna één orde van grootte voor MDMA, bijna twee orden van grootte voor methamfetamine en meer dan drie orden van grootte voor amfetamine. De trend in de concentraties voor de verschillende monsterpunten is hetzelfde, waarbij concentratievolgorde van de monsterpunten $8 > 7 > 9 > 10$ is. Dit geldt voor alle drugs en zowel in de waterfase als in de sedimenten. Deze bevinding illustreert dat de verontreinigingen niet homogeen gemengd zijn in het watersysteem, zelfs één jaar na de emissie. Enkel de menging van deze stoffen in de waterfase als gevolg van diffusie en turbulentie / convector en de stroming leidt na één jaar vermoedelijk tot een meer homogene verdeling van de gemeten stoffen. Daarom lijkt het er op dat resten van stoffen in het sediment (dat niet of nauwelijks van zijn plaats komt) als constante bron van de verontreinigingen fungeren en daarmee de lokale concentraties in de waterfase dicteren.

7.3 Locatie 2

Op de tweede locatie werd in een natuurgebied in 2020 de inventaris en het afval van een laboratorium ontdekt voor de productie van synthetische drugs. Op verschillende plaatsen op het terrein werden vaten aangetroffen met vermoedelijk afval afkomstig van de productie. Het afval is in 2020 van het terrein verwijderd, maar de bodem is niet gesaneerd. Het was niet duidelijk welke drugs er werden geproduceerd.

7.3.1 Situatieschets

Locatie twee is gelegen midden in een bosrijke omgeving. De deel locaties (Figuur 17, A-C) werden geselecteerd op basis van eerder aangetroffen afval. In samenwerking met de firma die opdracht heeft gekregen zijn boorgaten gemaakt tot het niveau van het grondwater. Er was één peilbuis geslagen (Figuur 18) en die werd bemonsterd.



Figuur 17: Situatieschets van de verontreinigde locatie. Voor verklaring letters en cijfers, zie tekst



Figuur 18: Panoramafoto van de verontreinigde locatie (@KWR)

Deelgebied A werd in een eerder oriënterend onderzoek gedefinieerd als het meest vervuilde punt (monsterlocatie 1) op basis van vluchtige stoffen detectie. Daar werd 3 PPM organische vluchtige stoffen aangetroffen in de lucht (PID detector). In totaal zijn drie monsterlocaties (1, 2 en 3) geselecteerd. Monsterlocatie 2 leek op het oog verontreinigd en monsterlocatie 3 was als referentielocatie gekozen omdat deze locatie niet leek te zijn beïnvloed door afval van het laboratorium. Tijdens de boorwerkzaamheden werden op de veronderstelde referentielocatie (3) echter resten van verbrand en gesmolten plastic aangetroffen. Dat materiaal was mogelijk afkomstig van afval van het laboratorium. Daardoor is deze locatie mogelijk niet de veronderstelde 'schone' referentielocatie.

7.3.2 Geschiedenis van de verontreiniging

Het afval van een laboratorium werd na ontdekking afgevoerd. De bodem werd echter niet gesaneerd. Tussen ontdekking in de lente van 2020 en bemonstering in november 2022 zijn twee en een half jaar verstreken. Eventuele resten van het drugsproductie-afval die op de bodem terecht zijn gekomen hebben zich dus minimaal gedurende deze periode kunnen verspreiden in de bodem. Daarom is zowel oppervlakkig bodemmateriaal als dieper bodemmateriaal tot onder de grondwaterspiegel (op een diepte van ongeveer 150 cm) bemonsterd. Hoe lang het afval voor ontdekking van de verontreiniging aanwezig was en hoeveel vloeibaar of vast chemisch afval uiteindelijk op of in de bodem terecht is gekomen, is onbekend.

7.3.3 Bemonstering

Met behulp van een grondboor werd op vastgestelde diepten een samengesteld grondmonster verzameld en overgebracht in een HDPE monsterfles. De monsters zijn binnen 24 uur na bemonstering bij -20 °C opgeslagen. Tabel 12 toont een overzicht van de bemonstering.

Tabel 12: Bemonsteringschema voor analyse van drugsresten in bodem.

Diepte (cm)					
Monster locatie	Diepte 0-10 cm	Diepte 30-50 cm	Diepte 50-100 cm	Diepte 100-150 cm	Diepte 150-200 cm
1	geen monster	x	x	x	x
2	x	x	x	x	x
3	x	x	x	x	x

De verwerking en analyse van de monsters is beschreven in Hoofdstuk 5.

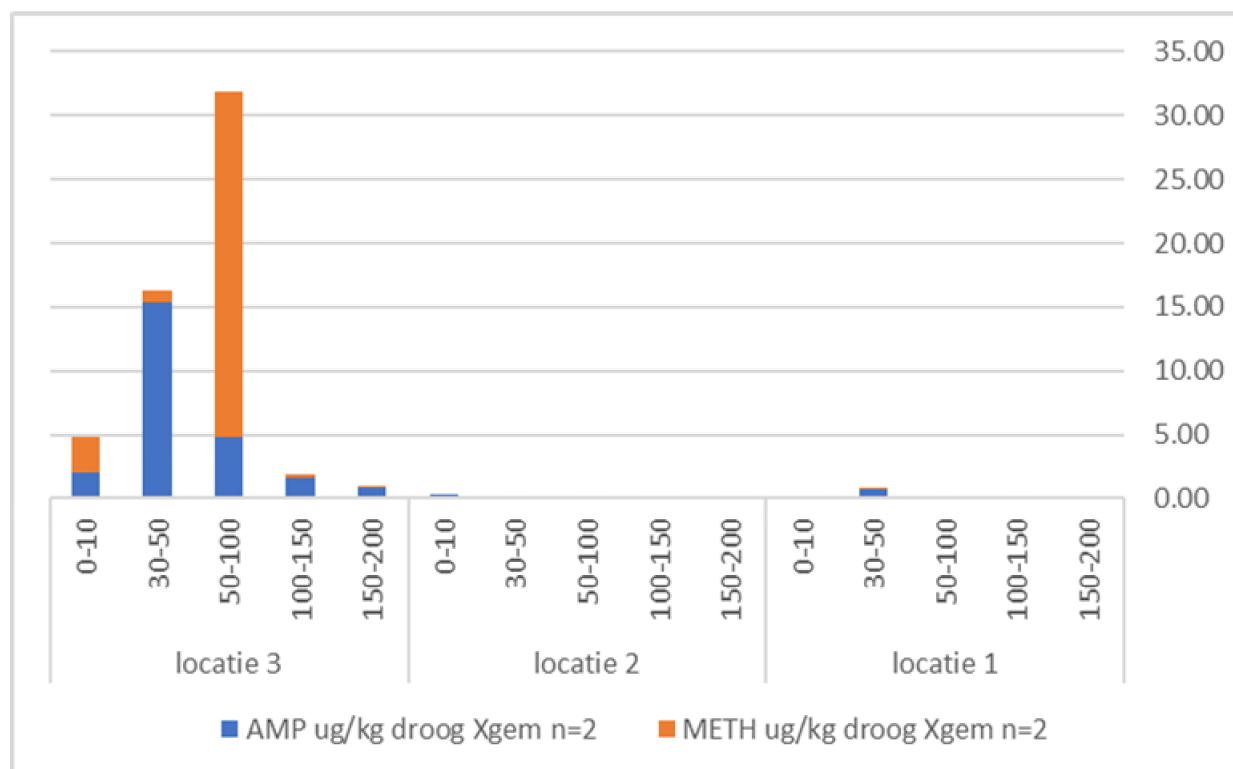
7.3.4 Resultaten

In Tabel 13 zijn de resultaten van de analyses naar resten van amfetamine en methamfetamine weergegeven. MDMA is niet in de tabel opgenomen omdat deze stof niet in de monsters is aangetroffen. Op locatie 1 (Figuur 17) is ook oppervlakkig grondwater bemonsterd op een diepte van 250 cm. In dit monster zijn geen resten van de productie van drugs aangetroffen. Daarom zijn de resultaten niet in de onderstaande tabel en navolgende tabellen en figuren opgenomen.

Tabel 13: Resten van drugs en gerelateerde stoffen in bodemonsters

Monster locatie	Diepte (cm)	Amfetamine	Methamfetamine
		µg/kg drooggewicht bodem (SD%)	µg/kg drooggewicht bodem (SD%)
1	30-50	0,70 (6%)	0,02 (140%)
1	50-100	0,03 (12%)	<
1	100-150	<	<
1	150-200	0,12 (7%)	0,03 (10%)
2	0-10	0,27 (20%)	<
2	30-50	<	<
2	50-100	0,05 (21%)	<
2	100-150	<	<
2	150-200	<	<
3	0-10	2,0 (7%)	2,8 (27%)
3	30-50	15 (1%)	0,96 (9%)
3	50-100	4,8 (0%)	27 (20%)
3	100-150	1,6 (3%)	0,27 (16%)
3	150-200	0,77 (6%)	0,24 (5%)

Ten slotte is op de locaties op verschillende diepten gemeten, de bodemonsters zijn dus niet onafhankelijk maar betreffen delen uit hetzelfde bodemprofiel. Figuur 19 laat het concentratieverloop van amfetamine en methamfetamine zie in de bodemonsters genomen op verschillende diepten op meetpunt 1, 2 en 3 op de locaties A, B en C (Figuur 17).



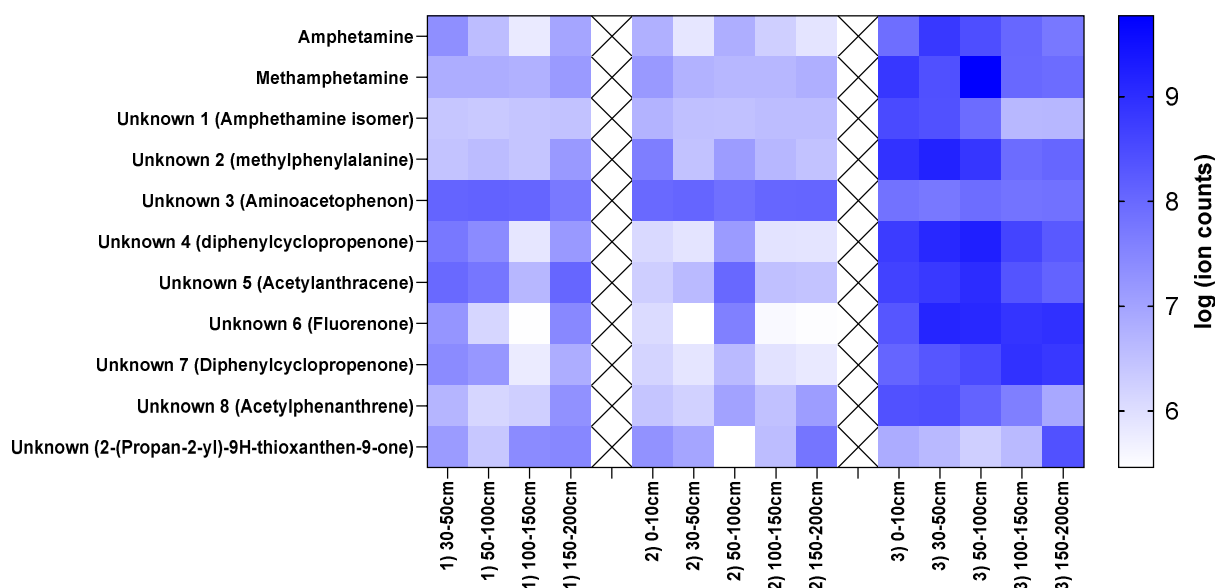
Figuur 19: Concentratieprofiel in de bodem van amfetamine en methamfetamine op de drie monsterpunten. De meest vervuilde 'locatie 3' is links weergegeven. Concentraties zijn uitgedrukt in µg/kg drooggewicht van de bodem. In Bijlage IV zijn profielen per monsterlocatie weergegeven zodat ook de concentraties van de minder verontreinigde locaties zichtbaar zijn.

De aanwezigheid van amfetamine en methamfetamine bevestigd worden en de concentratie bepaald. Het valt op dat locatie 3, die initieel als referentielocatie was geselecteerd, uiteindelijk het meest verontreinigd bleek en dat amfetamine en methamfetamine in het gehele bodemprofiel worden aangetroffen. Het meeste methamfetamine bevindt zich op een diepte van 50-100 cm, terwijl het meeste amfetamine zich op een diepte van 30 tot 50 cm bevindt. Doordat alleen sorptiecoëfficiënten van methamfetamine zijn bepaald in Hoofdstuk 6 (resultaten van amfetamine waren van onvoldoende kwaliteit om te rapporteren), is het niet mogelijk om de verschillende concentratieprofielen te relateren aan de sorptiecoëfficiënten. Als wordt verondersteld dat deze stoffen op maaiveldniveau zijn geloosd, zijn de stoffen gedurende 2,5 jaar in de bodem geïnfiltreerd.

Naast de doelstoffen zoals amfetamine, methamfetamine en MDMA werd met behulp van non target screening gezocht naar onbekende stoffen. Daarnaast is expliciet naar ruim 60 stoffen gezocht die verband houden met de productie van synthetische drugs (suspect screening), zie Paragraaf 7.2.4.

Figuur 20 is een heatmap waarin zowel amfetamine en methamfetamine als stoffen waarvan een identiteit wordt vermoed met een MZ cloud score van 70% of hoger zijn weergegeven. In de bijlage is een soortgelijke figuur te zien waarin de ruim 180 onbekende stoffen die werden aangetroffen zijn weergegeven (Bijlage IV). In deze heatmap zijn de data per stof genormaliseerd naar de hoogste respons van de betreffende stof in alle bodemonsters. Net als voor de doelstoffen valt op dat de monsters van boorkern 3 (Locatie C), en dan vooral de monsters genomen op een diepte van 30-50 en 50-100 cm, de meeste onbekende stoffen op de hoogste niveaus bevatten. In bodemprofiel 1 op een diepte van 150-200 cm (onder de grondwaterspiegel) en bodemprofiel 2 op een diepte van 30-50 cm zijn echter ook stoffen op hogere niveaus aangetroffen dan op de andere locaties (nb. Unknown 3), Zie ook Bijlage IV. Mogelijk zijn deze stoffen specifiek op die locaties toegepast en geloosd. Ten slotte zijn er ook stoffen die vrij homogeen over de locaties lijken voor te komen. Dit zijn mogelijk stoffen die geen verband houden met de emissie van afval van drugsproductie, maar bijvoorbeeld van nature voorkomen of een andere, meer diffuse

bron hebben. Hoewel deze niet kunnen worden geïdentificeerd of gekwantificeerd, kunnen relatieve responsen van de stoffen in de verschillende monsters wel worden vergeleken.



Figuur 20: Heatmap van doelstoffen en 9 onbekende stoffen aangetroffen op locaties 1-3 met een vermoedelijke identiteit beschreven tussen haakjes.

De resultaten van de 'suspect' stoffen zijn daarom voorzien van een indicatie van de betrouwbaarheid volgens Schymanski et al (40). Het identificatieniveau van deze suspect stoffen was 4 op de schaal van Schymanski. De correlaties tussen de bekende en onbekende stoffen vertellen iets over de gezamenlijke emissie en oorsprong. Een analyse van de relatieve respons van amfetamine en een reeks onbekende stoffen laten (op log schaal) per locatie zeer sterke correlaties met amfetamine zien (35% van de onbekende stoffen toont een correlatie van meer dan 95% met amfetamine. Voor methamfetamine is dit slechts 4%). Amfetamine en methamfetamine vertoonden onderling geen sterke correlatie ($r^2 = 0,61$ op monsterpunt 3).

Figuur 19 laat de concentratieprofielen zien in de bodem voor de drie monsterlocaties voor amfetamine en methamfetamine. Dit profiel is voor veel van de onbekende stoffen zeer vergelijkbaar, gezien de sterke correlatie tussen amfetamine en een breed scala aan onbekende stoffen.

Het concentratieprofiel geeft inzicht in de verspreiding van de stoffen in de bodem en de potentiële uitloging naar grondwater. We weten dat tussen emissie in 2020 en bemonstering in 2022 in ieder geval twee en een half jaar zat. De stoffen kunnen gedurende die periode in de bodem zijn geïnfiltreerd en tevens zijn omgezet in transformatieproducten. In Hoofdstuk 6 is de sorptie van APAAN, BMK en methamfetamine onderzocht in een soortgelijke zandige bodem. Uit dit onderzoek blijkt dat BMK zeer mobiel is, terwijl methamfetamine redelijk mobiel is en in een dergelijke zandige bodem beperkte retardatie (vertraagde uitspoeling) zal ondervinden terwijl APAAN waarschijnlijk sterker aan bodem bindt en dus meer retardatie zal ondervinden.

Met de in Hoofdstuk 6 vastgestelde sorptiecoëfficiënten is het aannemelijk dat de betreffende stoffen uitspoelen en met de tijd dus dieper in de bodem terecht komen, zoals voor methamfetamine en amfetamine te zien is. Dit is echter niet kwantitatief te toetsen omdat informatie over de lokale bodemsamenstelling van de monsterlocatie, de verstreken tijd en hoeveelheid infiltrerend water sinds de emissie en of deze diepte zich soms ook in de verzadigde zone bevindt gedurende natte perioden (bij bemonstering was het grondwater ongeveer 1,5 m onder maaiveld)

niet bekend zijn. Het grondwater is bemonsterd op monsterpunt 1, op deze locatie zijn echter zeer kleine hoeveelheden van de drugs in de bodem aangetroffen. In het plaatselijke grondwater op deze locatie zijn geen (meetbare) resten aangetroffen.

Hoewel op de meest verontreinigde monsterlocatie 3 geen grondwater is bemonsterd laten de van resten van amfetamine, methamfetamine en daaraan gelieerde verbindingen op het diepste meetpunt 150 tot 200 cm, onder de grondwaterspiegel zien dat de stoffen het grondwater hebben bereikt. Als we aannemen dat de in Hoofdstuk 6 bepaalde sorptiecoëfficiënt van methamfetamine ook van toepassing is op de bodem van de onderzoeklocatie, betekent dat dat de concentratie in het plaatselijke grondwater ongeveer 0,03 µg/L zou zijn. De sorptie van amfetamine wordt door het ontbreken van een methylgroep ten opzichte van methamfetamine wat lager (typisch een halve log eenheid; een factor drie) ingeschat dan die van methamfetamine (41). Bovendien is de amfetamine concentratie op 200 cm diepte ongeveer drie maal hoger dan die van methamfetamine. Dit zou betekenen dat de concentratie van amfetamine (drie keer hogere concentratie in bodem en drie keer lagere sorptie) in het grondwater ongeveer één ordegrootte hoger zou zijn dan die van methamfetamine. Deze schattingen zijn echter op basis van aannames. Veldmetingen zijn nodig om dit te toetsen.

8 Discussie

Wicked problem

Gebiedsdossiers hebben (45) de afgelopen decennia legale activiteiten en potentiële locaties van emissies in beeld gebracht zodat aan de voorkant maatregelen kunnen worden genomen en monitoring in stelling kan worden gebracht. Bovendien kunnen deze legale activiteiten en emissies worden gecontroleerd door autoriteiten. Op deze manier kunnen bronnen van drinkwater en in bredere zin het (waterige) milieu worden beschermd. Dit heeft echter geen effect op heimelijke activiteiten die -per definitie- niet bij vergunningverleners en autoriteiten bekend zijn en waarvan afvalstromen -doorgaans- niet op reguliere en veilige manieren worden verwerkt en afgevoerd. Daarmee wordt de watersector geconfronteerd met een potentiële bedreiging van bronnen van drinkwater waarbij informatie ontbreekt over samenstelling, omvang en locatie. Dit maakt heimelijke lozingen van chemisch afval, in riolen, oppervlaktewateren of op (of in) de bodem is een zogenaamd 'wicked problem' voor de drinkwatersector (46, 47). Wicked problems zijn taaie vraagstukken, die moeilijk oplosbaar zijn en moeilijk te structureren en beheersen.

In de voorliggende studie is getracht om de karakteristieken en gerelateerde risico's van degelijke heimelijke lozingen van afval van de illegale productie van synthetische drugs beter in beeld te brengen. Nederland kent immers een zeer omvangrijke en bloeiende productie van synthetische drugs (1). Hoewel de studie zich richt op vervuiling door de illegale synthetische drugindustrie zijn de resultaten uit dit onderzoek ook toepasbaar op heimelijke emissies van chemisch afval van andere oorsprong.

Elke dag een dump

De inventarisatie van de omvang van de productie en afval laat zien dat vrijwel dagelijks dumps en lozingen van afval van de productie van drugs worden aangetroffen in Nederland (48). Doorgaans betreft dit dumps van afval in containers wat bij adequate opruiming en sanering geen direct bedreiging voor drinkwaterbronnen oplevert. Tot 2022 waren protocollen bij het ontdekken van een dump van afval van drugsproductie niet bij alle omgevingsdiensten gelijk. In 2022 is een landelijk protocol is opgesteld (zie Bijlage III). In dit protocol is beschreven dat waterschap en Rijkswaterstaat dienen te worden betrokken wanneer er sprake is van de vervuiling van oppervlaktewater, in het protocol is echter niet opgenomen of en wanneer drinkwaterbedrijven moeten worden geïnformeerd. Dit sluit aan bij de ervaringen opgetekend in de workshop beschreven in Hoofdstuk 3, waar bleek dat sommige waterbedrijven wel bij dumps of lozingen zijn geïnformeerd terwijl andere bedrijven niet of pas lang na (relevante) incidenten kennis namen van potentiële emissies naar oppervlaktewater of grondwater. Door de trage verspreiding van potentiële verontreinigingen in de bodem en het grondwater is een directe melding aan drinkwaterbedrijven van een emissie op of in de bodem voor de verspreiding minder relevant dan bij een emissie direct in oppervlaktewater. Het is voor de inventarisatie van de situatie en eventuele bemonstering van bodem of grondwater echter wél relevant tijdig op de hoogte te zijn.

Lozingen op riool en oppervlaktewater

Inventarisatie van drugsproductieresten in afvalwater laten zien dat de emissieroute van het afval via het riool omvangrijk is. Dit betekent dat na zuivering resten ook in het oppervlaktewater (dat mogelijk gebruikt wordt voor de productie van drinkwater) terecht kunnen komen. Bovendien zijn er voorbeelden bekend waar rioolwaterzuiveringen door zware belasting met het afval van drugsproductie niet meer functioneren en naast resten van het afval dus ook ongezuiverd communaal afvalwater op het oppervlaktewater wordt geloosd (30). Tevens is het mogelijk dat het afval direct op oppervlaktewater wordt geloosd, al hebben wij daar weinig informatie

over gevonden met uitzondering van de casus besproken in Paragraaf 7.3. Hoewel dergelijke lozingen, al dan niet via het riool, op oppervlaktewater plaatselijk en voor het ecosysteem van ontvangende wateren grote invloed heeft, is dit voor benedenstrooms gelegen Rijkswateren met doorgaans hoge debieten door verdunning minder ingrijpend. De drinkwatersector en Rijkswaterstaat monitoren bovendien regulier de waterkwaliteit op innamepunten en daarbuiten om allerlei incidenten in beeld te brengen en zo nodig maatregelen te nemen (calamiteitenennetwerk). Daaronder kunnen dergelijke lozingen ook geschaard worden. Op basis van scenario's is in eerder onderzoek aangetoond dat emissies van grote maar realistische hoeveelheden van afval van de productie van drugs wel degelijk kunnen leiden tot tijdelijke overschrijdingen van drempelwaarden opgesteld voor overige antropogene stoffen, wat betekent dat dergelijke lozingen in principe wel kunnen leiden tot een innamestop (26). Daarmee zou een situatie zich kunnen voordoen zoals het geval was met pyrazool in 2015 in de Grensmaas bij Chemelot (49) en diverse incidenten met bestrijdingsmiddelen in de afgedamde Maas afkomstig uit de Bommelerwaard. Zo bevatte het water in de Bommelerwaard in de jaren '80 van de vorige eeuw grote hoeveelheden natriumpentachloorfenolaat, endosulfan en enkele nevenverontreinigingen als gevolg van toepassing van deze middelen in champignonkwekerijen. Tevens moest Dunea in 2012 maandenlang water uit de Lek gebruiken wegens te hoge concentraties van dimethoaat in de Afgedamde Maas en ook in 2016 stroomde er vanaf de Gelderse kant polderwater met het insecticide dimethoaat de Afgedamde Maas in ter hoogte van het Gelderse Poederdijk.

Bodemsanering laat op zich wachten

Inventarisatie van drugsproductieresten op of in de bodem liet zien dat de tijd tussen het moment van het ontdekken en het moment van saneren vaak meerdere jaren besloeg. Dit heeft nadelige gevolgen voor de kosten van de sanering omdat verontreinigingen meer tijd hebben om zich in de bodem en naar het grondwater te verspreiden en kan bovendien leiden tot (grotere) verontreiniging van grondwater. Een notoir voorbeeld van een dergelijke situatie die zelfs op wereldschaal de pers heeft bereikt is de ontdekking van een infiltratieput van afval van drugsproductie op de Brabantse Wal bij Halsteren (zie Figuur 21) begin 2021. Hier werd de sanering pas na ruim twee en een half jaar na ontdekking in november 2023 uitgevoerd.



Figuur 21: Sanering infiltratielocatie afval van drugsproductie op de Brabantse Wal (© NOS)

De sanering van bodemverontreinigingen worden doorgaans uitgevoerd op basis van afwijkende zuurgraad en aanwezigheid van vluchtige stoffen. Verdiepend onderzoek naar de samenstelling van het afval van drugsproductie laat zien dat op korte termijn en in de directe omgeving van de verontreiniging zowel oplosmiddelen als basen en zuren schade kunnen veroorzaken maar dat de organische verontreinigingen zoals de grondstoffen tussenproducten en eindproduct op langere termijn en grotere afstand, bijvoorbeeld in bronnen van drinkwater relevant zijn (50). In het geval van een sanering zou het daarom relevant zijn om naast deze generieke indicatoren ook de organische microverontreinigingen te bestuderen, zeker als de sanering lang na de emissie plaatsvindt. De zuren in bodemsystemen kunnen met de tijd immers door bestanddelen van de bodem worden gebufferd en organische oplosmiddelen kunnen door micro-organismen worden afgebroken of vervluchtigen waardoor deze indicatoren niet (meer) representatief zijn voor de potentiële uitspoeling of afspoeling van de organische microverontreinigingen die ook in het afval zitten en het verst in de (drink)waterketen kunnen doordringen.

Sorptie-onderzoek is relevant

Voor een beter begrip van het milieugedrag van deze microverontreinigingen is het van belang om zowel het sorptiegedrag aan sediment en bodem als sediment te kennen en (beter) te kunnen voorspellen. Sorptie van ionogene en goed in water oplosbare stoffen zoals veel (synthetische) drugs en hun grondstoffen en tussenproducten zijn niet altijd goed met reguliere sorptiemodellen te voorspellen. Voor een betere inschatting zijn geavanceerde modellen nodig die rekening houden met zowel hydrofobe als elektrostatische interacties met bodembestanddelen en de condities in en de samenstelling van de bodem die deze interacties beïnvloeden. De inventarisatie in Hoofdstuk 6 laat zien dat de sorptie van met name APAAN en in mindere mate MDMA niet geheel in lijn was met voorspellingen van sorptiemodellen. De sorptie was hoger dan op basis van modellen werd verwacht. Sterkere sorptie is gunstig voor het grondwater omdat de betreffende stof minder snel uitspoelt. Het is echter minder gunstig voor de afbraak van deze stoffen, omdat sorptie de stoffen minder beschikbaar voor biologische afbraak maakt waardoor men langer na emissie nog resten van deze stoffen in de bodem zal aantreffen.

Op Locatie 1 is zowel het sediment van de sloot als het oppervlaktewater bemonsterd en op Locatie 2 is bodem bemonsterd op verschillende diepten boven en onder de grondwaterspiegel (ten tijde van bemonstering). De verhouding van de concentraties van methamfetamine en MDMA in water en sediment zijn lijn met de in het sorptie experiment bepaalde sorptiecoëfficiënten. Deze stoffen blijken redelijk mobiel in bodemsystemen en sediment-water systemen, wat betekent dat deze stoffen op termijn kunnen uitspoelen naar dieper grondwater of vanuit het sediment worden meegevoerd met het oppervlaktewater. In de sorptiestudie zijn echter maar een paar stoffen bestudeerd terwijl afval van drugsproductie zoals bij de twee casestudies een complexe cocktail van stoffen bevat, waarvan van het leeuwendeel de identiteit onbekend is (Paragraaf 7.2 en 7.3) en het milieugedrag niet kan worden voorspeld. Uit het onderzoek op Locatie 2 (Paragraaf 7.3) blijkt dat met methamfetamine en amfetamine ook een breed spectrum aan organische microverontreinigingen met vergelijkbare mobiliteit door de bodem bewegen.

Suspect screening voor een breder beeld van drugsproductie afval resten

Hoge resolutie massaspectrometrisch onderzoek op monsters verzameld op twee locaties waar afval van de productie van drugs is geloosd/gedumpt (Hoofdstuk 7) laat zien dat er naast de moederstoffen een breed spectrum aan organische microverontreinigingen in water, bodem en sediment voorkomen. Het is niet mogelijk om de identiteit van deze stoffen te bevestigen noch om te bepalen of deze stoffen afkomstig zijn uit het gedumpte of geloosde afval. Vanwege de geconstateerde correlaties tussen de eindproducten van het productieproces (de drugs) en deze onbekende stoffen is er echter wel een indicatie dat deze stoffen afkomstig zijn van dit afval.

Op Locatie 1 (Paragraaf 7.2) waar een sloot was verontreinigd (en gesaneerd) zijn resten van amfetamine, methamfetamine en MDMA aangetroffen. Vermoedelijk is daar productieafval van deze drie synthetische drugs

geloosd. Verder bleken de relatieve concentraties van een aantal stoffen sterk te correleren met de resten van de aangetroffen drugs. Het is van belang deze onbekende stoffen op te nemen in screeningsdatabases, zodat bij het aantreffen van deze stoffen in andere milieumonsters een mogelijke link naar drugsproductie afval kan worden gelegd. Veldonderzoek op Locatie 2 (Paragraaf 7.3) liet zien dat de resten van drugsproductie zeer heterogeen over een beperkt bodemoppervlak verdeeld kunnen zijn. Bovendien bleek -per toeval- dat een verondersteld referentiepunt het zwaarst verontreinigd was. Dit illustreert dat, wanneer bodemonderzoek wordt uitgevoerd, lang nadat de emissie heeft plaatsgevonden en met beperkte informatie over de situatie, niet altijd duidelijk is waar de emissie exact plaatsvond. De heterogeniteit van de resten in de bodem en onvoldoende informatie over waar de emissie heeft plaatsgevonden maakt het nadien ook lastig om de omvang en risico van de emissie in kaart te brengen of op de juiste locatie oppervlakkig grondwater te bemonsteren. Net als op Locatie 1 was er ook een duidelijk verband tussen de drugs zelf en allerlei andere stoffen die niet met zekerheid konden worden geïdentificeerd. De correlatie tussen deze stoffen is ook hier indicatief voor de vermoedelijke oorsprong (afval van de productie van drugs). Dergelijke stoffen en hun massaspectra zouden daarom in databases kunnen worden aangemerkt als een 'vermoedelijk restproduct van de productie van synthetische drugs', waarbij het aantreffen in een andere situatie en matrix eventueel met vervolgonderzoek kan worden ondersteund.

Concentraties in het milieu

De aangetroffen concentraties van de geïdentificeerd stoffen waren in de twee bestudeerde locaties enkele tientallen tot honderden microgrammen per kg bodemmateriaal of sediment. In Paragraaf 7.1 is echter te lezen dat veel kandidaat-locaties, waarbij mogelijk veel grotere emissies hebben plaatsgevonden, niet bemonsterd konden/mochten worden. Bovendien is uit studies van het Nederlands Forensisch Instituut bekend dat afval van de productie van synthetische drugs tot tientallen grammen (!!) per liter aan eindproduct en tussenproducten kan bevatten. Als dergelijk afval in grote volumina op de bodem wordt geloosd zal dit leiden tot aanmerkelijk hogere concentraties nabij het punt van emissie dan de niveaus (μg tot mg/kg en μg tot ng/L) die in de onderhavige studie zijn aangetroffen. Ten slotte zijn de bestudeerde locaties niet representatief voor alle mogelijke emissieroutes van afval van drugsproductie in water en op of in de bodem. Desalniettemin laat het onderzoek zien dat dergelijke stoffen in het milieu terechtkomen en daar lang na de emissie nog worden aangetroffen en zich op termijn naar grondwater kunnen verspreiden.

9 Resultaten in relatie tot de onderzoeksvragen

In het onderzoek stonden de volgende vragen centraal (zie Hoofdstuk 1):

Wat is de aard en omvang van dumps en lozingen van afval van drugsproductie afkomstig van verschillende vormen van synthetische drugsproductie?

Hoofdstuk 2 maakt inzichtelijk wat de samenstelling en omvang van het afval van deze productie is in Nederland. Jaarlijks wordt ongeveer 500 ton of m³ afval afkomstig van de productie aangetroffen. Tevens worden sporen in afvalwater aangetroffen die doen vermoeden dat de emissie via deze route aanmerkelijk groter is dan de ruim driehonderd dumplocaties die jaarlijks in Nederland worden gevonden. De bijdrage van de productie van amfetamine en MDMA aan dit afval is dominant, al worden de laatste jaren steeds meer laboratoria ontmanteld waar (ook) methamfetamine wordt geproduceerd en cocaïne uit dragermaterialen wordt gewassen.

Het is echter lastig te bepalen wat de milieu-impact van het afval is omdat de emissieroute, emissielocatie en saneringsstrategie dit sterk beïnvloeden. Juist de emissieroutes die het minst in beeld zijn zoals lozen op riool of oppervlaktewater, mengen met mest, infiltreren in bodem of lozen op oppervlaktewater, die het minst goed in beeld zijn, hebben potentieel de grootste impact op het milieu en potentieel bronnen van drinkwater. Bovendien leidt het continue kat en muis spel tussen overheid en criminelen ertoe dat productieprocessen, de samenstelling van het afval en de manier waarop het afval wordt 'afgevoerd' verandert. Berichtgeving in het nieuws zal daar ook aan bijdragen.

Welke stoffen komen vrij bij productie van synthetische drugs, wat is hun persistentie en mobiliteit en kunnen deze in bronnen van drinkwater terecht komen?

In hoofdlijnen zijn de antwoorden te vinden uit het veldonderzoek en de sorptiestudie beschreven in Hoofdstuk 6 en 7. Voor de moederstoffen (de drugs zelf) en enkele bekende grondstoffen zoals de precursoren BMK en APAAN kunnen we een inschatting van het milieugedrag maken. Eerder uitgevoerde modelstudies en huidige sorptiestudies doen vermoeden dat realistische emissies van MDMA, Amfetamine, Methamfetamine en APAAN (grondstof) in afval van productie van drugs pas na lange tijd en/of in beperkte mate in nabij gelegen drinkwaterbronnen terecht komt door een combinatie van sorptie en afbraak. Voor BMK (nauwelijks sorptie, onbekende afbraak) en diverse bekende grondstoffen en tussenproducten in het productieproces (PMK, APAA, efedrine, safrol, PMK-glycidaat of PMK-glycidezuur) ontbreekt informatie om een (goede) inschatting te kunnen maken. Voor het brede spectrum van onbekende verontreinigingen in het afval is dit helemaal niet mogelijk. Voor het inschatten van het milieugedrag van deze stoffen is meer informatie over de samenstelling van het afval (de identiteit en de milieueigenschappen van de stoffen) en veldonderzoek nodig.

Welke potentiële tracers kunnen worden benoemd die als handvat voor monitoring voor de drinkwatersector kunnen dienen?

Dit lijkt lastig te beoordelen, maar de eindproducten en een scala aan grondstoffen en tussenproducten kunnen indicatief zijn en de huidige resultaten zouden kunnen worden gebruikt om op basis van sterke correlaties met moederstoffen bepaalde onbekende markers te oormerken als 'vermoedelijke resten van afval van drugsproductie' (Hoofdstuk 7). Om tot een uitgebreide database te komen is het van belang vaker onderzoek te doen naar allerlei emissielocaties en emissieroutes van het afval van drugsproductie omdat het afval per productiestadium en tussen verschillende productieprocessen verschilt en het gedrag in diverse milieucompartimenten kan leiden tot veranderende samenstelling met de tijd en transport. Het is essentieel om naar de eindproducten, de gemaakte

drugs, te speuren omdat deze stoffen te allen tijde (ook) in het afval van de finale productiestappen terecht komen (Hoofdstuk 2). Daarnaast kunnen bekende grondstoffen en tussenproducten worden toegevoegd.

Welke werkwijze zorgt ervoor dat drinkwaterbedrijven door autoriteiten en saneerders tijdig betrokken worden bij relevante emissies van afval van drugsproductie voor bronnen van drinkwater?

In de huidige protocollen voor het veiligstellen, onderzoeken en saneren van afval van drugsproductie is het informeren van het drinkwaterbedrijf niet vanzelfsprekend, terwijl het Waterschap, Omgevingsdienst en Rijkswaterstaat wel expliciet genoemd wordt in het protocol en geïnformeerd moeten worden als afval in of bij oppervlaktewater wordt aangetroffen. Het is relevant dat bij vermoedelijke emissies naar bodem en/of water ook het waterbedrijf wordt geïnformeerd om te toetsen of bronnen van het drinkwater op termijn kunnen worden verontreinigd en bemonstering wenselijk is (Hoofdstuk 4). Daarbij kan het ook nuttig zijn extra monsters te verzamelen voor latere identificatie van een verontreiniging. Om dit te bewerkstelligen, zullen handhaving, omgevingsdiensten alsook professionele saneerders het lokale drinkwaterbedrijf tijdig moeten informeren. Dit kan bijvoorbeeld door dit expliciet in het protocol voor sanering op te nemen.

Welke handelingsperspectieven kunnen (initiële) emissies beperken?

In het geval van directe verontreiniging van oppervlaktewater leert de ervaring dat Waterschappen (meestal) snel handelen om de verspreiding van het afval in het watersysteem beperken. Als de emissie echter op het riool en via de rioolwaterzuiveringsinstallatie verloopt is die eigenlijk niet tegen te houden. De aangetroffen resten op Locatie 1 waren meetbaar, maar niet extreem hoog als we die vergelijken met concentraties die als gevolg van consumptie van de drugs in rioolwater terecht komen (51). Daarmee handelen waterbeheerders net als bij andere incidenten van chemische verontreinigingen. In het geval van bodemverontreiniging lijkt het proces anders te verlopen. Vaak zit dan tussen het moment van ontdekken en sanering jaren. Zélf, of misschien wel juist wanneer duidelijk is dat veel van het afval op of in de bodem terecht is gekomen. Dit is onwenselijk omdat de verontreinigingen met de tijd in de bodem kunnen verspreiden richting grondwater en sanering steeds lastiger en kostbaarder wordt. De volgorde van afhandeling zou (ook om kosten te besparen) moeten worden omgedraaid. Eerst saneren daarna juridische / financiële afhandeling.

Kan een strategie worden ontwikkeld om eventuele verspreiding van verontreinigingen in afval van drugsproductie in het grondwater te kunnen monitoren?

Voor een robuuste monitoring is het noodzakelijk om diverse synthetische drugs en bekende grondstoffen en tussenproducten op te nemen in monitoringsactiviteiten of screeningsactiviteiten. Daarnaast kunnen uit veldonderzoek aangemerkte onbekende stoffen (zoals in Hoofdstuk 7), die zeer waarschijnlijk met emissies van de productie van drugs te maken hebben, hun weg vinden in (kwalitatief) screeningsonderzoek. Daarnaast is beter inzicht in hun sorptiegedrag relevant. In Hoofdstuk 6 is voor enkele drugs en grondstoffen de sorptie in één type bodem bestudeerd. De stoffen bleken redelijk tot zeer mobiel in bodem en hun gedrag bleek niet altijd te voorspellen met generieke sorptiemodellen.

10 Aanbevelingen

Scenariostudies laten zien dat emissies van afval van (synthetische) drugsproductie in het milieu bronnen van drinkwater kunnen bedreigen (8, 26). Het blijkt echter ook een zogenoemd ‘wicked problem’ omdat de kans op een emissie nabij een bron klein is, de impact sterk afhangt van de specifieke situatie en op voorhand niet te voorspellen is waar of wanneer een emissie plaatsvindt. Dit is anders dan veel andere bedreigingen van bronnen van drinkwater, waarbij zelfs als het gaat om incidenten, door bijvoorbeeld industriële activiteiten, misschien geen inzicht is in het moment van emissie maar wél locaties kunnen worden aangewezen waar de emissies kunnen plaatsvinden. Dit betekent dat er voor de drinkwatersector geen makkelijk handelingsperspectief is. Er zijn echter wel enkele adviezen voor de overheid en de drinkwatersector die de potentiële impact kunnen beperken.

- Het landelijk protocol drugsafval noemt niet expliciet dat drinkwaterbedrijven moeten worden geïnformeerd, terwijl bij emissies naar oppervlaktewater wel de waterbeheerders worden benaderd. Ons advies is om in dit protocol op te nemen dat ook het lokale waterbedrijf wordt geïnformeerd als er enige aanwijzing is dat resten van het afval op bodem of in water terecht zijn gekomen. Op dat moment kunnen experts van het drinkwaterbedrijf per situatie besluiten óf en welke acties op korte of lange termijn nodig zijn (bijvoorbeeld het nemen van monsters en monitoring).
- Hoewel we beperkte informatie over emissies hebben kunnen verzamelen en op slechts twee plekken onderzoek hebben kunnen verrichten lijkt het er op dat bij emissies van afval van drugsproductie op de bodem vaak veel tijd zit tussen ontdekking en emissie. We bevelen aan om forensisch bewijs te verzamelen door bijvoorbeeld direct op de dumpplaats monsters te nemen en deze veilig te stellen voor eventueel later onderzoek. De verantwoordelijke overheden zouden versnelling van de sanering (nog meer) moeten stimuleren om uitspoeling van verontreinigingen naar grondwater tot een minimum te beperken.
- De mogelijkheid dat resten van afval van drugsproductie in bronnen van drinkwater terechtkomen maakt het relevant deze stoffen op specifieke locaties of eventueel in reguliere monitoring op te nemen. Daarbij kan onderscheid gemaakt worden tussen doelstofmethoden waarbij de drugs zelf en eventueel een beperkte selectie van grondstoffen of omzettingsproducten onderdeel gaan uitmaken van meetpakketten en databases voor niet-doelstof analysis (suspect screening) waarin een breder spectrum aan drugsproductie gelieerde verbindingen kunnen worden opgenomen. In het geval van de doelstoffenmethode betekent dat ook dat de betreffende laboratoria de betreffende drugs als standaard in huis moeten hebben. Dit is door de daarvoor noodzakelijk ontheffing op de Opiumwet voor wetenschappelijke doeleinden erg omslachtig (uitgebreide vergunningaanvraag, regelmatige verlening en herhaalde toetsing). Het zou daarom zeer wenselijk zijn dat er een vrijstelling is voor het op voorraad hebben van (meng)standaarden van illegale drugs en aanverwante stoffen met bijvoorbeeld een (ampul van 1 mL) drempelniveau van $>1,0$ mg/mL. Dit niveau ligt ver onder de werkzame dosis voor humaan gebruik van een groot aantal drugs zoals opgenomen in de Opiumwet Lijst 1 en. In Engeland, België en Spanje is het bijvoorbeeld wel mogelijk om zonder vergunning standaarden te verkrijgen voor onderzoeksdoeleinden.
- Toekomstig onderzoek naar sorptiegedrag van drugsafval gerelateerde verbindingen, zowel in het veld als in het lab met verschillende bodems en onder verschillende condities is wenselijk voor een betere risico-evaluatie van infiltratie van het afval van drugsproductie.

11 Literatuur

1. DUTCH NATIONAL POLICE. National Strategic Assessment of Drug-Related Serious and Organised Crime in the Netherlands 2021, Zoetermeer, Nederland: Central Unit, Central Intelligence Division, Analysis & Research Department; 2022, p. 374.
2. TOPS P., VAN VALKENHOEF J., VAN DER TORRE E., VAN SPIJK L. The Netherlands and synthetic drugs, an inconvenient truth, The Hague, the Netherlands: Dutch National Police Academy; 2018, p. 52.
3. TER LAAK T. L., MEHLBAUM S. Inventarisatie drugsproductieafval, Nieuwegein The Netherlands: KWR Water Research Institute; 2022, p. 60.
4. REYMOND N., EMKE E., BOUCHERON T., TER LAAK T., DE VOOGT P., ESSEIVA P., BEEN F. Retrospective suspect and non-target screening combined with similarity measures to prioritize MDMA and amphetamine synthesis markers in wastewater, *Science of the Total Environment* 2022: 811, 152139.
5. EMKE E., EVANS S., KASPRZYK-HORDERN B., DE VOOGT P. Enantiomer profiling of high loads of amphetamine and MDMA in communal sewage: A Dutch perspective, *Science of the Total Environment* 2014: 487: 666-672.
6. SCHOENMAKERS Y., MEHLBAUM S., EVERARTZ M., POELAREND S. Elke dump is een plaats delict, Amsterdam, The Netherlands: Politie en Wetenschap; 2016, p. 224.
7. VAN LEERDAM R. C., VAN DRIEZUM I. H., BROEKMAN M. H. De gevaren van dumpingen en lozingen van drugsproductieafval voor de kwaliteit van drinkwaterbronnen, Bilthoven, the Netherlands: RIVM; 2022, p. p 66.
8. EMKE E., CLEVERS, S., TER LAAK, T.L. Invloed van drugsproductie afval lozingen op grondwaterwinningen - een scenariostudie, Nieuwegein the Netherlands: KWR Water Research Institute; 2020, p. 33.
9. BOUDEWIJNS I. Drugslabs in regio groot probleem voor politie; kopstukken blijven tot nu toe buiten beeld. Deurne MediaGroep, Deurne, The Netherlands; 2022.
10. OMROEP BRABANT. Zo ziet het professionele drugslab in Eersel er vanbinnen uit; 2020.
11. EMCDDA, EUROPOL. Drug Markets Report 2019, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2019: EMCDDA & Europol; 2019, p. 255.
12. UNODC. Drug market trends: Cocaine, Amphetamine-type stimulants (Booklet 4). World Drug Report, Vienna Austria: United Nations Office on Drugs and Crime; 2021.
13. BEEN F., SCHNEIDER C., ZOBEL F., DELÉMONT O., ESSEIVA P. Integrating environmental and self-report data to refine cannabis prevalence estimates in a major urban area of Switzerland, *International Journal of Drug Policy* 2016: 36: 33-42.
14. GRACIA-LOR E., ZUCCATO E., CASTIGLIONI S. Refining correction factors for back-calculation of illicit drug use, *Science of the Total Environment* 2016: 573: 1648-1659.
15. HUIZER M., TER LAAK T. L., DE VOOGT P., VAN WEZEL A. P. Wastewater-based epidemiology for illicit drugs: A critical review on global data, *Water Research* 2021: 207: 117789.
16. TER LAAK T. L., EMKE E. Environmental impact of synthetic drug production: analysis of groundwater samples for contaminants derived from illicit synthetic drug production waste. EMDR background paper, Lisbon, Portugal: EMCDDA; 2023, p. 25.
17. CAUSANILLES A., NORDMANN V., VUGHS D., EMKE E., DE HON O., HERNÁNDEZ F., DE VOOGT P. Wastewater-based tracing of doping use by the general population and amateur athletes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2018: 410: 1793-1803.
18. UNODC. World Drug Report, Vienna Austria: United Nations Office on Drugs and Crime; 2008, p. p 302.
19. EMCDDA. European Drug Report 2018: Trends and Developments. In: Union P. O. o. t. E., editor, Luxembourg: European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction; 2019, p. p96.
20. RIJKSVERHEID. Eerste helft 2021: 50.000 kilo cocaïne met bestemming Nederland onderschept, The Hague, The Netherlands; 2022.
21. UNODC. World Drug report, Vienna, Austria: United Nations Office on Drugs and Crime; 2023.
22. TER LAAK T. L. Environmental impact of synthetic drug production: analysis of groundwater samples for contaminants derived from illicit synthetic drug production waste, Lisbon, Portugal: EMCDDA; 2022, p. 22.

23. PARDAL M., COLMAN C., SURMONT T. Synthetic Drug Production in Belgium – Environmental Harms as Collateral Damage?, *Journal of Illicit Economies and Development* 2021.
24. RIEMERSMA S. A. Dumping of synthetic drugs waste, what are the risks for wastewater treatment plants and the aquatic environment?, Heerlen, The Netherlands: Open University; 2021.
25. BONGERS F. R. Vaten en fauna. Een groen criminologisch onderzoek naar de milieuschade als gevolg van synthetisch drugsafval. Faculty Criminology, Rotterdam: Erasmus Universiteit; 2021.
26. PRONK T. E. Modellerings van de verspreiding van lozingen van MDMA drugsproductieafval via het riool met de KRW-Verkenner, Nieuwegein The Netherlands: KWR Water Research Institute; 2020, p. 24.
27. GOMES H. I., MAYES W. M., ROGERSON M., STEWART D. I., BURKE I. T. Alkaline residues and the environment: a review of impacts, management practices and opportunities, *Journal of Cleaner Production* 2016: 112: 3571-3582.
28. HYUN S. P., SHIN D., MOON H. S., HAN Y.-S., HA S., LEE Y. et al. A multidisciplinary assessment of the impact of spilled acids on geoecosystems: an overview, *Environmental Science and Pollution Research* 2020: 27: 9803-9817.
29. SHIN D., KIM Y., MOON H. S. Fate and toxicity of spilled chemicals in groundwater and soil environment I: strong acids, *Environ Health Toxicol* 2018: 33.
30. EMKE E., VUGHS D., KOLKMAN A., DE VOOGT P. Wastewater-based epidemiology generated forensic information: Amphetamine synthesis waste and its impact on a small sewage treatment plant, *Forensic Science International* 2018: 286: e1-e7.
31. PAL R., MEGHARAJ M., KIRKBRIDE K. P., NAIDU R. Illicit drugs and the environment - A review, *Science of the Total Environment* 2013: 463-464: 1079-1092.
32. DE VOOGT P., BIJLSMA L., VAN NUIJS A., REID M., BAZ- LOMBA J. A., JONES H. et al. WATCH, Wastewater Analysis of Traces of illicit drugrelated Chemicals for law enforcement and public Health, Nieuwegein, The Netherlands: KWR Water Research Institute; 2018, p. 60.
33. NOS NIEUWS. Opruimen van enorme drugsafvalput in Brabant begonnen, 400 bomen gekapt, Hilversum, The Netherlands; 2023.
34. MINISTERIE VAN JUSTITIE EN VEILIGHEID. Opvolging toezeggingen en moties drugsbeleid In: Ondernijning D. G., editor, Den Haag, Nederland; 2022, p. 7.
35. DE VOOGT P., EMKE E., HELMUS R., PANTELADIS P., A L. J. Determination of illicit drugs in the water cycle by LC-Orbitrap MS. In: Zuccato E., editor. *Illicit drugs in the Environment*, >>; 2010, p. >>.
36. BIJLSMA L., EMKE E., SERRANO R., HERNANDEZ F., DE VOOGT P. Monitoring of drugs of abuse and relevant metabolites in Dutch sewage water by LC-LTQ FT Orbitrap MS; 2011, p. 1.
37. PERESTRELO R., SILVA P., PORTO-FIGUEIRA P., PEREIRA J. A. M., SILVA C., MEDINA S., CÂMARA J. S. QuEChERS - Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends, *Analytica Chimica Acta* 2019: 1070: 1-28.
38. LEHOTAY S. J. QuEChERS Sample Preparation Approach for Mass Spectrometric Analysis of Pesticide Residues in Foods. In: Zweigenbaum J., editor. *Mass Spectrometry in Food Safety Methods in Molecular Biology: Humana Press.* ; 2011.
39. ORGANISATION OF ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. OECD guideline for the testing of chemicals (106): Adsorption - Desorption using a batch equilibrium method: OECD; 2000, p. pp 45.
40. SCHYMANSKI E. L., JEON J., GULDE R., FENNER K., RUFF M., SINGER H. P., HOLLENDER J. Identifying small molecules via high resolution mass spectrometry: Communicating confidence, *Environmental Science and Technology* 2014: 48: 2097-2098.
41. SCHWARZENBACH R. P., GSCHWEND P. M., IMBODEN D. M. *Environmental Organic Chemistry* Hoboken: John Wiley & Sons; 2003.
42. PAL R., MALLAVARAPU M., NAIDU R., KIRKBRIDE P. Illicit drug laboratories and the environment. NDLERF monograph 35, Canberra, Australia: Australian Institute of Criminology; 2008, p. 45.
43. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPI-suite: Environmental Protection Agency; 2011.
44. BRUNNER A. M., VUGHS D., SIEGERS W., BERTELKAMP C., HOFMAN-CARIS R., KOLKMAN A., TER LAAK T. Monitoring transformation product formation in the drinking water treatments rapid sand filtration and ozonation, *Chemosphere* 2019: 801-811.
45. WUIJTS S., VAN RIJSWIJK H., DIK H. Gebiedsdossiers voor drinkwaterbronnen, uitwerking van risico's en ontwikkeling van maatregelen, Bilthoven, the Netherlands: RIVM; 2007, p. 144.
46. ALLEN J. H. The wicked problem of chemicals policy: opportunities for innovation, *Journal of Environmental Studies and Sciences* 2013: 3: 101-108.
47. CHURCHMAN C. W. Wicked Problems, *Management Science* 1967: 14: B141-B142.

48. DE VOOGT S. Negen dagen, tien vondsten van drugsafval. NRC, Rotterdam, the Netherlands; 2018.
49. BAKEN K., KOLKMAN A., VAN DIEPENBEEK P., KETELAARS H. Signalering van 'overige antropogene stoffen', en dan? De Pyrazool casus, H2O-online 2016.
50. UNODC. World Drug report; Drugs and the environment, Vienna, Austria: United Nations Office on Drugs and Crime; 2022, p. 90.
51. ORT C., VAN NUIJS A. L. N., BERSET J. D., BIJLSMA L., CASTIGLIONI S., COVACI A. et al. Spatial differences and temporal changes in illicit drug use in Europe quantified by wastewater analysis, *Addiction* 2014: 109: 1338-1352.

12 Dankwoord

De voorliggende studie naar afval van drugsproductie en de impact op bronnen van drinkwater bleek lastiger dan vooraf voorzien. Dit had enerzijds te maken met het ontbreken van wetenschappelijk onderzoek naar stoffen aanwezig in afval van de productie van (synthetische) drugs en anderzijds met het verkrijgen van toegang tot locaties om onderzoek uit te voeren. Gelukkig hebben veel mensen en organisaties geholpen bij het onderzoek. Zo leunt het onderzoek naar samenstelling en omvang van afval van drugsproductie sterk op input van het Nederlands Forensisch Instituut. De verzamelde datasets en kennis van dumpingen van resten van drugs leunen sterk op input van experts van de Nationale Nederlandse en Federale Belgische politie, experts van Strukton, S. Mehlbaum van Mehlbaum Onderzoek en Pim de Voogt. Bovendien is regelmatig overlegd met experts van het United Nations Office on Drugs and Crime en het European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction (EMCDDA).

I Bijlage 1: Stagerapport Takeru Nishi (MSc)

Soil Sorption Experiments for Amphetamine-Type Substances

Master's Thesis – Master Water Science & Management

Internship at KWR Water Research Institute (Nieuwegein, The Netherlands)



Image courtesy of Schaart et al., 2019



Takeru Nishi

Student number: 4679199
t.nishi@students.uu.nl
takerunishi@gmail.com

Master's Thesis (45 ECTS)
KWR supervisor: Thomas ter Laak, PhD
University supervisor: Stefanie Lutz, PhD

Word Count: 11,105

Acknowledgements

Although my name is listed on this report as the lone writer tasked with completing this thesis, there stood behind me a network of individuals who helped make the completion of this Master's a possibility. Firstly, I would like to thank my internship and university supervisors, dr. Thomas ter Laak and dr. Stefanie Lutz, for guiding me through the complexities of this topic and for coaching me through the unfortunate and oftentimes frustrating adversity I faced at many points. Their extensive expertise and knowledge in a wide range of interrelated fields enhanced the quality of my research, and both Thomas and Stefanie provided invaluable constructive feedback that pushed me to expand the rigorousness of my analysis.

None of the data that I present in this thesis would have existed without the help of Margo van der Kooi and all the other researchers in the KWR lab—Rene van Doorn, Audrey Biesmans, and Alex Zoonjies—who guided me through rigorous analytical procedures, assisted me in making chemical dilutions, organized all the paperwork for these illicit drugs, or just showed me where to dispose of glass shards from a broken beaker. I am truly thankful for the time they made for me to ensure that all the small details and issues that come along with doing lab experiments were taken care of.

I also express my gratitude for Erik Emke—the sage of the Chemical Water Quality team at KWR—for helping me develop the methodology that I used for my experiments. His patience, paired with his extensive experience in all things illicit drug production waste, set me on a path towards getting the results presented herein. I additionally would like to thank all the other researchers of the Chemical Water Quality team at KWR for welcoming me into the group.

I want to thank all my friends in the Water Science and Management program and beyond for being the moral support through this thesis. Lastly, I express my deepest appreciation to my family who encouraged me to pursue this Master's, sending with me their unwavering support as I embarked on this chapter of my life.

Abstract

Dumping of illicit drug production waste, namely amphetamine-type substances (ATS), is an issue that Dutch authorities continually grapple with due to the concentrated production of such drugs in the Netherlands. This production waste is often discovered by happenstance, having been haphazardly and surreptitiously dumped into nature preserves or near surface water bodies. In the former case, drug waste containers may occasionally leak into the soil, potentially discharging high concentrations of ATS chemicals into the subsurface and posing a threat to groundwater contamination. This thesis set out to perform an array of soil sorption experiments that would provide empirical data that enhances the understanding of how these chemicals behave in the soil system.

Sorption experiments were performed using a soil sample collected from the subsurface of the Utrechtse Heuvelrug, where the sampling location lies within 50 meters of a municipal drinking water well. An sorption methodology conducted on five ATS chemicals—MDMA, methamphetamine, APAAN, BMK, and safrole—at spike concentrations of 300, 150, 75, 37.5, 18.75, 9.38, 4.69, 2.35, and 1.17 $\mu\text{g/L}$ provided the necessary data to develop sorption isotherms. 15 mL Cellstar® tubes containing a soil mass to spike solution ratio of 2 grams to 4 mL, performed in triplicate at each concentration, were laid flat and mixed for 48 hours in an orbital shaker operating at 130 rpm. Sample vials were then centrifuged at 3000 Gs for 30 minutes, after which the supernatant solutions passed through 0.20 μm Phenomenex syringe filters into 1.8 mL amber LCMS-safe analysis vials.

LCMS sample analysis using an Vanquish LC pump and an Orbitrap Fusion provided equilibrium aqueous phase concentrations, C_e , which were then used to calculate the concentration of each test chemical sorbed to the soil phase, C_d . These values provided the necessary data to construct sorption isotherms that describe the sorption behavior of each compound in the soil sample. Experimental data indicate that the sorption of MDMA, methamphetamine, and APAAN are adequately described by the Freundlich model, as they exhibit nonlinear sorption with increasing equilibrium aqueous concentration. MDMA, methamphetamine, and APAAN Freundlich equations had $1/n$ values of 0.9046, 0.8415, and 0.5994, respectively, falling below the upper end of the nonlinear threshold value of $1/n=1$. Freundlich coefficient values, K_F , were 24.29 for MDMA, 7.51 for methamphetamine, and 207.1 for APAAN, demonstrating that these compounds exhibit notable sorption to the soil sample. Comparison of organic carbon normalized sorption values, $\log K_{F,OC}$, of MDMA and methamphetamine to those of Pal et al. (2008) suggest that these sorption coefficients adequately describe the behavior of these chemicals in the soil (Pal et al., 2008). Data for BMK was insufficient for calculation of a Freundlich coefficient, but does show that sorption of BMK is orders of magnitude lower than it is for MDMA, methamphetamine, and APAAN. No data for safrole was available for analysis due to detection issues in the LCMS.

These experimental data indicate that sorption of ATS chemicals is variable depending on the individual compound and its chemical structure. MDMA and methamphetamine, based on the isotherm data and comparisons to literature, are likely to degrade in the soil before they would pose a threat to infiltration into the groundwater. APAAN had no degradation information available at the time of this research, but its high sorption affinity to the soil suggests that it will remain in the soil phase. Drawing definitive conclusions on environmental fate of BMK and safrole is not possible given the incomplete nature of their data. Altogether, this thesis provides empirically determined soil sorption values that are useful in expanding the understanding of ATS drug waste chemicals in Dutch soil systems.

Contents

1. Introduction	6
2. Background and Materials.....	9
2.1 Sorption	9
2.2 Isotherms	9
2.3 LCMS-MS	11
2.4 ATS Chemicals, Their Structures, and Normalizing Sorption Coefficients	13
3. Methods.....	15
3.1 Drug sample selection.....	15
3.2 Soil Sampling and Characterization	16
3.3 Adsorption Experiments.....	19
3.4 Compound Extraction and Analysis.....	19
3.5 Retardation and Persistence.....	20
4. Results	21
4.1 Soil Characterization	21
4.2 Adsorption Experiments.....	21
4.2.1 MDMA.....	21
4.2.2 Methamphetamine.....	24
4.2.3 APAAN.....	25
4.2.4 Benzyl methyl ketone (BMK)	28
4.2.5 Safrole.....	31
4.3 Summary Charts and Tables	32
5. Discussion	38
5.1 Sorption Behavior of ATS Compounds.....	38
5.1.1 Experimental Data	38
5.1.2 Comparisons to Literature	39
5.2 Sorption experiments and LCMS Analysis.....	41
5.3 Takeaways for Dutch municipalities	42
5.5 Limitations and Further Work	43
6. Conclusions.....	45
References	46
Appendices	49
Appendix A. Soil sorption experimental procedure	49

Appendix B. Ultra-high pressure liquid chromatography, high resolution mass spectrometry (UHPLC-HRMS) analysis method.....	51
Appendix C. Standard series concentrations used for each compound	55
Appendix D. Calculation of sorption isotherm.....	56
Appendix E. Raw experimental data	57

1. Introduction

If one were to look at The Netherlands from a birds-eye view, one would see a country with extensive infrastructure, densely populated cities riddled with bicycles, networks of canals resembling of a circulatory system, and efficiently organized agricultural plots. These characteristics are idiosyncratic to the Dutch landscape, and were born out of a need to make the most out of scarce land. If one were to zoom in to a city like Amsterdam, one would see an amalgam of different cultures all interacting in relative harmony, enjoying the fruits of an organized, liberal society. What one may also see is a normalization of affairs not typically appreciated in other countries—recreational use of marijuana, legal prostitution, and a relaxed attitude towards illicit drugs—all of which serve to perpetuate stereotypes about Dutch culture. Acceptance of these activities, therefore, contribute to the hackneyed perception of the Netherlands as a ‘drugs paradise’ (de Quadros Rigoni, 2019).

What one may not see, however, is a drug underworld that spawned from a combination of relaxed enforcement and high domestic and international demand. Marijuana’s continued illegality under the law—contrasted by minimal enforcement by the authorities—forces producers and merchants to operate under an intriguing duality; marijuana is effectively legal at the point of sale, yet dealers are forced to circumvent legal repercussions that come as a result of marijuana’s illegality (Leydon, 2014). The same is the case, albeit more so, for drugs like ecstasy, amphetamine, and methamphetamine (abbreviated as ATS, or Amphetamine-type stimulants). High demand for ATS drugs, particularly ecstasy for its popularity in nightlife, incentivizes producers to synthesize these drugs behind a veil of secrecy to supply to consumers who rarely suffer consequence for possession (Voeten, 2021). This sort of drug paradigm—where producers receive the brunt of legal repercussions—is what contributed to the expansion of the drug underbelly in the Netherlands. With the trifecta of high-volume production, growing global demand, and access to the largest European cargo port in Rotterdam, it becomes evident why the Netherlands—as benign as it may seem on the surface—has become a ‘narco state’ (Boztas, 2022).

Zooming in on the production side of ATS drugs reveals, effectively, a game of cat and mouse between law enforcement and drug producers, who are caught in a perpetual cycle of one chasing after the elusive tail of the other. This dynamic is exemplified in the region of North Brabant, where ATS production maintains its strongest foothold in a country that provides an estimated 38.5% of global quantities of MDMA (3,4-Methylenedioxymethamphetamine; UNODC, 2009). Since this class of drugs is synthetic, their production necessitates an array of chemical precursors that are reacted with one another to generate MDMA, amphetamine (alpha-methylphenethylamine), or methamphetamine (N-methylamphetamine). One advantage of their synthetic character—and part of the reason why lab seizures are spawning all over the Netherlands—is that drug ‘cooks’ only need the raw materials and a makeshift lab to surreptitiously synthesize these drugs. This allows for drug cooks to work in relative secrecy and evade apprehension by law enforcement, effectively lengthening the distance between the cat and mouse.

An additional complication inherent to illicit synthetic drug production is the hydra-esque nature of precursors; when a common synthesis compound is discovered and subsequently restricted and monitored, more take its place. Take BMK (benzyl methyl ketone)—the immediate precursor chemical to amphetamine and methamphetamine—as an example. Its classification as a controlled substance prevented drug cooks from purchasing large quantities without alerting law enforcement. However, with the market demand unchanged, cooks began using a range of other compounds to generate BMK; these compounds are referred to as pre-precursors to the eventual product. This dynamic, whereby new synthesis pathways are constantly developed to circumvent restrictions, means authorities are often left far behind the progresses made in drug production, and must continually track and update lists of (pre)-precursors. A secondary effect of utilizing new synthesis compounds—and an effect that is relevant for this thesis—is that the more steps there are to generate the final ATS drug, the more

waste that is produced; for instance, up to 30 kg of waste are produced for 1 kg of amphetamine (Claessens et al., 2019).

Two primary routes lead police to current or recently abandoned drug production sites: alerts of suspicious activity or discovery of waste dumps in the environment. The latter method of discovery relies on the happenstance of individuals finding large plastic containers—jerry cans, oil drums, buckets, etc.—containing unknown liquids that are haphazardly dumped in random locations. Figure 1 shows the different locations where Dutch authorities often discover this drug waste, ranging from the banks of streams (a) to nature preserves (b) (Kiel, 2018; Schaart, 2019). Due to the illicit nature of ATS drug production, drug cooks lack the luxury of accessing proper chemical waste disposal and, as such, are relegated to dumping production waste into the environment or directly into the sewage supply (Emke et al., 2014). Discharge of such chemical wastes into sewage is well-documented to negatively impact the functioning of wastewater treatment plants, while also conveniently serving as a way for authorities to trace the waste's origin point (Emke et al., 2018; Ort et al., 2018; Reymond et al., 2022). The other form of chemical dumping—such as those shown in Figure 1—give rise to the possibility of chemicals leaking into surface water or leaching into the soil system, both of which pose a threat to the surrounding biota and water quality.



Figure 1. drug waste container found near stream banks (a) and in nature preserves (b) (Kiel, 2018; Schaart, 2019)

When such drug waste is dumped into nature preserves or near surface water streams, its subsequent infiltration into the soil can allow for eventual percolation into groundwater (Emke et al., 2020). This is a cause for concern for Dutch drinking water companies who abstract their municipal water from groundwater wells, as unexpected infiltration of unknown and potentially toxic waste products into these wells can impact drinking water quality. With one of the highest population densities in the world, combined with an extensive and unpredictable illicit drug production network, The Netherlands is vulnerable to the negative impacts associated with infiltration of drug waste in the groundwater system. An additional cause for concern regarding illicit drug waste in the soil system is that, as far as publicly available literature is concerned, there is only one other study that researches the effect of ATS drugs and their synthesis compounds/by-products on soil (Pal et al., 2008). The main reason for this nigh-absence of other data is due to 1) this issue of ATS drug production waste being primarily an issue in the Netherlands and 2) obtaining samples of these illicit waste compounds/products is difficult, often mired by legislative complexities. The result is a significant knowledge gap between what is currently understood about ATS drug waste in the soil system and what needs to be known in order to formulate definitive, quantitatively-based risk assessments. This thesis aims to close part of that knowledge gap.

An absence of quantitative parameters that are used in fate and transport models limits the understanding of ATS waste in the soil; these models rely on soil adsorption values—explained in the subsequent section—and at the current point, are difficult to find in literature other than Pal et al., 2008 (Pal et al., 2008). As such, this thesis performs a range of experiments to generate soil sorption values for MDMA, methamphetamine, and precursors BMK, APAAN, and safrole. These experiments provide the necessary empirical backing to many of the parameters used in groundwater models, and

will therefore enhance the understanding of how ATS drugs and their parent compounds behave in the soil system.

The main research question and the related sub-questions are defined as follows.

Main research question: *What is the behavior of amphetamine-type chemicals in soil systems around a Dutch drinking water well?*

Sub-question 1: *What are the soil adsorption coefficients of ATS compounds and their precursors for a soil sample taken near to a Dutch drinking water well?*

Sub-question 2: *What do the results of the sorption experiments mean for Dutch drinking water companies whose abstraction wells are situated in soils similar to those used for these experiments?*

The research outlined herein seeks to perform a follow up set of soil sorption experiments on a range of ATS drugs and their precursors to compare with those found in Pal et al., 2008. Chemically pure standards of MDMA, its precursor safrole, methamphetamine, and its precursors BMK (benzyl methyl ketone) and APAAN (alpha-phenylacetoacetonitrile) were used for the sorption experiments. These sorption experiments utilized a single soil sample from near a catchment well in the Utrechtse Heuvelrug and employed rigorous analytical methods to obtain high-precision sorption data. The supporting theory for the concepts explored in this thesis, in addition to the full assessment approach implemented to answer the listed research questions is explained in the following sections.

2. Background and Materials

Extensive and involved sorption methods that implement complicated analytical techniques necessitate an outline of the theoretical concepts that help to explain how the compounds of interest in this study may behave in the soil. The four subsequent sub-sections expound on the concepts of sorption, isotherms, LCMS, and basic chemistry of ATS chemicals that are relevant to the experiments, results, and discussion.

2.1 Sorption

Sorption is a phenomenon observed throughout the natural environment, simply described as the removal of a compound from solution by another material of a different phase (Thompson and Goynes, 2012). This process may occur in a number of ways, whether that be by removal of gas particles by a liquid solution or extraction of compounds from a liquid solution by a solid. When a substance, or sorbate, enters a system where sorption occurs, it is typically either absorbed by or adsorbed to a material; this material is referred to as the sorbent. Absorption is the more widely understood route, as it consists of the sorbate passing into the bulk phase of the sorbent and is analogous to oxygen gas dissolving into water, transforming into dissolved oxygen. Adsorption, on the other hand, is the process by which sorbate molecules form bonds and adhere to the surface of the sorbent (Sposito, 2008).

Soil adsorption functions in a similar fashion to all other types of adsorption materials, as soil is a porous medium with surfaces for molecules to bond to. However, soil carries additional complexity in that it can be highly heterogeneous and the resultant adsorption behavior unpredictable. Within the soil system are three main types of sorbents: layer silicate clays, metal-(oxyhydr)oxides, and soil organic matter. Layer silicate clays and metal-(oxyhydr)oxides are charged soil media carrying overall negative and variable charges, respectively (Thompson and Goynes, 2012). This means that certain sorbates interact differently with these sorbent types depending of their inherent charge. Soil organic matter (SOM) constitutes the remaining sorbent materials in soil, consisting of organic carbonaceous materials and other sorts of organic residue. The wide variety of polar and nonpolar compounds in these three soil constituents means that the sorption characteristics are highly dependent on the composition and soil type.

2.2 Isotherms

Understanding the potential sorption behavior of a particular soil based on the sorbent type—as explained above—is one thing, but quantifying the soil sorption characteristics is another. Performing sorption experiments that determine empirical adsorption values of certain chemicals in a given soil sample, therefore, assist in making determinations about a chemical's environmental fate. By quantifying the adsorption behavior of certain compounds at varying sorbate concentrations, one is better able to predict how chemicals interact in soil (Mouni et al., 2009; Arthur et al., 2017). Plotting the various experimental concentrations of sorbate in the liquid and solid phase and fitting a model to these data gives the adsorption isotherm. This isotherm—named as such for the unchanging experimental temperature condition—depicts the adsorption behavior of a specific compound in a sorbent sample at increasing aqueous concentrations. Extracting a dependence relationship between the resultant datapoints necessitates employment of model equations that fit the experimental data, which typically is described by one of three models: the Langmuir, Freundlich, or linear model. Equation 1 shows how adsorption can be described at a particular concentration by the adsorption ratio, K_d [L/kg_{soil}], for a given compound in the soil, calculated via the ratio of the concentrations of the compound in the soil (C_d [μg/kg_{soil}]) and aqueous phase at equilibrium (C_e [μg/L]). This ratio is determined at a single equilibrium aqueous concentration, meaning it is not applicable to use as a descriptor of how sorption will behave at different concentrations.

$$K_d = C_d / C_e \quad (1)$$

Using isotherm models like the Langmuir model—named after Irving Langmuir—over a range of equilibrium aqueous concentrations allows for a more complete characterization of a chemical's sorption behavior. The Langmuir model defines a relationship between the adsorption coefficient and the sorbent concentration, assuming that the sorbent is homogeneous and consisting of a single layer (Abin-Bazaine, 2022). Equation 2 shows a general form of the Langmuir equation used to fit experimentally determined adsorption data.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2)$$

where C_e/q_e is the quantity of solute adsorbed per unit mass adsorbent [$\mu\text{g/g}$], q_m is the maximum adsorption capacity [$\mu\text{g/g}$], K_L is the Langmuir adsorption constant [$\text{L}/\mu\text{g}$], and C_e is the equilibrium concentration of solute in aqueous phase [$\mu\text{g/L}$]. This equation can then be applied to the experimental data, an example of which is shown in Figure 2 as the dashed line.

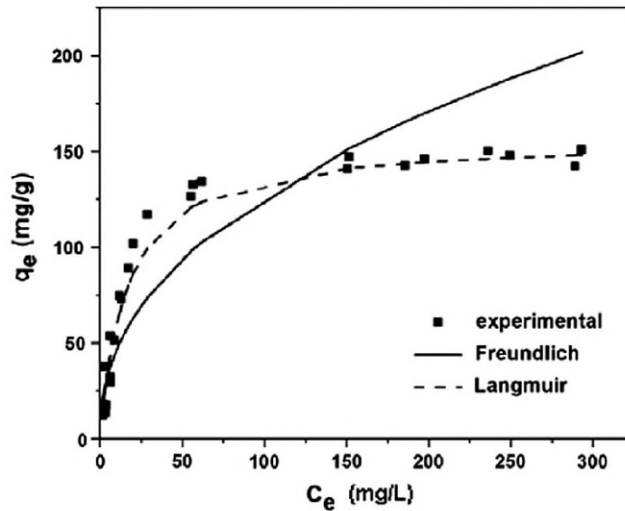


Figure 2. Langmuir and Freundlich isotherms fitted to experimental data, where q_e is the adsorbed amount [mg/g] and C_e is the equilibrium aqueous-phase concentration (Burks et al., 2013)

The Freundlich model (solid line in Figure 2) differs from the Langmuir model in that it applies to heterogeneous surfaces and models a power-law relationship between the adsorption capacity and the solute concentration. Freundlich is also an empirically based model, meaning that all the values found in the equation are derived from an experimental dataset; this is the opposite of the Langmuir model, which is theoretical. Equation 3 is the power law form of the Freundlich model and Equation 4 shows the commonly used, linearized form of the equation.

$$C_d = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\log(C_d) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_F) \quad (4)$$

where K_F is the Freundlich constant [L/kg], n is the Freundlich exponent [unitless], C_e is the solute concentration ($\mu\text{g/L}$), and C_d is the sorbed concentration in the soil ($\mu\text{g/kg}$ soil; Abin-Bazaine, 2022).

For this thesis, C_e [$\mu\text{g/L}$] is the concentration of ATS drug in the aqueous phase in equilibrium with the soil and C_d [$\mu\text{g/kg soil}$] is the concentration of the drugs materials found in soil after performing the sorption test. The intercept from the linear best-fit trendline equation of the log-transformed experimental data, shown as $\log(K_F)$ in Equation 4, is Freundlich coefficient for the tested chemical. The next sub-section expands on the approach for how the experimental aqueous concentrations are determined.

2.3 LCMS-MS

Typical soil sorption experiments consist of spiking solutes into soil sample vials and measuring the post-sorption residual solute concentration at equilibrium, defined as C_e above. LCMS—liquid chromatography-mass spectrometry—is an analysis method capable of accurately measuring these low solute concentrations, and is therefore the method of choice to determine the sorption concentrations used to generate the aforementioned isotherms.

This thesis utilizes an ultra-high performance liquid chromatograph (UHPLC) tethered to an Orbitrap Fusion™ high resolution mass spectrometer (HRMS)—two systems working in tandem to produce analysis spectra that assist in locating and identifying components within a test sample. UHPLC, the first step in sample analysis, entails extraction of a small volume of the test sample and injection with a solvent through a column containing an adsorbent material; the adsorbent material within the column varies depending on the type of analysis procedure being implemented, the solvent used for the sample, and the type of chemical being analyzed (Himri et al., 2022; Moldoveanu and David, 2022). The liquid passing through the column (i.e. mobile phase) interacts with the adsorbent material in the column (i.e. stationary phase) and the time after injection at which compounds pass through the column—referred to as the retention time [min]—is measured. Since the speed at which a compound passes through the column is dependent on the number of chemical interactions it makes with the adsorbent material, its retention time is consistent given the same column and solvent and can therefore be used as a reliable identifier in chemical analyses.

After passing through the adsorbent column, the sample is sent to the mass spectrometer (Orbitrap Fusion) to determine the exact molecular mass of the different compounds present in the sample. A mass spectrometer first vaporizes the sample and then sends it through an ionization chamber that serves to turn an otherwise uncharged molecule into its positively charged analog (see Figure 3; Clark, 2020). These positive ions then leave the ionization chamber and into the detector, which utilizes an electromagnetic current to deflect the ions on the basis of their molecular weight (Clark, 2020). The mass spectrometer then associates a mass to charge ratio (given as m/z) and a relative intensity to each compound present in the sample. This spectrum, paired with the chromatogram of the HPLC, make up the LCMS method.

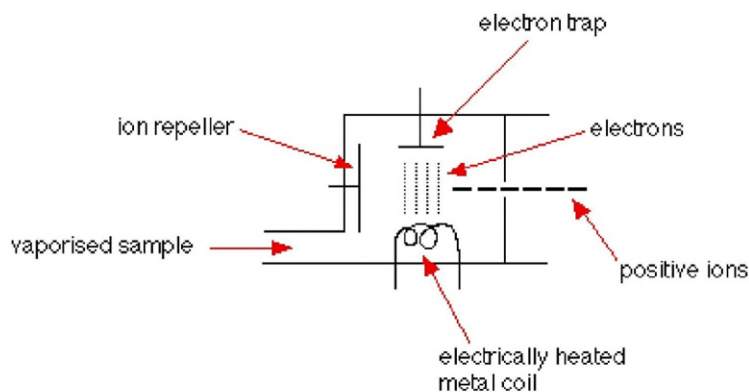


Figure 3. Ionization chamber of a mass spectrometer (Clark, 2020)

Figure 4 below shows how the spectra from the two systems work together to generate a complete analysis of a given sample. This three dimensional depiction of the process shows three axes: retention time (from UHPLC), mass to charge ratio (from HRMS), and the relative intensity (both). As shown by the figure, a mass spectrum is generated for each retention time, meaning that the composition of a sample for a specific retention time can be quantitatively determined by its associated mass spectrum. In other words, if one is unsure if the retention time is accurate for a target compound, one can look at the mass spectrum at that retention time and determine if the mass to charge ratio matches that of the target compound.

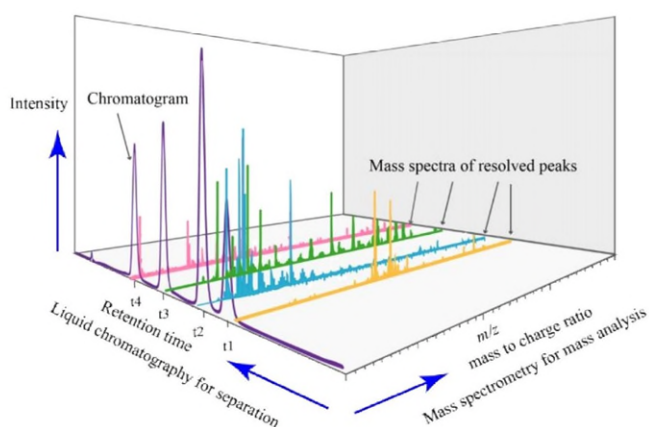


Figure 4. Three dimensional spectrum depicting how compounds are analyzed in the Orbitrap Fusion and other high performance LCMS machines. Retention time (t_1 , t_2 ,...etc.) denotes the time after injection at which a particular compound passes (elutes) through the analysis column into the mass spectrometer. On the other horizontal axis is the mass to charge ratio that attributes a molecular mass to a given signal. Lastly, the vertical axis associates an intensity to both signals that indicates a relative abundance of a compound in the sample. (Norena-Caro, 2017)

2.4 ATS Chemicals, Their Structures, and Normalizing Sorption Coefficients

Amphetamine-type substances encompass a range of compounds that function as powerful stimulants when ingested, with MDMA presenting additional psychoactive characteristics (UNODC, 2016). Amphetamine and methamphetamine share similar structures, with methamphetamine being the methylated version of amphetamine, shown in Figure 5. Both are derived from the precursor benzyl methyl ketone, which is passed through either reductive amination or the Leuckart synthesis to convert the carbonyl group (highlighted in the red circle in Figure 6) to an amine. MDMA has the same structure as methamphetamine with the addition of a methylenedioxy functional group to the phenyl ring, but is derived from a variety of precursors, one of which being safrole, the oil of the sassafras plant (Nair et al., 2021). Synthesis pathways from the precursor to products are shown for amphetamine/methamphetamine and MDMA in Figures 6 and 7, respectively.

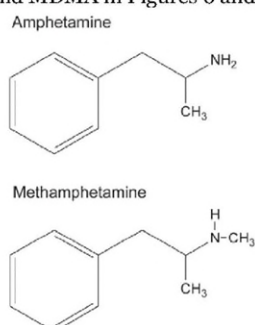


Figure 5. Amphetamine and methamphetamine structures (Kish, 2008)

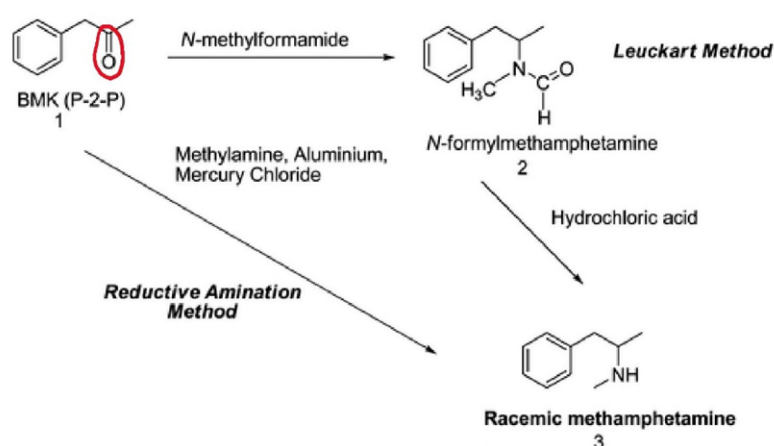


Figure 6. Synthesis pathway for methamphetamine from BMK; the drawn red circle highlights the carbonyl group that is converted to an amine (Kunalan et al., 2009)

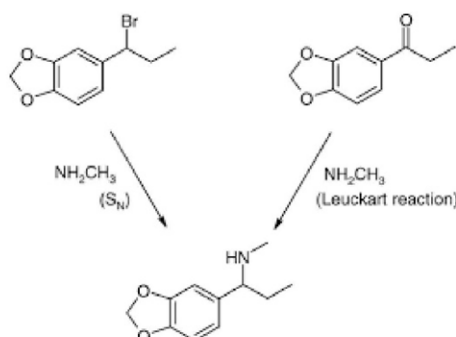


Figure 7. Reductive amination and Leuckart reaction pathways for synthesis of MDMA (Swist et al., 2004)

Although the synthesis mechanisms, reaction intermediates, reagents, and reaction conditions are all pertinent to understanding the ATS drug family, presenting an summary of every known reaction is too cumbersome for this thesis and not directly relevant to sorption of the various compounds in the soil. Instead, it is important to focus on values that can be utilized to understand overall sorption behavior. In this thesis, the main parameter that is used to compare the results of one compound to another is the organic carbon normalized sorption coefficient, K_{OC} , which represents a general measure of the sorption behavior of a chemical. This value is calculated using the experimental soil sorption coefficient, either K_d or K_F , and the soil organic carbon content [%OC]; Equation 5 shows this simple conversion.

$$K_{OC} = K_d * \left(\frac{100}{\%Organic Carbon} \right) \quad (5)$$

where K_d is used to calculate the K_{OC} at a specific aqueous concentration and K_F , interchangeable with K_d , is used to determine the normalized sorption value for the entire dataset. In this thesis, the most commonly appearing normalized sorption coefficient is K_{FOC} , which is the value calculated using the experimental Freundlich coefficient. Although different in nomenclature and value used for calculation, K_{FOC} and K_{OC} can be compared because both are normalized values.

3. Methods

This section serves to outline the methods used to analyze the behavior of ATS drug compounds in the soil and, in turn, answer the main and sub- research questions. Figure 8 presents a flowchart summarizing the sequence of the methodology used in this thesis. As mentioned in the introduction, little experimental data exists for these illicit drug compounds due to their strict control under Dutch law. Because of this, obtaining pure experimental standards for any of the compounds to be used in the sorption experiments must first go through an approval process, where only licensed institutions are granted the right to purchase any of these controlled substances. KWR maintains an active license for the purchase and handling of these illicit drugs, and so the first step in these methods is to select a range of ATS compounds for use in the sorption experiments.

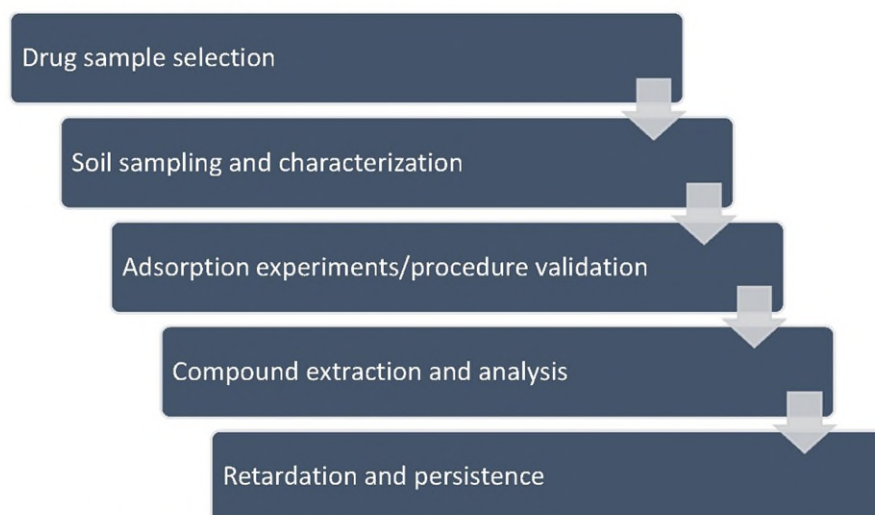


Figure 8. Research methodology summarized as a flowchart

3.1 Drug sample selection

MDMA, amphetamine, and methamphetamine are synthesized from a variety of (pre)precursors, the number of which continue to grow with more stringent law enforcement. However, these precursors only serve to generate the immediate parent compound for these three drugs: BMK (benzyl methyl ketone) for amphetamine and meth, and safrole for MDMA. As such, measuring the sorption behavior of BMK and safrole is relevant since they will always be present in the production waste of ATS drugs. Table 1 summarizes the compounds used in the sorption experiments.

One primary roadblock in performing any sort of laboratory analyses using these compounds is that they are stringently regulated and limited in availability. Any compound that is not in-stock at the time of writing this proposal must be ordered and can take up to two months between the time of order and their delivery at KWR. Multiple companies do sell the selected compounds—LGC, Lipomed, Cayman Chemical, Sigma Aldrich—but in varying quantities and purities. Due to the unreliability of delivery times, only those compounds that were in-stock at KWR were subjected to the sorption tests.

Table 1. Experimental compounds of interest for sorption experiments

Compound
MDMA
Safrole
Methamphetamine
BMK (benzyl methyl ketone)
APAAN (alpha-phenylacetoacetonitrile)

3.2 Soil Sampling and Characterization

This thesis' experiments utilize a soil sample that was taken from the southeastern-most corner of the Utrechtse Heuvelrug, which was chosen because of the presence of drinking water wells in sand-dominated soils. Approval for sampling was given by Vitens—the drinking water company with purview over the wells in the Utrechtse Heuvelrug—after notifying them of the nature of this research. Figure 9 shows the area of the Utrechtse Heuvelrug outlined in purple with the sampling location, near the city of Rhenen, highlighted by the red circle. Figure 10 zooms in on this area to show the approximate location of the sampling spot, with the light blue dots delineating the individual groundwater wells.

Soil from the sampling location in the Utrechtse Heuvelrug was collected in early February from within 40 meters of a municipal groundwater well. A layer of leaves and other decomposing organic matter rested above the topsoil and had to be scraped away before digging. Approximately 10 kg of soil was collected, dried, and stored for later use in the sorption tests. Figures 11, 12, and 13 show the location surrounding the sampling location.



Figure 9. Utrechtse Heuvelrug (outlined in purple) and the soil sampling location located within red circle



Figure 10. Zoomed in view of red circle in Figure 9, showing the Vitens drinking water wells (light blue dots) and the location of the soil sampling (red cross)



Figure 11. Municipal groundwater well within 50m of sampling location



Figure 12. Layer of leaves covering the topsoil



Figure 13. soil removed from approximately 10-50 cm below the surface.

Soil taken from the sampling location was dried, sifted, and measured for bulk density, organic carbon content, and porosity. Porosity data were measured for both ground soil as well as raw, dried soil; ground soil porosity was measured in conjunction with the raw soil because the soil used in the sorption experiments was ground and homogenized before being placed in the sample vials. One 50

mL graduated cylinder was filled with dry soil to a volume of 20 mL and milli-Q water was slowly added until saturated. Equation 6 shows the calculation for bulk density. The difference in the saturated and dry weight was used in Equation 7 to calculate the soil porosity. Organic carbon content was determined by burning a set sample of raw soil in a 550°C for 12 hours and weighing the mass loss. Equation 8 calculated the organic carbon content of the soil.

$$\text{Bulk density} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] = \frac{\text{mass soil added [g]}}{\text{volume of soil [cm}^3\text{]}} \quad (6)$$

$$\text{Porosity [\%]} = \frac{\text{Void volume [mL]}}{\text{void volume [mL]} + \text{soil volume in beaker [mL]}} * 100 \quad (7)$$

$$\% \text{organic carbon} = \frac{m_{\text{dry}} - m_{550}}{m_{\text{dry}}} \quad (8)$$

3.3 Adsorption Experiments

These experiments follow a protocol modeled after the OECD batch sorption guidelines, which define methods for soil sample preparation and characterization, test substance application to soil, and subsequent analyses according to the Freundlich isotherm (OECD, 2000). Experiments are carried out on an individual ATS chemical basis.

A maximum spike concentration of each mixture is set at 300 µg/L and diluted down by a factors of 2 such that the spike concentrations are 300, 150, 75, 37.5, 18.75, 9.38, 4.69, 2.35, and 1.17 µg/L. These spike concentrations are not the exact concentrations for each solution because the density of each chemical and the purity of the drug alter the actual concentrations; these numbers are, instead, the target spike concentration that are then adjusted for the subsequent calculations. The full experimental procedure, including tables showing the experimental spike concentrations used for each compound are given in Appendix A.

Resultant equilibrium aqueous concentration and adsorbed chemical concentrations determined via LCMS provide the necessary empirical data to answer research sub-question 1 (determining adsorption coefficients for the ATS drugs and their precursors). These adsorbed concentrations are used to generate a plot similar to that from Figure 2 in the Theoretical Background and Methods section, where the ratio of the adsorbed chemical to soil weight is plotted on the vertical axis against the equilibrium aqueous-phase concentration on the horizontal axis. Log-transforming the experimental data and fitting the resultant curve with a linear trendline allows for application of the Freundlich model. These plotted data, complete with the linear fit and Freundlich equation (see Equation 4), make it possible to calculate the Freundlich constant (K_F), or the adsorption constant for the chemical in the soil sample. This same process is applied for every test chemical.

3.4 Compound Extraction and Analysis

All experimental vials were analyzed via target analysis with an HPLC-Orbitrap Fusion Mass Spectrometer (ThermoFisher Scientific). Centrifuged supernatant solutions were passed through 0.2 µm Phenomenex nylon syringe filters and directly into 1.5 mL amber glass vials. The glass vials for all five compounds containing the filtered supernatant solutions were frozen at -4°C until the Orbitrap Fusion was available for analysis; availability of the Orbitrap Fusion was intermittent, necessitating that the vials be frozen to slow down chemical degradation.

When ready for analysis, samples were placed in the HPLC autosampler and analyzed, with data uploaded onto the Xcalibur software (ThermoFisher Scientific). The samples were arranged in the order of standard series, control, blank, experimental vials, standard series. Having two of the same standard series at either ends of the analysis sequence ensured the accuracy of the calculated concentrations. Resultant analysis data from Xcalibur were reviewed to ensure that the calculated integration areas of the chromatographic peaks aligned with the proper retention times; if not, manual shifts in the integration bounds ensured that the proper areas were calculated. These data were exported to Excel for further calculations. A complete analysis procedure, along with the LCMS analysis parameters and calculation formulas used to determine sorption values are provided in Appendices A, B and D, respectively.

3.5 Retardation and Persistence

As characterization of ATS drugs and their precursor chemicals' sorption behavior in soil is an understudied area of research, the results of this thesis hope to improve the understanding of how drug waste dumps may impact drinking water wells. The experiments on the ATS chemicals serve to construct isotherms that are used to inform drinking water companies of how these drugs behave in the environment. Data from the sorption tests are used to make inferences on how these compounds might behave if dumped near drinking water wells whose surrounding soil is similar to that of the sampling location.

Inferences on the sorption behavior of the ATS chemicals were based off of a combination of sorption values, retardation coefficients, and degradation half-lives. Retardation factors are typically calculated assuming linear sorption, where the $1/n$ value in the Freundlich power law (Equation 3) is equal to unity. Recalling Equation 3 and assuming $1/n$ is unity, calculation of the sorption constant, K_F , simplifies to being the same as the sorption ratio, K_d . See Equation 9.

$$K_F = \frac{C_d}{C_e} = K_d \quad (9)$$

Since calculating retardation for nonlinear sorption (i.e. Freundlich isotherms) is cumbersome and not reliable for making comparisons, this thesis calculates a sorption coefficient for the experimental data assuming linear sorption, K_L , and inputs it into Equation 10 to generate retardation factors for the ATS chemicals.

$$R = 1 + \frac{\rho_{\text{bulk}} K_L}{e} \quad (10)$$

where R is the retardation coefficient, ρ_{bulk} is the soil bulk density, K_F is the calculated Freundlich sorption coefficient, and e is the soil porosity. Soil bulk density and porosity are determined from soil characterization tests—Equations 6 and 7 respectively—and K_F comes from the soil sorption experiments.

4. Results

This part of the thesis is organized into three interrelated sections: soil characterization, adsorption experiments, and the summary table for the pertinent calculations. These sections organize the results to reflect the continuity of one part of these experiments to the next, and the dependence of a later part on those preceding it. The first two sections—soil characterization and sorption experiments—report data that come directly from the laboratory, whereas the summary table values (retardation factor, travel time, persistence) use the lab data in calculations or pull relevant values from pertinent literature.

4.1 Soil Characterization

Table 2 compiles the results of the soil characterization experiments, where average bulk density, average porosity, and organic carbon content were calculated using Equations 6, 7, and 8, respectively.

Table 2. Soil bulk density (g/cm^3), organic carbon content (%), and porosity (%) of the experimental soil sample as determined through laboratory analysis

Soil type	Average bulk density (g/cm^3)	Average Porosity (%)	Organic carbon content (%)
Ground & homogenized	1.45	25.7	N/A
Raw	1.15	30.5	1.59

4.2 Adsorption Experiments

The subsequent five sections summarize results from the sorption experiments for the five selected compounds that were available for analysis at the time that experiments could start. Ordering additional drugs to fulfill the original list of 14 ATS-type substances proved to be infeasible given the logistical challenges and timeframe of this thesis. As such, these next sections show sorption results—presented in order of experimentation date—for the five ATS compounds that were in-stock.

4.2.1 MDMA

MDMA went through the sorption experiments to test the validity of the experimental and analysis methodologies. Raw data collected in the Orbitrap Fusion, analyzed with the processing method, yielded concentrations of MDMA in the supernatant solution. These data were then used to determine the amount of MDMA sorbed in the soil phase, which is plotted on Figure 14 as the concentration of MDMA sorbed to the soil, C_d [$\mu\text{g}/\text{kg}$ soil] versus the equilibrium aqueous-phase concentration, C_e [$\mu\text{g}/\text{L}$].

These data indicate a nonlinear relationship between sorption and equilibrium concentration, with the low spread in each triplicate demonstrating high precision of the data. The only missing data point is the second sample of the lowest concentration of $1.17 \mu\text{g}/\text{L}$ due to a broken sample vial.

A power-law function serves as the trendline for these data and is used for subsequent application of the Freundlich isotherm equation.

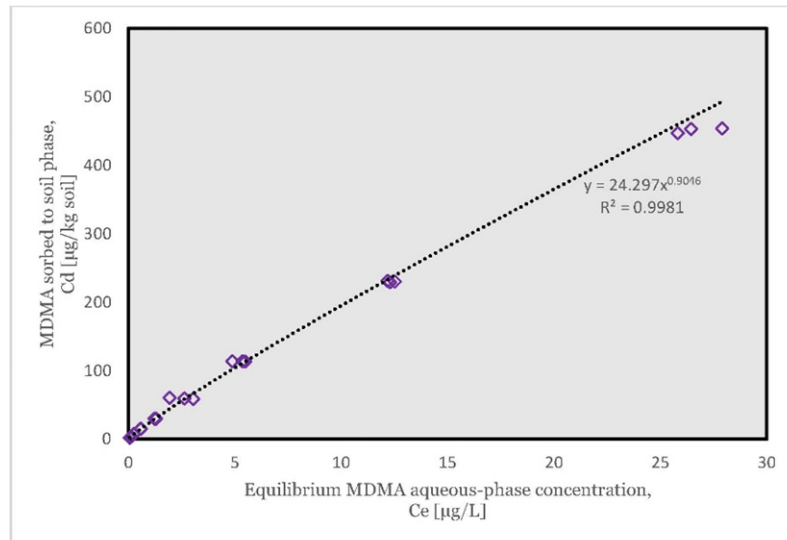


Figure 14. Concentration of MDMA sorbed to the soil phase [$\mu\text{g/kg soil}$] vs. equilibrium aqueous MDMA concentration [$\mu\text{g/L}$].

Figure 15 applies a log function to the data shown in the above figure to generate the linearized form of the Freundlich equation—shown by the trendline equation. This linearized version of the Freundlich equation was used to calculate the sorption coefficient.

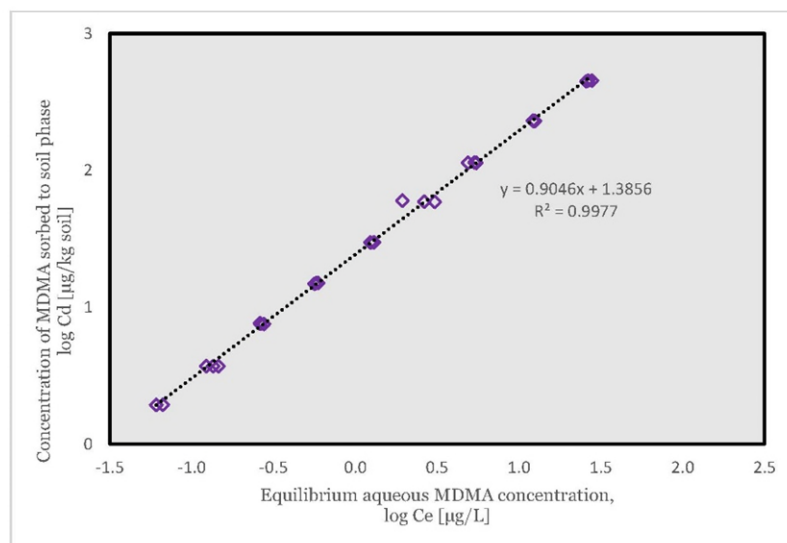


Figure 15. Concentration of MDMA sorbed to soil, $\log C_d$ [in $\mu\text{g/kg soil}$] vs. concentration of MDMA in aqueous solution at equilibrium, $\log C_e$ [in $\mu\text{g/L}$]

Individual soil adsorption ratios, K_d , were calculated and are plotted against the initial spike concentration, shown in Figure 16. A power law function is applied to characterize the declining trend of the sorption. This trendline is not the same as the Freundlich

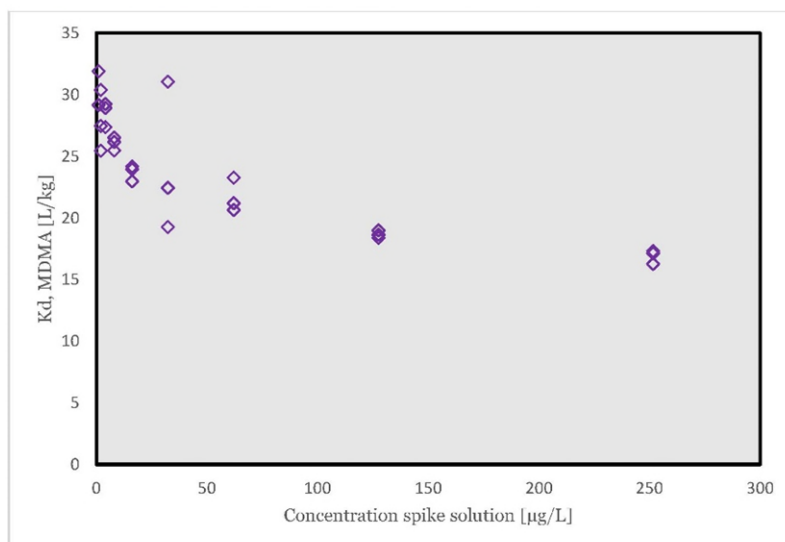


Figure 16. MDMA soil sorption coefficient, K_d [L/kg], plotted against the concentration of the spike solution [µg/L]

4.2.2 Methamphetamine

Experiments for methamphetamine yielded nonlinear sorption data shown in Figure 17 as the sorbed methamphetamine concentration, C_d , versus the equilibrium aqueous-phase concentration, C_e . The only shortcoming in these data is that the 18.8 $\mu\text{g/L}$ sample triplicate had calculated concentrations outside the highest value in the standard series and had to be excluded.

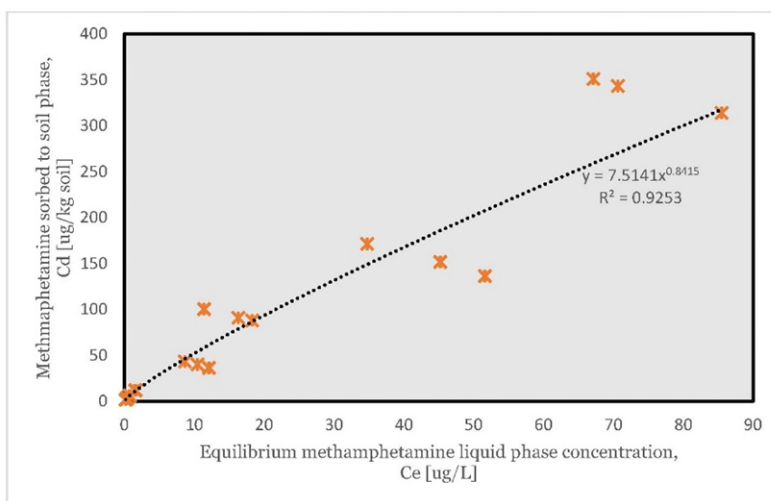


Figure 17. Concentration of methamphetamine sorbed to the soil phase [$\mu\text{g/kg soil}$] vs. equilibrium aqueous methamphetamine concentration [$\mu\text{g/L}$]. The 18.8 $\mu\text{g/L}$ sample triplicate is absent due to incalculable peak concentrations.

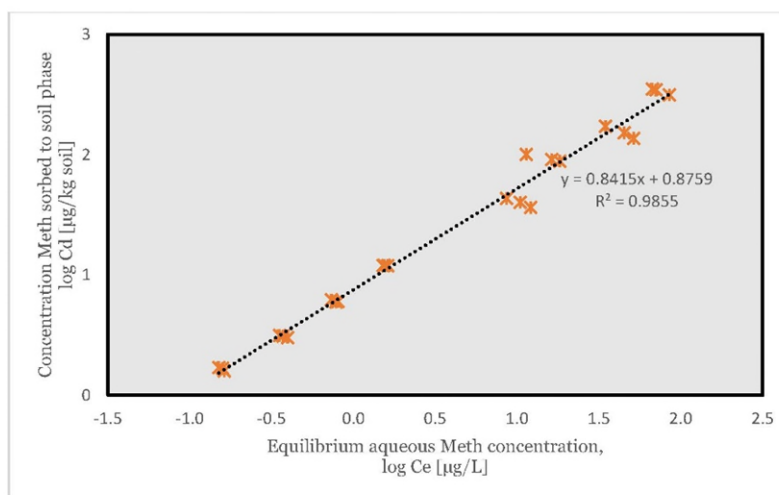


Figure 18. Concentration of methamphetamine sorbed to soil, $\log C_d$ [in $\mu\text{g/kg soil}$] vs. concentration in aqueous solution at equilibrium, $\log C_e$ [in $\mu\text{g/L}$]

Figure 18 shows the same data as that of Figure 17 above but as a log-log plot. This allows for application of the linear form of the Freundlich equation and extraction of the Freundlich constant. Figure 18 shows more clearly the missing triplicate for the 18.8 µg/L spike concentration.

Figure 19 compiles the calculated soil sorption ratios, K_d , at each individual spike concentration triplicate and plots those K_d values against the initial spike concentration added to each sample vial. These plotted data show declining sorption with increasing spike solution concentrations and follow a power law trend shown by the dotted line.

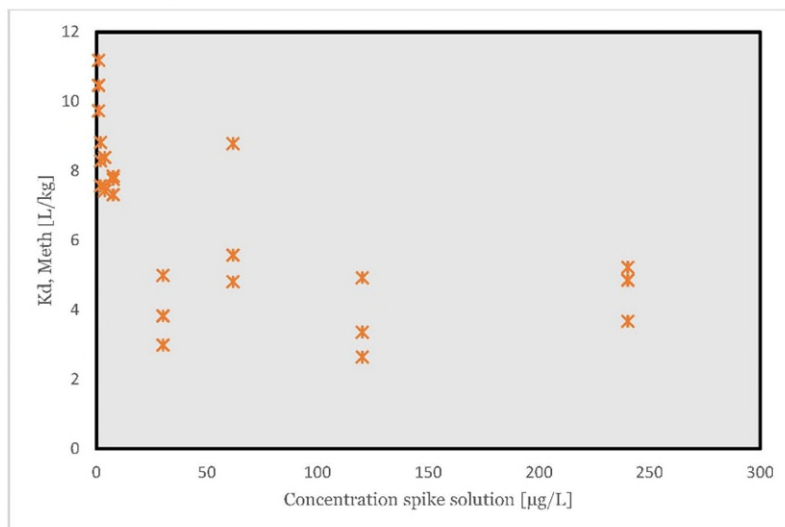


Figure 19. Methamphetamine soil sorption coefficient, K_d [L/kg], plotted against the concentration of the spike solution [µg/L]

4.2.3 APAAN

Analysis of APAAN ran into considerable detection issues, where its lower detection sensitivity made it difficult to determine which, if any, samples needed to be diluted prior to analysis. With the low sensitivity and uncertainty of APAAN's behavior in mind, all samples were measured undiluted to ensure that, at minimum, some of the experimental samples fell within the analysis range of the standard series.

The Orbitrap Fusion was only able to generate usable data for four of the experimental spike concentrations: 300 µg/L, 150 µg/L, 75 µg/L, and 37.5 µg/L. The last sample vial in the triplicate for the 37.5 µg/L did generate a chromatogram with a discernable peak, but had a calculated concentration that fell below the lower end of the standard series, rendering it unusable. Figure 20 and Figure 21 show chromatograms for the highest concentration sample of 300 µg/L and for the excluded 37.5 µg/L sample, respectively.

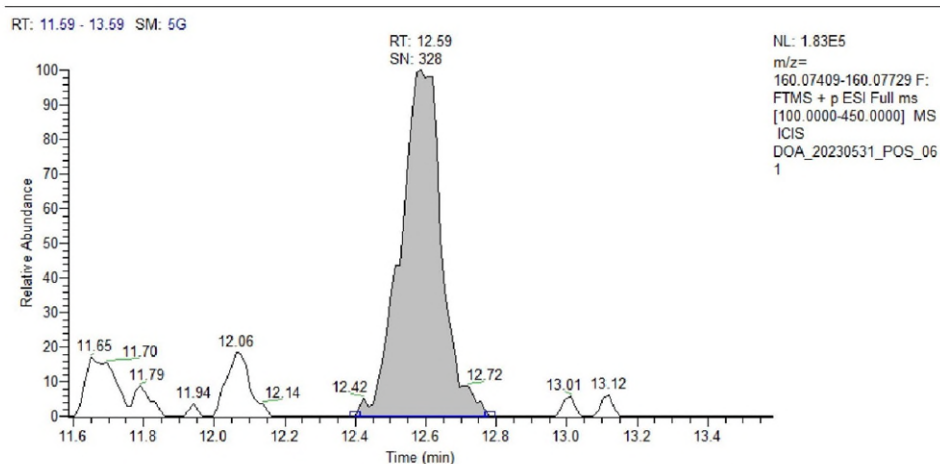


Figure 20. Chromatogram for sample APAAN300A (highest spike concentration), showing little noise created by other eluting compounds.

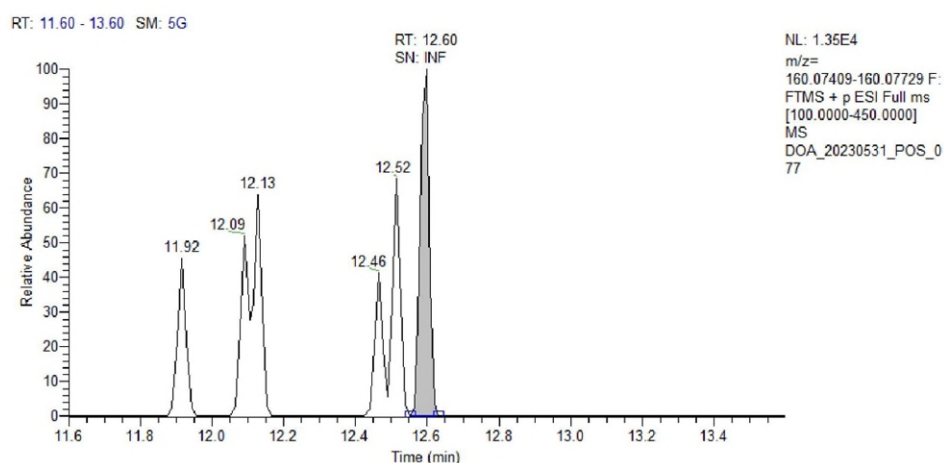


Figure 21. Chromatogram for sample APAAN37.5C, showing minimal other compound eluting at the same time. The calculated concentration of this sample was excluded because it was below the lower limit of the standard series.

Additionally, APAAN encountered an issue of an inconsistent measurement of the internal standard between samples, necessitating that all of the concentrations used to generate the isotherm had to be calculated without the internal standard. This is a deviation from the analysis method used for methamphetamine and MDMA, where such an issue was not encountered. However, the equilibrium concentrations could not have been calculated if not for this adaptation in the analysis methodology. Figure 22 shows the Freundlich isotherm generated using the usable data for the four highest concentrations in the experimental series and Figure 23 shows the log-log plot of the same data.

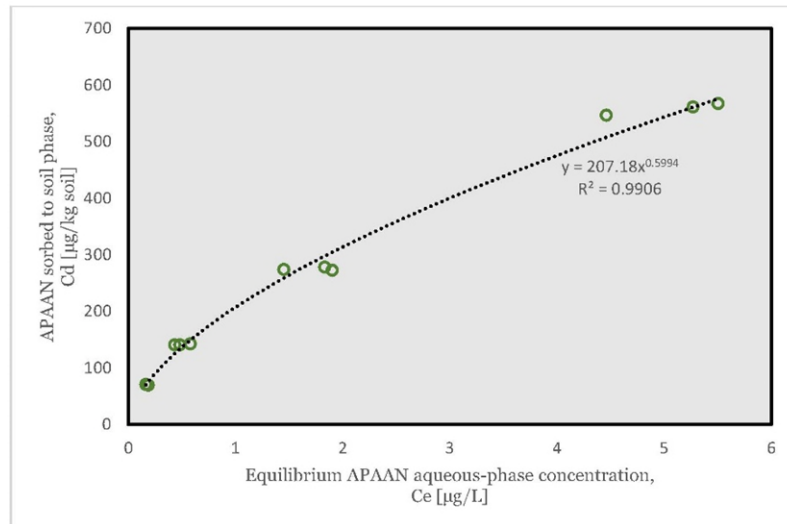


Figure 22. Concentration of APAAN sorbed to the soil phase [µg/kg soil] vs. equilibrium aqueous APAAN concentration [µg/L].

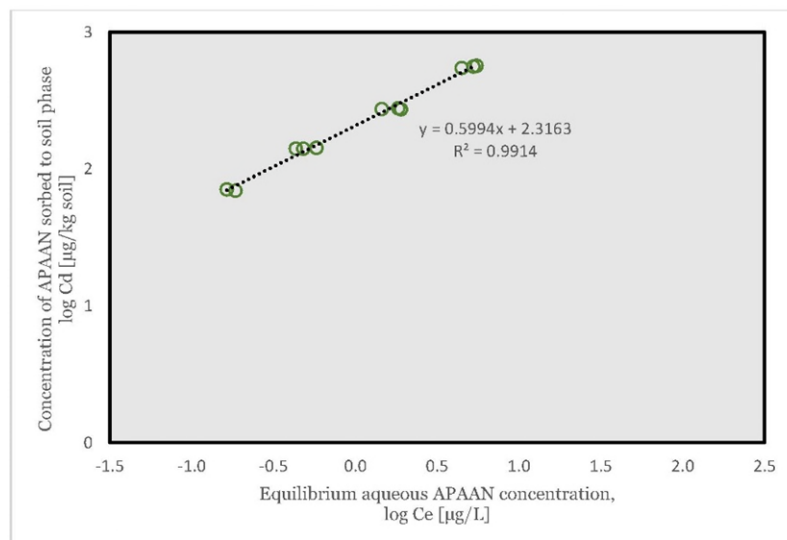


Figure 23. Concentration of APAAN sorbed to soil, log Cd [in µg/kg soil] vs. concentration in aqueous-phase at equilibrium, log Ce [in µg/L]

Figure 24 shows the calculated sorption ratio, K_d , for each sample vial at different spike solution concentrations. These data are only shown for the highest four concentrations due to detection issues below the 37.5 µg/L sample vials.

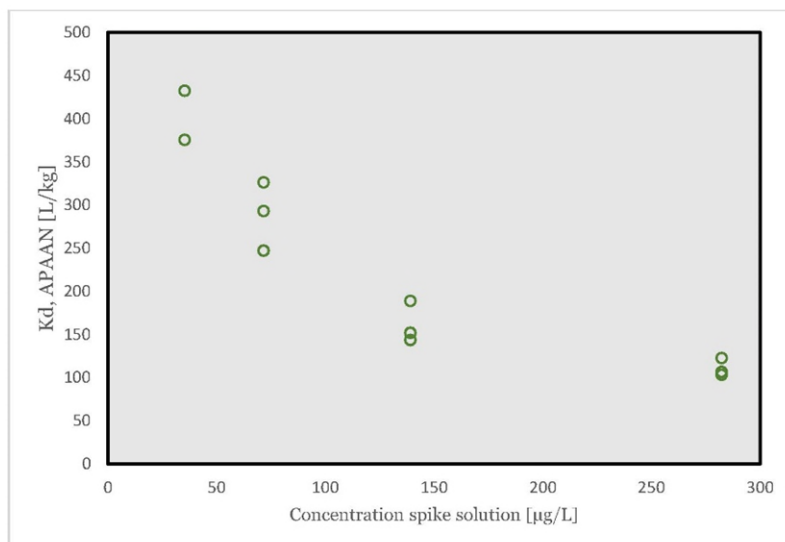


Figure 24. APAAN soil sorption coefficient, K_d [L/kg], plotted against the concentration of the spike solution [μg/L]

4.2.4 Benzyl methyl ketone (BMK)

Experiments for benzyl methyl ketone (BMK) proceeded in the same way for the rest of the chemicals, with the same spike concentrations and amount added to the sample vials, but with the caveat of a different reference standard range to account for the low sensitivity of BMK in the LCMS machine, see Table in Appendix C.

Of the nine BMK concentration triplicates that were analyzed, only the two highest spike concentrations (300 and 150 μg/L) had equilibrium concentrations that could be reliably measured in the LCMS machine. Similar to APAAN, the calculated concentrations at equilibrium had to be calculated without the internal standard due to the same issue of inconsistent internal standard area measurements. The data that were calculable are shown in Figure 25.

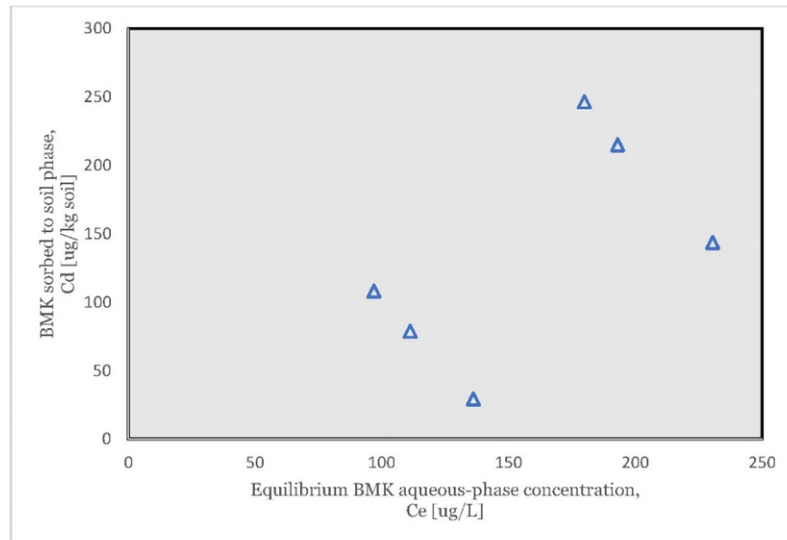


Figure 25. Concentration of BMK sorbed to the soil phase [µg/kg soil] vs. equilibrium aqueous BMK concentration [µg/L].

Figure 26 displays the log-transformed form of the sorbed concentrations, showing a wider spread of values than that of MDMA and methamphetamine. These data cannot be correlated to the Freundlich equation due to an R-squared value of 0.26, meaning the variance in the data is higher than an acceptable limit to reliably draw a line of linearity.

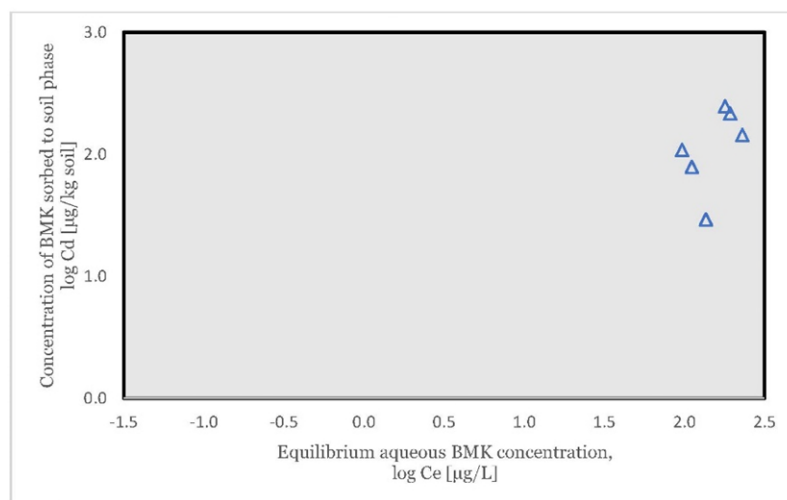


Figure 26. Concentration of BMK sorbed to soil, log C_d [in µg/kg soil] vs. concentration of BMK in aqueous solution at equilibrium, log C_e [in µg/L]

Figure 27 displays the sorption ratio, C_d , for BMK at the two spike concentrations that yielded usable data. These spike concentrations are not the same as the equilibrium aqueous concentration that is displayed on the horizontal axis of the previous two graphs. Displaying the K_d values against the spike concentration only serves to provide a visual interpretation of how sorption behaves in relation to the variances in the original added concentrations.

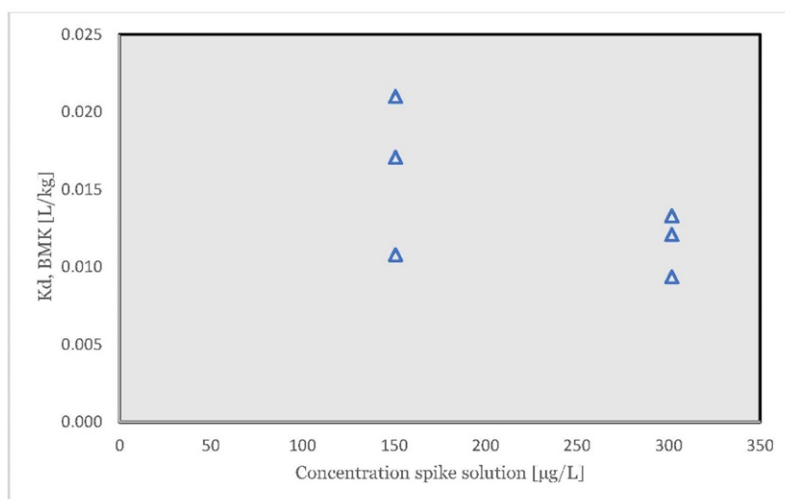


Figure 27. BMK soil sorption coefficient, K_d [L/kg], plotted against the concentration of the spike solution [µg/L]

These data for BMK are insufficient and to warrant application of the Freundlich model. As such, only individual sorption ratios, K_d , are calculated and then used for subsequent determination of $\log K_{FOC}$ and retardation factor.

4.2.5 Safrole

Safrole went through the same sorption experiments as all the other compounds outlined in this thesis, but necessitated an extra step of running a sample of diluted standard solution to determine the retention time associated with safrole; this was required because safrole had not been tested through this analysis method beforehand.

Testing of this standard solution through the Orbitrap Fusion yielded no discernable chromatographic peak at the expected retention time of 8.62 min. Figure 28 below displays the chromatograph for a test standard solution of 100 µg/L, showing that safrole is not found at any of the predicted retention times. An absence of safrole in the test standard solution meant that 1) no standard series could be generated and 2) no sorption samples could then be tested because the lack of a standard series makes it impossible to determine sorbed concentrations. As such, there is no experimental data, calculated sorption coefficient, or retardation coefficient for safrole.

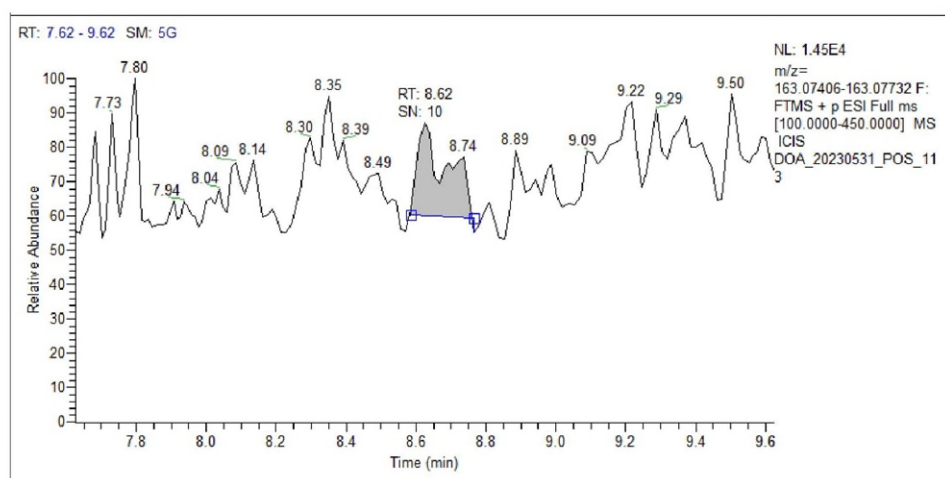


Figure 28. Chromatogram of the 100 µg/L safrole control sample. High amplitude peaks surrounding the expected retention time of 8.62 min indicates that the concentration of safrole is indiscernible from noise.

4.3 Summary Charts and Tables

This sub-section serves to precede the discussion by summarizing the results of the sorption experiments in one place. Figure 29 compiles the experimental data for all the compounds as the concentration of chemical sorbed to soil, $\log C_d$ vs. equilibrium aqueous concentration, $\log C_e$. This chart aggregates the data from the individual chemicals.

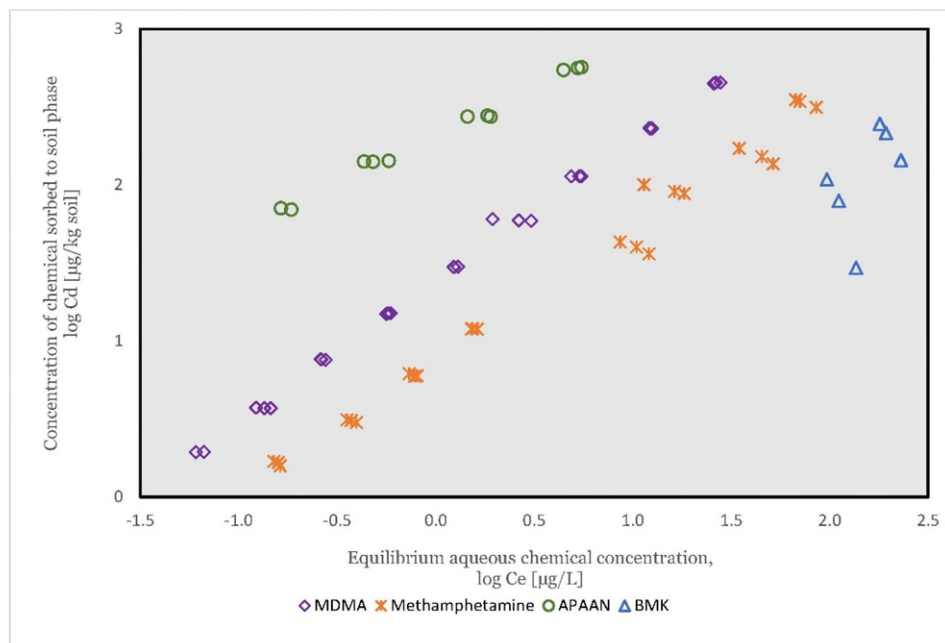


Figure 29. Compilation of the sorption data for MDMA, methamphetamine, BMK, and APAAN, depicting the concentration of the chemical sorbed to the soil phase, $\log C_d$ [µg/kg soil] vs. the equilibrium aqueous concentration, $\log C_e$ [µg/L]. Saffrole is absent from the chart because no sorbed concentrations could be calculated for the saffrole samples.

Figure 30 compiles the K_d vs. spike concentration data for MDMA, methamphetamine, BMK, and APAAN. Although each compound utilized similar spike concentrations, the differences in stock solution concentrations meant that the spike concentrations are not perfectly aligned after adjusting for such differences. This is why the data between the compounds are not vertically aligned on the basis of spike concentrations. Additionally, the vertical axis was adjusted as a logarithmic scale because sorption coefficients for BMK are orders of magnitude lower than those of the MDMA, methamphetamine, and APAAN.

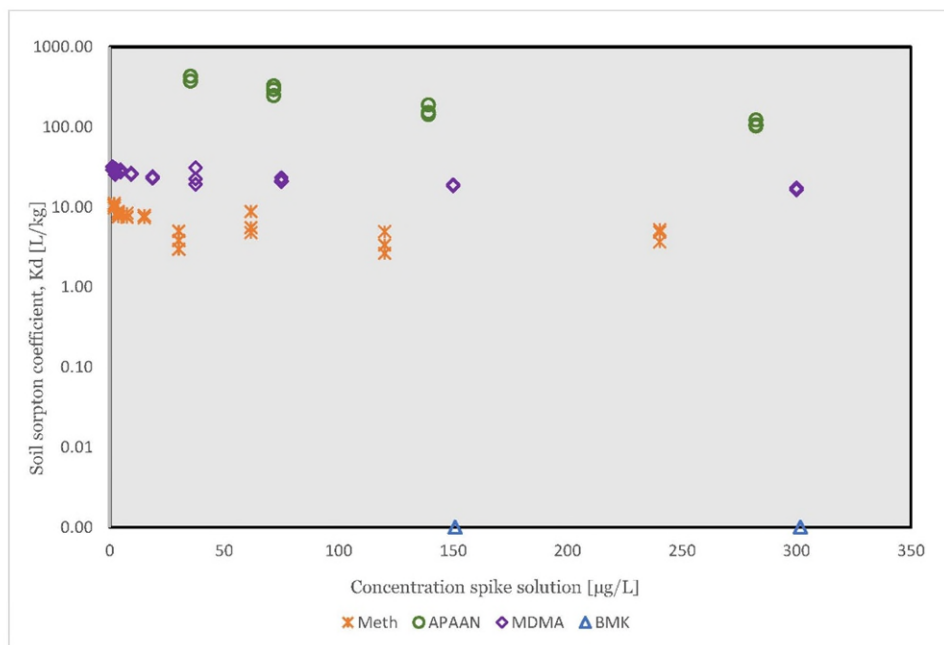


Figure 30. Compiled K_d values [L/kg] calculated at equilibrium for each compound, plotted against the concentration of the spike solution [µg/L].

Table 3 aggregates the calculated experimental Freundlich sorption values with the upper and lower 95% confidence intervals, the $1/n$ value to verify nonlinear sorption, and the r^2 value from the linear trendline of the log-log plots. Table 4 summarizes the sorption value calculated assuming linear sorption, the associated retardation coefficient assuming linear sorption, and the organic carbon normalized sorption coefficient from the EPISuite model. BMK and safrole do not have any values for K_F , K_{FOC} , or retardation factor because there was not sufficient data to run calculations with.

Table 3. Experimental Freundlich adsorption coefficient, K_F , with 95% confidence limits and the $1/n$ and r^2 from the linear trendline equation of the $\log C_d$ vs. $\log C_e$ plots. BMK and safrole did not have enough data for regression analysis.

Compound	Freundlich Adsorption Coefficient, K_F [lower 95% CI, upper 95% CI]	$1/n$	r^2
MDMA	24.29 [23.46, 25.16]	0.9046	0.9977
Methamphetamine	7.51 [6.71, 8.41]	0.8515	0.9985
BMK	N/a	N/a	N/a
APAAN	207.2 [196.8, 218.1]	0.5996	0.9914
Safrole	N/a	N/a	N/a

Table 4. Sorption coefficient assuming linear sorption

Linear sorption coefficient, K_L	Retardation factor using K_L	EPISuite log K_{FOC} values (US EPA, 2023)
16.852	95.8	2.70
4.107	24.1	3.21
N/a	N/a	2.29
92.989	524.1	1.71
N/a	N/a	2.47

Figures 31 and 32 display a comparison of the sorption coefficients from this study to those determined by Pal et al. (2008) (Pal et al., 2008). Comparing raw K_d values or Freundlich coefficients is an inaccurate approach due to drastic differences in sorption behavior between soils. As such, all values represented in the following figures are normalized on the basis of organic carbon content, displayed as Log K_{FOC} . The MDMA and methamphetamine experimental Freundlich coefficients from this study were used to construct a relationship between K_{FOC} and equilibrium aqueous concentration, C_e [$\mu\text{g/L}$]. Pal et al. (2008) only provided spike concentrations instead of equilibrium aqueous concentrations, and so the depicted extrapolations for each of their soils—shown as the dotted lines—were calculated assuming that their aqueous concentrations would fall within a range similar, albeit lower, than their spike concentrations. Pal et al. (2008) used a spike concentration values of 5000, 10000, 20000, 50000, and 100000 $\mu\text{g/L}$, and the same values were used to calculate the extrapolations shown in the below figures. The three different colored vertically aligned data points represent the Log K_{FOC} values associated with the Pal et al. (2008) Freundlich sorption coefficients.

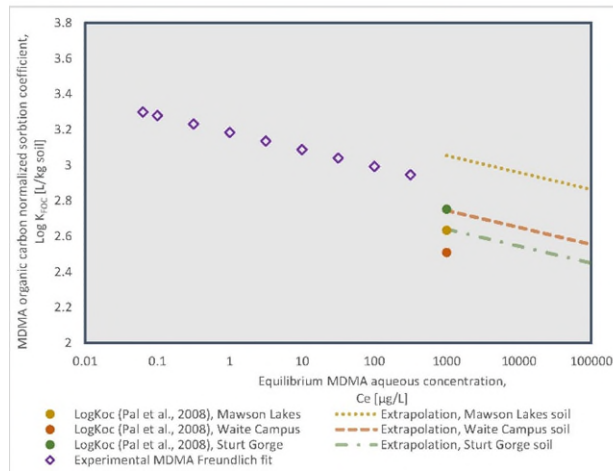


Figure 31. MDMA $\log K_{oc}$ values calculated using the experimental Freundlich coefficient compared to the extrapolated $\log K_{oc}$ trend (dotted lines) adjusted for the three different soil organic carbon contents used Pal et al. (2008). These extrapolations are plotted alongside the experimental $\log K_{oc}$ values determined from the Pal et al. (2008) Freundlich coefficients and adjusted for the organic carbon content of each respective experimental soil.

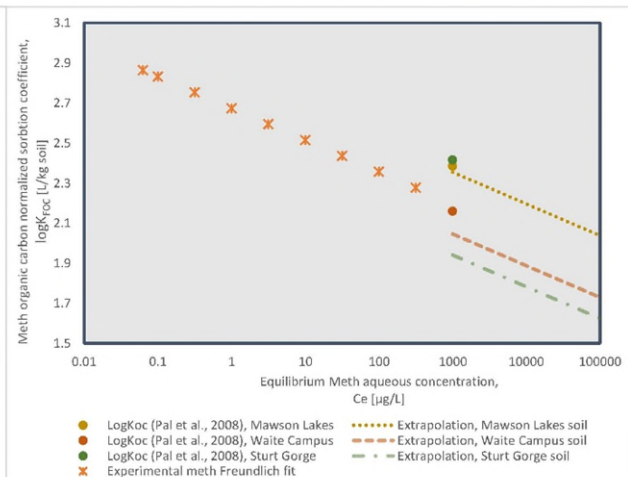


Figure 32. Methamphetamine $\log K_{FOC}$ values calculated using the experimental Freundlich coefficient compared to the extrapolated $\log K_{FOC}$ trend (dotted lines) adjusted for the three different soil organic carbon contents used Pal et al. (2008). These extrapolations are plotted alongside the experimental $\log K_{FOC}$ values determined from the Pal et al. (2008) Freundlich coefficients and adjusted for the organic carbon content of each respective experimental soil.

Table 5 compiles the experimentally determined half-lives of MDMA and methamphetamine for the three soil used by Pal et al. (2008).

Table 5. Degradation half-lives determined by Pal et al. (2008) for three soil systems. Values are only provided for MDMA and methamphetamine.

Compound	Degradation half-life, $t_{1/2}$ [days], given for Mawson Lakes, Waite Campus, and Sturt Gorge (Pal et al., 2008)
MDMA	59.0, 26.6, 15.4
Methamphetamine	273.7, 501.7, 130.9

Table 6 summarizes the pertinent data pulled from Pal et al. (2008) that is used to make comparisons to the values determined in this thesis. Pal et al. (2008) provide their Freundlich coefficient values for an equilibrium aqueous concentration of 1 µg/mL, or 1000 µg/L.

Table 6. MDMA and methamphetamine Freundlich sorption coefficients and organic carbon normalized sorption coefficients (K_{oc}). Pal et al. (2008) calculated these values at 1000 µg/L

Compound	Pal et al. (2008) Freundlich coefficients, K_F , at C_e of 1000 µg/L	Organic carbon normalized Pal et al. (2008) sorption coefficients, K_{oc} at C_e of 1000 µg/L
MDMA		
Mawson Lakes (VOC: 1.11%)	4.78	430.6
Waite Campus (VOC: 2.26%)	7.31	323.5
Sturt Gorge (VOC: 2.88%)	16.31	566.3
Methamphetamine		
Mawson Lakes (VOC: 1.11%)	2.7	243.2
Waite Campus (VOC: 2.26%)	3.27	144.7
Sturt Gorge (VOC: 2.88%)	7.52	261.1

These Freundlich coefficients were normalized based on the organic carbon content of the three test soils and then log-transformed. Table 7 compiles all the log K_{FOC} that were either extrapolated from this thesis' experimental data out to the equilibrium aqueous concentration at 1000 µg/L, determined from experiments, or pulled from literature.

Table 7. Aggregation of all organic carbon-normalized sorption coefficients $\log K_{FOC}$

Compound	LogK _{FOC} , Pal et al. (2008) at C _e of 1000 µg/L	LogK _{FOC} , Extrapolated at C _e of 1000 µg/L	LogK _{FOC} , Experimental	LogK _{OC} , EPISuite
MDMA	Mawson Lakes (VOC: 1.11%)	Mawson Lakes (VOC: 1.11%)	3.18	2.70
	2.63	3.05		
	Waite Campus (VOC: 2.26%)	Waite Campus (VOC: 2.26%)		
	2.51	2.75		
	Sturt Gorge (VOC: 2.88%)	Sturt Gorge (VOC: 2.88%)		
	2.75	2.64		
Methamphetamine	Mawson Lakes (VOC: 1.11%)	Mawson Lakes (VOC: 1.11%)	2.67	3.21
	2.39	2.36		
	Waite Campus (VOC: 2.26%)	Waite Campus (VOC: 2.26%)		
	2.16	2.05		
	Sturt Gorge (VOC: 2.88%)	Sturt Gorge (VOC: 2.88%)		
	2.42	1.94		

5. Discussion

This section summarizes the results of the sorption experiments and uses the experimental data to answer the research questions defined in the introduction. As this thesis relied heavily on laboratory work for compounds whose sorption behavior was unknown for Dutch soils, there is minimal other literature to compare the results of this study to besides the values calculated in the experiments conducted by Pal et al. (2008).

5.1 Sorption Behavior of ATS Compounds

Sub-question 1: *What are the soil adsorption coefficients of ATS compounds for a soil sample taken near to a Dutch drinking water well?*

5.1.1 Experimental Data

This thesis set out to expand the understanding of ATS chemicals in the soil and did so by utilizing a soil sample from an area similar to those where ATS production wastes are often found. The results shown in the summary graphs indicate that the sorption behavior of these chemicals are highly variable depending on the compound, where APAAN displays sorption affinity an order of magnitude higher than the other three compounds. On the other end, the usable data for BMK indicate that there is little to no sorption at the concentration ranges that were used to spike the soils with, and show that BMK is more likely to remain in the aqueous phase when put in contact with soil.

Also immediately noticeable is the repeatability of the calculated concentrations for MDMA, methamphetamine, and the discernable data for APAAN. The linearity of the isotherms in the Figure 29 summary chart function as support for the repeatability of the sorption experimental procedure. This confirms two main things, the first being that the soil mass to spike solution volume ratio of 2 g to 4 mL is sufficient to ensure that sorption will reach equilibrium over the 48 hour duration of mixing. Second, the consistency in these data demonstrate that the concentration range used in these experiments is reliable—excluding BMK and Safrole—in obtaining adequate isotherm data. Consistency in these data, therefore, support the reproducibility of these experiments.

Regarding the sorption isotherms, it is apparent that that the compounds with adequate data (i.e. MDMA, methamphetamine, and APAAN) exhibit nonlinear sorption and are adequately described via the Freundlich equation. The nonlinear behavior is clear from the C_d vs. C_e graphs of MDMA, meth, and APAAN, where the power law—or the Freundlich equation—fits the experimental data with R-square values over 0.9 and a $1/n$ value below unity to warrant application of the Freundlich equation (Sparks, 2003). This strongly supports the conclusion the MDMA, meth, and APAAN exhibit nonlinear, diminishing sorption with increasing equilibrium aqueous concentration. This conclusion is also supported by observing the K_d vs. spike concentration graphs, which show a more easily discernable drop-off in sorption as spike concentrations increase.

When looking at the experimental sorption values in isolation, it is apparent that each of the three compounds that had enough data to calculate a K_F value—MDMA, meth, and APAAN—differ in how they behave in the soil phase. MDMA's sorption value of 24.29 with an accompanying retardation coefficient of 137.6 put it in the mid-range of the three compounds. The others, APAAN with a K_F of 207.2 and methamphetamine with a K_F of 7.51, are more likely to stay in the soil-phase and pass through, respectively. What these data indicate is that if these compounds were to be dumped in a location with soil similar to that used in this thesis, APAAN would have the highest sorption affinity, followed by MDMA and methamphetamine. Based on the data from these experiments, methamphetamine is the least likely to be retained in the soil and would pose a higher relative risk to infiltrate into the groundwater.

However, all three compounds have noticeably high retardation coefficients, meaning that if any of the three compounds were to be dropped within the protection zone of the well close to the sampling location, their movement would be dramatically dampened (Paris et al., 2017). These experimental results indicate that even if these compounds were to be dumped within the catchment area of a groundwater well, they will remain on the upper levels of the soil and not rapidly propagate into the groundwater and into the well.

Last in this section is a discussion about the degradation values from the experiments of Pal et al. (2008), which show that methamphetamine and MDMA degrade at highly variable rates depending on the type of soil; 15.4-59 days for MDMA and 130.9-501.7 for methamphetamine. However, these ranges indicate that MDMA will likely dissipate at a much higher rate than methamphetamine, meaning that MDMA is less of a concern to percolation into the groundwater system, as the combination of its high sorption and retardation indicate that it will remain in the soil long enough for it to degrade.

5.1.2 Comparisons to Literature

Drawing comparisons between the sorption values determined in this thesis to those of literature are difficult for a number of reasons, but this difficulty is mainly attributable to the dramatic differences there are in the soil characteristics, soil masses and spike solution volumes used, the spike concentrations, duration of equilibration, etc. used in differing experimental procedures. This is the case for drawing comparisons between the sorption values used in this thesis and those determined by Pal et al. (2008), as their sorption coefficients were derived for different soils and at higher spike concentrations than those used in this thesis. That said, by using the Freundlich coefficients of MDMA and methamphetamine, it was possible to extrapolate and calculate the expected organic carbon normalized sorption value $\log K_{FOC}$. Normalizing the sorption values on the basis of soil organic carbon content is one way of comparing sorption values between datasets whose experiments were performed under differing conditions.

Comparing the Pal et al. (2008) $\log K_{FOC}$ values for MDMA and methamphetamine—shown as dots in Figures 31 and 32 above—to the extrapolated values using the data of this thesis confirms that applying the Freundlich coefficients of this thesis yields $\log K_{FOC}$ values similar to the empirically determined values in Pal et al. (2008). This supports the inference that 1) sorption of MDMA and methamphetamine are nonlinear with equilibrium aqueous concentration and 2) that extrapolating Freundlich isotherms to higher concentrations can yield K_{FOC} values within a similar range.

A broader commentary using the comparisons of these data is that the sorption behavior of MDMA and methamphetamine is predictable regardless of what the equilibrium aqueous concentration would be. This is due to the fact that the extrapolation of the $\log K_{FOC}$ values to the range used in Pal et al. (2008) were similar to what they experimentally determined, indicating that $\log K_{FOC}$ values are predictable for an equilibrium aqueous concentration range from as low as 0.06 µg/L up to at least 1000 µg/L (this 1000 µg/L was the concentration of the Pal et al. (2008) sorption values). Since these sorption values are normalized to the organic carbon content, the sorption coefficients—and by extension the expected behavior in the soil—are translatable for MDMA and methamphetamine to other soil systems. For example, if jerry cans containing MDMA and methamphetamine waste were dumped somewhere else in the Utrechtse Heuvelrug or elsewhere in the Netherlands, one can utilize the $\log K_{FOC}$ values of this thesis as a benchmark value for predicting the sorption behavior of the waste for a wide range of aqueous concentrations.

However, a notable issue with performing extrapolations like those above and comparing Freundlich sorption values to others determined at different conditions is that there is uncertainty associated with comparing Freundlich isotherms with differing $1/n$ values. As argued by Chen et al. (1999), the units

of the Freundlich sorption constant vary based on the $1/n$ value in the exponent of the power law; see Equation 11 (Chen et al., 1999).

$$K_F [=] \frac{\mu g^{1-1/n} L^{1/n}}{kg} \quad (11)$$

Chen et al. (1999) states that the $1/n$ variance between datasets means that the units for two Freundlich values compared to one another will not match, and hence direct comparisons between two K_F values are inaccurate. They argue that the organic carbon normalized $\log K_{FOC}$ values are only comparable if the Freundlich coefficients were determined with the same $1/n$ value at the same equilibrium aqueous concentrations, C_e . To solve this issue of incongruent units, they provide a mathematical justification for a new unified sorption value, K_U , that maintains consistent units regardless of the $1/n$ value. Relating back to the extrapolations of this thesis, the lack of consistent units calls into question the validity of performing such extrapolations. However, even though the units from this thesis and Pal et al. (2008) are different, the calculated $\log K_{FOC}$ for each are within an agreeable range. This means that the extrapolations are somewhat reliable even if the Freundlich coefficient units are different. It is suggested, though, that a follow up study employ the method of Chen et al. (1999) to calculate and compare unified sorption coefficients of this study to those of Pal et al. (2008).

Another point of contention with the extrapolations is that their accuracy is potentially dubious because Pal et al. (2008) did not provide their equilibrium aqueous concentrations, meaning that extrapolations had to be made on the basis of their spike concentrations. The reason using spike concentrations to make any comparisons between different studies is problematic is because spike concentrations are an input to the experiment, whereas equilibrium aqueous concentrations are the output. Because soils differ dramatically—and by extension their sorption characteristics—only knowing the spike concentrations is not particularly useful when comparing data between studies. The takeaway here is that studies exploring the sorption behaviors of ATS substances, like this thesis or Pal et al. (2008), should provide the equilibrium aqueous concentrations in addition to the spike concentrations to ensure that experimental data are quantitatively comparable; see Appendix E for the equilibrium aqueous concentrations and raw data.

An additional point of consideration when extrapolating sorption coefficients to a different range of equilibrium aqueous concentrations is the difference in accuracy that can result from utilizing the Freundlich coefficients at higher concentrations to extrapolate down versus using those determined at lower concentrations to extrapolate up. As sorption of these chemicals exhibits a nonlinear relationship (see C_d vs. C_e figures of individual chemicals) the differences in sorbed concentrations will be more pronounced at the lower concentration ranges than at the higher ranges. Having granularity at the lower ranges better encapsulates the nonlinear behavior of sorption, and likely results in improved extrapolated values at the higher ranges. Since sorption plateaus at higher aqueous concentrations, the accuracy of extrapolating the trend of Pal et al. (2008) backwards into the lower ranges would likely suffer from lower accuracy. As such, if the goal is to have a more complete picture of sorption behavior, it is advantageous to determine sorption values at lower aqueous concentrations ranges.

Observing Table 7 that compiles all the $\log K_{FOC}$ values shows that there is an overall relative level of agreement between the Pal et al. (2008), extrapolated values, experimental values, and EPISuite modeled values for MDMA and methamphetamine. The EPISuite value is in the range of the Pal et al. (2008) experimental and extrapolated values for the their three soils, whereas the value calculated from the experiments of this thesis is slightly higher than the rest. These differences in values, albeit small, indicate that the EPISuite modeled sorption coefficient for MDMA is a reliable value for higher aqueous concentrations.

The data for methamphetamine show a different case, where both the experimental value from this thesis and the EPISuite modeled $\log K_{FOC}$ are both higher than any of the Pal et al. (2008) coefficients, experimental and extrapolated. However, the experimental value from this thesis' experiments of 2.67

is closer to the Pal et al. (2008) range (2.16-2.42) and the extrapolated range (1.94-2.36), whereas the EPISuite value is 3.21. These comparisons support the conclusion that the EPISuite software is not as adequate for predicting methamphetamine sorption as it is for MDMA. This is also supported by the disagreement between the experimental and EPISuite modeled $\log K_{oc}$ for APAAN; the experiments of this thesis yielded a $\log K_{FOC}$ of 4.11 and the EPISuite value is modeled as 1.71. The two orders of magnitude difference between the two suggests that the EPISuite model lacks accuracy for compounds like APAAN and methamphetamine. These noted differences could also be explained by the argument of Chen et al. (1999), where the variances of the $1/n$ value yield different units of the sorption coefficient that might preclude one from drawing one-to-one comparisons, even if all values are normalized to organic carbon content (Chen et al., 1999). No conclusions can be made for BMK or safrole due to the lack of experimental data.

5.2 Sorption experiments and LCMS Analysis

As is apparent from the summary charts (Figures 28 and 29), MDMA provided the most consistent and precise dataset for these sorption experiments. MDMA and methamphetamine's experimental consistency, contrasted by the incomplete dataset of APAAN, or the inconclusive results of BMK, or the complete lack of any experimental results in the case of safrole, indicate that these sorption experiments and the employed analysis procedure are usable for some ATS compounds and not others.

An explanation for why the precision of the results vary significantly between chemicals is that the structure of a certain compound is a major determinant of its sensitivity in LCMS analysis. A compound that has not been previously tested through the sorption experiments or analysis procedure—as in the case for BMK, APAAN, and safrole—can have its sensitivity predicted based on its structure. This does, however, require test runs to characterize and confirm its sorption and analysis behavior. MDMA was selected as the test compound for this thesis' experimental methodology because its high analysis sensitivity meant that it would reliably show chromatographic peaks when run through the LCMS machine. As discussed above, MDMA's results indicated that its sorption follows nonlinear behavior, confirming that 1) the sorption methodology is adequate for ATS drugs and the sample soil and 2) the LCMS analysis approach is appropriate for quantitatively determining the concentration of MDMA in the aqueous phase. These results validate this sorption method and analysis procedure as applicable for generating Freundlich isotherms for ATS compounds.

Although the results for MDMA were, at the time that the raw data were collected and analyzed, a promising predictor of how the other compounds would behave in the sorption experiments, it was not fully understood how much of an effect chemical structure has on a compound's analysis sensitivity. BMK, APAAN, and safrole proved to be dramatically less sensitive to measurement in the LCMS, where chromatographic peaks were an amalgam of too small to integrate a reliable peak, of the wrong retention time, or indiscernible from noise (Figure 27). These complications made it difficult to determine sorption behavior of these three compounds, particularly at the lower spike concentrations. As a result, the sorption data for APAAN, BMK, and safrole range from relatively reliable (APAAN), to uncertain (BMK), to unknown (safrole).

An important takeaway from analyzing these compounds is that chemical structure, and its predicted behavior in the analysis method, must be taken into account prior to performing the sorption experiments for these types of target analyses; doing so does require an understanding of relative bond strengths and the way the LCMS functions, both of which lie outside the scope of this thesis. For MDMA and methamphetamine, the higher analysis sensitivity is attributable to its structure allowing for easier ionizability in the mass spectrometer. In short, an easier ionizability allows for improved detection in the mass spectrometer, correlating to a higher analysis sensitivity. BMK, APAAN, and safrole are more difficult to ionize, thereby making them less detectable and less sensitive to analysis. It is for this reason that their data were incalculable at the lower concentrations.

That said, the primary takeaway of this section is that the data summarized in Figure 29 validate the experimental methods developed and employed in this thesis for quantitatively determining the sorption behavior of ATS compounds in soil. Future attempts at fully quantifying BMK, APAAN, and safrole would need to adapt the spike solution concentrations (concentration of solutions added to soil) to compensate for the variable analysis sensitivities, thereby avoiding the detection issues encountered in this thesis.

5.3 Takeaways for Dutch municipalities

Sub-question 2: What do the results of the sorption experiments mean for Dutch drinking water companies whose abstraction wells are situated in soils similar to those used for these experiments?

All of the above discussion formulates the basis to answer the second research question and rounds out what this thesis set out to do: determine the sorption characteristics of ATS compounds in soil and provide insights for Dutch municipalities who have will have to manage the ongoing issue of drug waste dumps. This section is arranged in a list of relevant takeaways/points of consideration for Dutch municipalities based on the experiments performed and analysis provided in this thesis.

1. Sorption data and calculated retardation factors indicate that MDMA, methamphetamine, and APAAN (with its limited data) exhibit high sorption to the soil phase and are likely to be retained by the soil around where they were dumped. Additionally, since these compounds were solved in a water solution, the results indicate that these chemicals are not likely to be carried by rainwater further into the groundwater system if dumped onto the soil. Because of this, Dutch municipalities whose groundwater wells are surrounded by soil similar to that used in this thesis are unlikely to see rapid infiltration of ATS chemicals into their wells, and thus will have more time to remediate the soil.
2. Although sorption dynamics vary significantly between soil types, and the characteristics of the soil—pH, organic carbon content, particle size distribution, bulk density, etc.—contribute to differences in potential sorption, the results of this study and Pal et al. (2008) expand the understanding of how these ATS compounds behave in soil. The data from this study provide experimentally determined organic carbon normalized sorption coefficients, $\log K_{\text{FOC}}$, at a range of equilibrium aqueous concentrations for MDMA and methamphetamine, and corroborate the validity of the data from Pal et al. (2008) via extrapolations. These $\log K_{\text{FOC}}$ values can then be used by Dutch municipalities as a general predictor for how MDMA and methamphetamine might behave in other soils.
3. The half-life values from Pal et al. (2008) show that MDMA and methamphetamine concentrations degrade within 60 days and 502 days, respectively. Although half-lives are highly variable, these data indicate that the MDMA does not pose much concern in terms of environmental persistence because its high sorption and short half-life means it will likely degrade before it becomes a concern to groundwater infiltration. For methamphetamine, its lower sorption and longer half-life poses more potential for infiltration than MDMA. APAAN, with its notably higher retardation factor, is unlikely to infiltrate into groundwater systems, but definitive conclusions cannot be made on its eventual fate due to a lack of information on its degradation behavior. Inferences on groundwater infiltration potential for BMK and safrole cannot be made due to lack of both sorption data and degradation half-life data.
4. Compound sensitivity is a key consideration when performing any experiments that employ high-resolution analyses. MDMA and methamphetamine are reliably sensitive compounds and future experiments can replicate the same procedure outlined in Appendix B and reliably obtain isotherms as consistent as the one shown in this thesis. The reason why BMK, safrole, and APAAN have many missing values is that they are particularly difficult to analyze due to their structure. If municipalities want to obtain sorption coefficients or determine degradation half-lives for BMK, safrole, and APAAN, they are advised to use higher spike concentrations to account for the low analysis sensitivity.

5. Lastly, there remains a dearth of experimental data for the precursors APAAN, BMK, and safrole. While there is enough data for APAAN to infer that it follows nonlinear sorption and demonstrates the highest sorption potential of the measured compounds, and that these experiments show that the EPISuite modeled value is not corroborated, the lack of data in the lower ranges and absence of other literature necessitate follow-up studies. For BMK, the retrievable datapoints suggest that it exhibits little to no sorption in the selected soil sample—as the sorbed concentrations (see Figure 30) are orders of magnitude lower than for the other compounds—but the uncertainty due to lack of a complete dataset preclude this thesis from making conclusive statements. Safrole is largely undetermined based on the experiments of this thesis. Follow-up studies for these three precursors are necessary and of priority due to the fact that precursors are the more common components of illicit drug production waste, and will therefore show up in higher concentrations and abundance at dump sites.

5.5 Limitations and Further Work

While this study was able to test a set of ATS compounds and improve the understanding of how they behave in the soil system, there were a few limitations that are worth discussing. Firstly, and most importantly, compounds in the ATS chemical family are strictly regulated and obtaining high-purity standards to use in sorption experiments bring a host of legislative hurdles that are not present for other chemicals. Due to license approval processes and long substance delivery times, ordering samples of ATS chemicals takes significantly longer than it would for other, uncontrolled substances. As such, this thesis had to utilize only those chemicals that were available in-stock at KWR at the outset of the experiments due to ordering delays that would render the delivery dates of other ATS chemicals outside the timeline of this thesis. If future work is to expand on the experiments performed herein and also employ the same experiments with more precursors, it is advised to take into account the atypically complex process of performing experiments on ATS chemicals.

Second, the recurring issue with compound sensitivity for BMK and safrole means that there is still an absence of knowledge for the arguably most crucial component of ATS production waste: precursors. Since the product compounds in the ATS family of chemicals—MDMA, methamphetamine, amphetamine—are the target of drug cooks, it is in the best interest of drug cooks to isolate and extract as much product as possible for sale. This will leave the unsellable byproducts and precursors as the primary component in the production waste, which in turn means that there is a greater priority in studying sorption behavior of precursors than of the product chemicals. The concerning issue that remains, even with the results of this study, is that the long list of other currently utilized ATS (pre)precursors are still unquantified in terms of their sorption behavior. With the logistical hurdles in the way of obtaining these samples in the first place, it will continue to be difficult to fully understand the impact of ATS chemical waste in the soil system.

The following points offer a few suggestions for follow-up studies that both directly and indirectly relate to the content of this thesis.

1. Testing mixtures of ATS chemicals: As chemical waste in a real-world scenario is unlikely to be exclusively consisting of a single compound, there is a necessity to understand how these compounds behave in the soil when mixed together. A possible mixture is combining product compound with its precursors—MDMA with safrole and methamphetamine with APAAN and BMK—as this would more likely resemble the composition of waste found in the environment. Having sorption values from these experiments could help in inferring with greater precision the behavior of drug waste at dump sites.
2. Using a wider range of soil types: This study only utilized a single soil sample from the Utrechtse Heuvelrug and used the results to generate values that could, in theory, be applied to different soils. A follow up study could perform the same tests on other soil samples from around the Netherlands—preferably from locations around where dump sites have been found—to either confirm or contrast the validity of the $\log K_{\text{FOC}}$ values given in this thesis.

3. A unit-consistent sorption coefficient: As discussed in section 5.2, there remains a dubiousness to the validity of comparing $\log K_{FOC}$ values to those with different $1/n$ values that were calculated at different concentrations, as the issue of mismatched units make comparisons potentially inaccurate. As such, it is advised that another study explore the calculation of a universal sorption value, K_L , as outlined by Chen et al. (1999) and apply it to the results of this study and Pal et al. (2008) to improve the quality of comparisons that can be made for sorption coefficients of ATS chemicals.
4. Drug waste management study: This suggestion is one that would cover concepts not necessarily related to sorption—hence indirect—but still highly relevant to the discussion of illicit drug production waste. As mentioned in the introduction of this thesis, Dutch law enforcement is continually caught in a game of cat and mouse, attempting to document and restrict novel precursors for ATS drugs, only to end up encouraging drug cooks to find alternative synthesis routes for the same product substances. With this being the paradigm of drug management in the Netherlands, it is likely that this game will continue in perpetuity, resulting in more and more drug waste dumped into the Dutch environment. This will increase the necessity for continued research into fate and transport of these waste products in the environment, but the research will not do much to halt the emission of these wastes into the soil or surface water. It is the case that such research is only necessary because these drugs are highly restricted under the law, which forces drug cooks to operate and dispose of their drugs via clandestine means. It is, therefore, advantageous to perform a study that explores different approaches towards regulating ATS drug production in the Netherlands, so as to address the problem at the source instead of continuously treating its symptoms.

6. Conclusions

This thesis set out with the goal of characterizing the sorption behavior of amphetamine-type substances and their precursors in the soil, focusing all analyses on answering the main research question: *What is the behavior of amphetamine-type chemicals in soil systems around a Dutch drinking water well?* This question was answered via two sub-questions used to guide the research on a two fronts, the first being the determination of experimental soil sorption coefficients and the second being the lessons and takeaways that to be drawn from the results of the experiments.

In terms of the first sub-question,

What are the soil adsorption coefficients of ATS compounds and their precursors for a soil sample taken near to a Dutch drinking water well?

the results of the sorption experiments and subsequent analyses comparing these data to the one other study on ATS chemical sorption—Pal et al. (2008)—demonstrate that sorption is variable depending on the chemical, but exhibits nonlinear behavior that is adequately described by the Freundlich model. MDMA and methamphetamine provided data for all of the spike concentrations and had calculated K_F values of 24.29 and 7.51, respectively. APAAN displayed data for the four highest spike concentrations, yielding a K_F of 207.1, significantly higher than that of the other two compounds with usable data and the EPISuite modeled value. BMK and safrole encountered detection issues due their low analysis sensitivity, but the usable data for the two highest spike concentrations of BMK indicate that its sorption in the soil is orders of magnitude lower than APAAN, methamphetamine, and MDMA. Safrole had no usable data.

Comparison of MDMA and methamphetamine's data to that of Pal et al. (2008) was only possible by extrapolating the organic carbon normalized sorption coefficient, $\log K_{FOC}$, to the notably higher spike concentrations used in Pal et al. (2008). These extrapolations yielded $\log K_{FOC}$ values similar to those of Pal et al. (2008), indicating that the Freundlich coefficients can be used to predict sorption characteristic for a large aqueous concentration range. Additionally, the EPISuite modeled values predicted the behavior for MDMA and methamphetamine with relative reliability but not for APAAN. That said, the validity of comparing adsorption coefficients is in itself a questionable practice—see discussion point on Chen et al. (1999) in section 5.1.2—and as such, the consistency of the sorption values between this study and Pal et al. (2008) should not be leveraged as quantitatively verified proof of their inherent validity. Further studies that adjust for the units in the sorption coefficients is needed to confirm these comparisons.

As for the second sub-question,

What do the results of the sorption experiments mean for Dutch drinking water companies whose abstraction wells are situated in soils similar to those used for these experiments?

an extensive list of lessons that address on the main pillars of this thesis—sorption experiments, LCMS analysis, environmental degradation, infiltration potential—all serve to reach the conclusion that the relative groundwater infiltration threat posed by ATS chemicals depends on the individual chemical. The sorption values provide quantitative data that Dutch municipalities can use to model fate and transport and simulate the behavior of these chemicals in the soil system. It is the hope that these takeaways, paired with the experimental data, expand the understanding of ATS drugs in soil.

References

- Abin-Bazaine, A. (2022, April 19). *Adsorption Isotherms: Enlightenment of the Phenomenon of Adsorption*. IntechOpen. <https://www.intechopen.com/chapters/81400>
- Arthur, J. D., Mark, N. W., Taylor, S., Šimuněk, J., Brusseau, M., & Dontsova, K. M. (2017). Batch soil adsorption and column transport studies of 2,4-dinitroanisole (DNAN) in soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 199, 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.02.004>
- Boztas, S. (2022, April 4). *How the Netherlands became a narco state*. UnHerd. <https://unherd.com/2022/03/how-the-netherlands-became-a-narco-state/>
- Burks, T., Uheida, A., Saleemi, M., Eita, M., Toprak, M. S., & Muhammed, M. (2013). Removal of Chromium(VI) Using Surface Modified Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Separation Science and Technology*, 48(8), 1243–1251. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.734364>
- Chen, Z., Xing, B., & McGill, W. B. (1999). A Unified Sorption Variable for Environmental Applications of the Freundlich Equation. *Journal of Environmental Quality*, 28(5), 1422–1428. <https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800050005x>
- Claessens, M., Hardyns, W., Vander, F., Verhaeghe, L., Verhaeghe, N., & Institute for International Research on Criminal Policy. (2019). An analysis of the costs of dismantling and cleaning up synthetic drug production sites in Belgium and the Netherlands. In *European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction (EMCDDA)*. EMCDDA.
- Clark, J. (2020). How the Mass Spectrometer Works. *Chemistry LibreTexts*. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_%28Analytical_Chemistry%29/Instrumentation_and_Analysis/Mass_Spectrometry/How_the_Mass_Spectrometer_Works
- Cumming, H., & Rücker, C. (2017). Octanol–Water Partition Coefficient Measurement by a Simple ¹H NMR Method. *ACS Omega*, 2(9), 6244–6249. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01102>
- de Quadros Rigoni, R. (2019). "Drugs Paradise": Dutch Stereotypes and Substance Regulation in European Collaborations on Drug Policies in the 1970s. *Contemporary Drug Problems*, 46(3), 219–240. <https://doi.org/10.1177/0091450919847846>
- Emke, E., S. Evans, B. Kasprzyk-Hordern and P. de Voogt (2014). "Enantiomer profiling of high loads of amphetamine and MDMA in communal sewage: A Dutch perspective." *Science of the Total Environment* 487(1): 666–672
- Emke, E., D. Vughs, A. Kolkman and P. de Voogt (2018). "Wastewater-based epidemiology generated forensic information: Amphetamine synthesis waste and its impact on a small sewage treatment plant." *Forensic Science International* 286: e1– e7.
- Emke E., Clevers, S., ter Laak, T.L. (2020) Invloed van drugsproductie afval lozingen op grondwaterwinningen - een scenariostudie, Nieuwegein the Netherlands: KWR Water Research Institute; p. 33.

- Himri, M. E., Errasfa, M., Kassimi, A. E., Naboulsi, A., Himri, A. E., & Haddad, M. E. (2022). Method validation for arsenic speciation in contaminated soil by HPLC-ICP-MS coupling method. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(10), 100684. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100684>
- Kiel, T. (2018, August 1). *MDMA Producers Are Dumping Tons of Waste in Nature Reserves*. <https://www.vice.com/en/article/wjba4n/mdma-producers-are-dumping-tons-of-waste-in-nature-reserves>
- Kish, S. J. (2008). Pharmacologic mechanisms of crystal meth. *Canadian Medical Association Journal*, 178(13), 1679–1682. <https://doi.org/10.1503/cmaj.071675>
- Kunalan, V., Nic Daéid, N., Kerr, W. J., Buchanan, H. A. S., & McPherson, A. R. (2009). Characterization of Route Specific Impurities Found in Methamphetamine Synthesized by the Leuckart and Reductive Amination Methods. *Analytical Chemistry*, 81(17), 7342–7348. <https://doi.org/10.1021/ac9005588>
- Leydon, M. (2014, August 13). *Front Door/Back Door: The Paradox of the Netherlands' Cannabis Policy*. TalkingDrugs. <https://www.talkingdrugs.org/netherlands-paradox-cannabis-policy-front-door>
- Moldoveanu, S., & David, V. (2022). Introductory information regarding HPLC. In *Elsevier eBooks* (pp. 3–20). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-91177-1.00006-5>
- Mouni, L., Merabet, D., Robert, D., & Bouzaza, A. (2009). Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb²⁺ and Zn²⁺ onto Amizour soil (Algeria). *Geoderma*, 154(1–2), 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.09.007>
- Nair, J. B., Hakes, L., Yazar-Klosinski, B., & Paisner, K. (2021). Fully Validated, Multi-Kilogram cGMP Synthesis of MDMA. *ACS Omega*, 7(1), 900–907. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05520>
- National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 1615, 3,4-Methylenedioxymethamphetamine. Retrieved December 13, 2022 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3_4-Methylenedioxymethamphetamine.
- National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 10836, Methamphetamine. Retrieved December 13, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methamphetamine>.
- National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 3007, Amphetamine. Retrieved December 13, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amphetamine>.
- Norena-Caro, D. (2017, March 14). *LC-MS spectrum 3D analysis*.
- OECD (2000), *Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method*, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264069602-en>.

- Ort, C., Nuijs, A. L. N., Berset, J., Bijlsma, L., Castiglioni, S., Covaci, A., Voogt, P., Emke, E., Fatta-Kassinos, D., Griffiths, P., Hernández, F., González-Mariño, I., Grabic, R., Kasprzyk-Hordern, B., Mastroianni, N., Meierjohann, A., Nefau, T., Östman, M., Pico, Y., . . . Thomas, K. V. (2014). Spatial differences and temporal changes in illicit drug use in Europe quantified by wastewater analysis. *Addiction*, 109(8), 1338–1352. <https://doi.org/10.1111/add.12570>
- Pal, R., Mallavarapu, M., Nadu, R., & Kirkbride, P. (2008). *Illicit Drug Laboratories and the Environment*. National Drug Law Enforcement Research Fund.
- Paris, M., D'Elia, M., Pérez, M. M., & Pacini, J. (2017). Wellhead protection zones for sustainable groundwater supply. *Sustainable Water Resources Management*, 5(1), 161–174. <https://doi.org/10.1007/s40899-017-0156-x>
- Reymond, N., Emke, E., Boucheron, T., ter Laak, T., de Voogt, P., Esseiva, P., & Been, F. (2022). Retrospective suspect and non-target screening combined with similarity measures to prioritize MDMA and amphetamine synthesis markers in wastewater. *Science of the Total Environment*, 811, 152139. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152139>
- Schaart, E. (2019, July 29). *Breaking Brabant: Drug labs blight a Dutch landscape*. POLITICO. <https://www.politico.eu/article/brabant-dutch-drug-labs-blight-the-landscape/>
- Sparks, D. L. (2003). Sorption Phenomena on Soils. In *Elsevier eBooks* (pp. 133–186). <https://doi.org/10.1016/b978-012656446-4/50005-0>
- Sposito G. (2008) *The Chemistry of Soils*, 2nd ed. New York, NY: Oxford University Press.
- Świst, M., Wilamowski, J., & Parczewski, A. (2005). Determination of synthesis method of ecstasy based on the basic impurities. *Forensic Science International*, 152(2–3), 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2004.08.003>
- Thompson, A. & Goyne, K. W. (2012) Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils. *Nature Education Knowledge* 4(4):7
- United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC). (2009). *World Drug Report 2009* (2009 ed.). United Nations.
- US EPA. (2023). Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, PCKOCWIN v1.66 United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- Voeten, T. (2021, May 27). *Field Report: The Netherlands as a narcostate and the emergence of a methamphetamine industry* | *Small Wars Journal*. Small Wars Journal. <https://smallwarsjournal.com/jrnl/art/field-report-netherlands-narcostate-and-emergence-methamphetamine-industry>

Appendices

Appendix A. Soil sorption experimental procedure

Sorption experiments are modeled after the OECD106 batch adsorption-desorption procedure and adapted for the ATS chemicals. A ratio of 2 grams of ground and homogenized soil (measured out to within ± 0.05 g) to 4 ml of spike solution was used in triplicate with a blank for each sample concentration. Soil was kept in 15 mL plastic sample vials.

Sorption tests for each drug compound utilized a consistent target spike concentration range of 1.17-300 μ g/L separated by a factor of two. A parent stock concentration of 100 mg/L was made by dissolving ~ 5 mg of each chemical in 50 mL of 20% methanol/80% ultrapure water. Safrole and BMK are colorless oily liquids at room temperature and required volumetric extractions of 5 μ L from the storage bottle using a 1-10 μ L GilsonTM MicromanTM positive displacement pipette with capillary piston pipette tips. A secondary stock concentration of 2 mg/L ensured that the methanol percentage remained at or below 2% so as to avoid analysis interference in the LCMS column. Spike solutions were prepared in 25 mL volumetric flasks, using dilution ratios that would keep the background spike solution volume consistent at 25 mL and the methanol percentage below 2%. This meant that the only variables changing during the dilutions were 1) the concentration of the parent stock solution and 2) the extracted volume of the stock concentrations.

Spike solutions were added to 15 mL Cellstar[®] sample vials and aggressively shaken by hand to ensure that the aqueous mixture was thoroughly integrated into the soil sample. Sample vials were then placed flat onto a orbital shaker at 131 rpm for 48 hours, turning over once after 24 hours. After shaking, samples were centrifuged at 3000 G and supernatants of each vial were passed through 0.2 μ m Phenomenex syringe filters into 1.5 mL LCMS-safe autosampler vials, which were then frozen until analysis.

Upon analysis, sample vials were unfrozen and left out until equilibrated to room temperature, after which they were further diluted with internal standard solution to ensure that the measured concentrations fell within the analysis range of the standard series. The internal standard solution contained MDMA, methamphetamine, APAAN, safrole, BMK, atrazine, and amphetamine; atrazine and amphetamine were not experimental compounds but had been tested before and therefore had reliable chromatographic peak areas and known m/z values.

Table A1 compiles the masses/volumes of chemical added to the parent stock solution and the actual stock concentration measured via LCMS analysis. These LCMS-verified stock concentrations were then used to determine the actual concentrations of each spike solution, compiled in Table A2. Table A3 shows the standard series concentrations for BMK and that used for the other four compounds.

Table A1. Expected and actual concentration of stock solutions for the five test compounds

Compound	Mass of compound added (mg)	Expected concentration (mg/L)	Actual stock conc. (mg/L)
MDMA	5.123	100	86.158
Safrole	6.615 (5 µL)	100	132.168
Methamphetamine	5.051	100	81.156
APAAN	5.2952	100	102.727
BMK	5.05 (5 µL)	100	100.495

Table A2. Dilution concentration adjusted using the measured stock concentration

Expected concentration (µg/L)	Stock concentration used for dilutions (mg/L)	Actual concentration MDMA (µg/L)	Actual conc. Methamphetamine (µg/L)	Actual conc. Safrole (µg/L)	Actual conc. APAAN (µg/L)	Actual conc. BMK (µg/L)
300	100	251.58	240.22	301.34	282.26	301.77
150	100	127.51	120.11	148.03	139.14	150.88
75	100	62.03	61.67	74.01	71.56	77.48
37.5	2	32.33	30.12	37.43	35.22	37.84
18.75	2	16.13	15.06	18.71	17.57	18.92
9.38	2	8.06	7.53	9.41	8.83	9.46
4.69	2	4.06	3.76	4.65	4.37	4.73
2.34	2	1.99	1.88	2.33	2.23	2.37
1.17	2	1.03	0.97	1.16	1.11	1.22

Table A3. BMK reference standard concentration range compared to range used for other four compounds

Standard name	BMK reference standard concentrations (ng/L)	Reference standard concentration range for other chemicals (ng/L)
Std0	0.000	0.000
Std1	160.792	14.608
Std2	321.584	29.216
Std3	643.168	58.432
Std4	1607.920	146.081
Std5	3215.840	292.162
Std6	8039.600	730.404
Std7	16079.200	1460.809
Std8	32158.400	2921.617

Appendix B. Ultra-high pressure liquid chromatography, high resolution mass spectrometry (UHPLC-HRMS) analysis method

Ultra high-pressure liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry (UHPLC-HRMS) analysis of the sample solutions—prepared using the procedure outlined in Appendix A—followed a multi-step procedure using a chromatograph tethered to an Orbitrap Fusion mass spectrometer. The following tables organize all the machine operating settings for the liquid chromatograph and the mass spectrometer. Table B1 summarizes the materials used in the sample analysis, Tables B2 and B3 show the respective settings for the UHPLC configuration and gradient program, and Tables B4–B7 compile the setting for the mass spectrometer.

Table B1. Materials used in the UHPLC-HRMS analysis

Materials	
1. Ultrapure water system	– Water purification system from, for example, Veolia Water Technologies, for preparing ultrapure water from pre-purified water.
2. UHPLC pump	– UHPLC pump that can deliver at least 800 bar pressure (e.g. Vanquish pump).
3. Autosampler	– Automatic sample changer that can inject at least 20 and 100 µl of a water sample and is adjustable to 15 °C (e.g. Vanquish autosampler).
4. Guard column	– Phenomenex securityGuard ultra cartridges C18.
5. Analysis column	– Waters XBridge C18, 2.5 µm, 2.1 x 150 mm.
6. Column Thermostat	– Column thermostat adjustable to 25°C (e.g. Vanquish autosampler).
7. Mass Spectrometer	– Orbitrap Fusion with heated electrospray ionization (H-ESI) interface
8. Mass spectrometer control software	– Xcalibur version 2.1 or more recent from Thermo Scientific.
9. Pipettes	
a.	Finn pipettes – Finn pipettes ranging from 10 µl to 5000 µl with corresponding polypropylene pipette tips.
b.	Gilson pipettes – Gilson Microman pipettes, for dispensing organic solvents with a range of 10 µl to 1000 µl, with corresponding pipette tips.
10. Autosampler vials	
a.	Amber colored 1.8 ml vials (12 x 32 mm).
b.	Clear glass vials (approx. 1 ml) with insert (12 x 32 mm) and screw cap
11. Data processing system	– Data processing system including quantification programs for the purpose of mass spectrometric data (e.g. Xcalibur version 2.1 or higher from Thermo Scientific).
12. pH meter	– Calibrated with buffers pH 4 and 7.
13. Waters Oasis HLB extraction columns, 6 ml, 150 mg.	
14. Polypropylene column, 6 ml.	
15. Vortex	
16. Barkey evaporator	
17. Tube tips	– Capacity 15 ml, suitable for Barkey, with known weight.
18. Analytical balance	
19. Injection syringes	
a.	Polypropylene syringes (two-piece), 24 ml, without rubber plunger.
b.	Polypropylene syringes (two-piece), 12 ml, without rubber plunger.
20. Filters	– Regenerated cellulose 0.20 µm, disposable filters of ø 15mm (e.g. Phenomenex, Phenex, RC membrane, 0.2 µm, 15 mm, PP Housing)
21. Polypropylene container, 125 ml, transparent with red cap (BOOM art. code 37314070).	

UHPLC configuration

The configuration of the UHPLC used to make the determination is summarized in Table 5. The gradient program of the UHPLC is summarized in Table 6.

Table B2. UHPLC configuration

UHPLC pump	Vanquish
Autosampler and temperature	Vanquish, 15 °C
Analysis Column	Waters XBridge C ₁₈ , 2.5 µm, 2.1 x 150 mm
Guard column	Phenomenex securityGuard ultra cartridges C18
Column thermostat and temperature	Vanquish, 25 °C
Autosampler rinsing fluid	70% acetonitrile, 15% methanol and 15% ultrapure water (Error! Reference source not found.)
Volumn for direct injection	100 µl
Maximum pump pressure	800 bar

Table B3– Gradient Program

Step	Time (min)	A1 (%)	B2 (%)	Flow (µl/min)
0	0.0	90	10	250
1	10.0	0	100	250
2	14.0	0	100	250
3	14.5	90	10	250
4	18.0	90	10	250

Mobile phase A1: Ultrapure water + 0,05% formic acid (Error! Reference source not found.)

Mobile phase B2: Methanol + 0,05% formic acid (Error! Reference source not found.)

Mass spectrometer

The general settings of the mass spectrometer are shown in Table B4. The measurement consists of two full scan experiments and five MS2 experiments summarized in Tables B5-B7.

Table B4. General settings of the mass spectrometer

Mass spectrometer	Orbitrap Fusion
LC/MS interface	H-ESI
Ionization mode	Positive
Ion transfer tube	300 °C
Vaporizing temperature	350 °C
Sheath gas	30 Arb
Auxiliary gas	10 Arb
Ion sweep gas	2 Arb
Spray voltage	0.0 – 15.0 minutes: 3,000 volt 15.0 – 23.5 minutes: 3,500 volt
Divert valve to waste	0.0 – 1.5 minutes

Table B5. Full scan experiment.

Detector type	Orbitrap
Start- and end time of experiment	1.5 – 15 minutes
Resolution full scan	60,000
Quadrupole insulation	True
Scan range (m/z)	100 – 450
RF lens (%)	50
AGC target	4.0e ⁵
Maximum Injection time	100 ms

Table B6. MS² experimental settings

Start- and end time of experiment	1.5 – 15 minutes
Isolation mode	Quadrupole
Isolation window (m/z)	1.6
Fragmentation type	HCD
HCD Collision Energy (%)	20, 30 and 40*
Detector type	Orbitrap
Resolution MS ² experiments	15,000
Scan range (m/z)	50 – 380
RF lens (%)	50
AGC target	5.0e ⁴
Inject Ions for All Available Parallelizable Time	False
Maximum injection time	40 ms
Data type	Profile

*: individual experiments. Table 13 shows which experiment the component belongs to.

The scan data from the MS² experiments are summarized in Table B7.

Table B7. MS² scan data for ATS compounds

Component	Parent mass (m/z)	Product ion (m/z)	HCD Collision Energy (%)	Start – stop (min)
APAAN	160.0757	115.05379	20, 35, 50	RT ± 0,7
BMK	135.0804	117.06921	20, 35, 50	
MDMA	194.11755	133.06479	30	
Methamphetamine	150.12773	91.05423	30	
Safrole	163.0754	N/A	20, 35, 50	

Appendix C. Standard series concentrations used for each compound

Table C1. Standard series concentrations used for BMK and the rest of the chemicals (APAAN, MDMA, methamphetamine)

Standard name	BMK reference standard concentrations (ng/L)	Reference standard concentration range for other chemicals (ng/L)
Std0	0.000	0.000
Std1	160.792	14.608
Std2	321.584	29.216
Std3	643.168	58.432
Std4	1607.920	146.081
Std5	3215.840	292.162
Std6	8039.600	730.404
Std7	16079.200	1460.809
Std8	32158.400	2921.617

Appendix D. Calculation of sorption isotherm

First calculate the mass of chemical lost the soil phase, m_{loss} .

$$m_{loss} = (C_{spike} - C_{supernatant}) * V_{spike} / 1000$$

m_{loss} : mass of chemical lost to the soil [μg]

C_{spike} : actual concentration of the spike solution added to the sample vial [$\mu\text{g/L}$]

$C_{supernatant}$: concentration of the chemical in the supernatant, measured via LCMS [$\mu\text{g/L}$]. This is also the same value as the equilibrium aqueous concentration, C_e

V_{spike} : volume of the spike solution [mL]

Then determine the sorbed concentration, C_d , by dividing by the soil mass used for the experiment, measured to 0.001 g.

$$C_d = \frac{m_{loss}}{(m_{soil}/1000)}$$

C_d : concentration of soil sorbed to soil at equilibrium [$\mu\text{g/kg soil}$]

m_{soil} : mass of soil added to each sample vial [g]

Next, calculate the soil adsorption coefficient/ratio at one concentration

$$K_d = \frac{C_d}{C_e}$$

Plot the experimental C_d values against the C_e values to obtain the isotherm for the chemical. Then apply the power law trendline, which is the Freundlich law below.

Freundlich power law

$$C_d = K_F C_e^{1/n}$$

C_d : concentration of chemical sorbed to soil phase [$\mu\text{g/kg soil}$]

K_F : Freundlich coefficient

C_e : equilibrium aqueous phase concentration [$\mu\text{g/L}$]

Log-transform the raw data to obtain a linear line. The linear trendline from that log-log plot is the equivalent of the log-transformed Freundlich equation below. The Freundlich adsorption constant is the same as the intercept of the equation.

$$\log(C_d) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_F)$$

n : Freundlich exponent

Then adjust the Freundlich constant for the organic carbon content of the soil to obtain the organic carbon normalized sorption coefficient, K_{FOC} .

$$K_{FOC} = K_F \frac{100}{\% \text{organic carbon}}$$

K_{FOC} : organic carbon normalized Freundlich coefficient

K_F : Freundlich coefficient

Appendix E. Raw experimental data

Table E1. MDMA raw data of equilibrium aqueous concentration and sorbed concentration.

Actual Spike conc. [$\mu\text{g/L}$]	Equilibrium aqueous concentration, C_e [$\mu\text{g/L}$]	Concentration of drug sorbed to soil, C_d [$\mu\text{g/kg}$ soil]
251.58	27.90430189	453.936191
251.58	26.44962582	453.209329
251.58	25.82051447	447.0511793
127.514	12.2981227	229.2850096
127.514	12.178055	231.3656672
127.514	12.529868	230.3134146
62.0338	5.362165	113.7412839
62.0338	5.485433	113.3233007
62.0338	4.880154	113.5690137
32.3265	2.638250	59.2283917
32.3265	1.941475	60.31763151
32.3265	3.050552	58.78700773
16.1288	1.234671	29.84790835
16.1288	1.299176	29.85324986
16.1288	1.239056	29.69037222
8.06439	0.592068	15.08797655
8.06439	0.561832	14.90080821
8.06439	0.573954	15.01841573
4.06666	0.276197	7.558247374
4.06666	0.262137	7.582502493
4.06666	0.261211	7.641458444
1.99887	0.122633	3.726380883
1.99887	0.145458	3.703111214
1.99887	0.134908	3.707523723
1.0339	0.060650	1.934882924
1.0339	0.066537	1.940540584

Table E2. Methamphetamine raw data of equilibrium aqueous concentration and sorbed concentration.

Actual Spike conc. [$\mu\text{g/L}$]	Equilibrium aqueous concentration, C_e [$\mu\text{g/L}$]	Concentration of drug sorbed to soil, C_d [$\mu\text{g/kg}$ soil]
282.2569	5.269398	561.5559347
282.2569	4.459137	546.8459182
282.2569	5.502937	567.7003605
139.1407	1.902329	272.9753924
139.1407	1.83209	278.3753007
139.1407	1.450219	274.0109212
71.55808	0.577458	142.6746122
71.55808	0.480884	140.9562593
71.55808	0.432264	141.122646
35.22248	0.163771	70.82566675
35.22248	0.184943	69.48444854

Table E3. Methamphetamine raw data of equilibrium aqueous concentration and sorbed concentration.

Actual Spike conc. [$\mu\text{g/L}$]	Equilibrium aqueous concentration, C_e [$\mu\text{g/L}$]	Concentration of drug sorbed to soil, C_d [$\mu\text{g/kg}$ soil]
240.2218	67.13536	350.9100852
240.2218	85.51209	313.8127109
240.2218	70.65304	343.082902
120.1109	45.19905	151.7201656
120.1109	51.62261	136.3629099
120.1109	34.74935	171.1509283
61.67856	16.31023	90.87296774
61.67856	18.28134	87.89310987
61.67856	11.40939	100.2376221
30.12511	8.643713	43.13533059
30.12511	12.11207	36.18891784
30.12511	10.44628	39.9773048
7.531277	1.541033	11.95657518
7.531277	1.62338	11.88113965
7.531277	1.51937	11.92838671
3.765638	0.783771	5.919339256
3.765638	0.734724	6.163527368
3.765638	0.804297	5.97345667
1.882819	0.396549	3.002566717
1.882819	0.354186	3.124440912
1.882819	0.371887	3.083535134
0.973872	0.158706	1.661062064
0.973872	0.162257	1.579017177
0.973872	0.15071	1.685943464

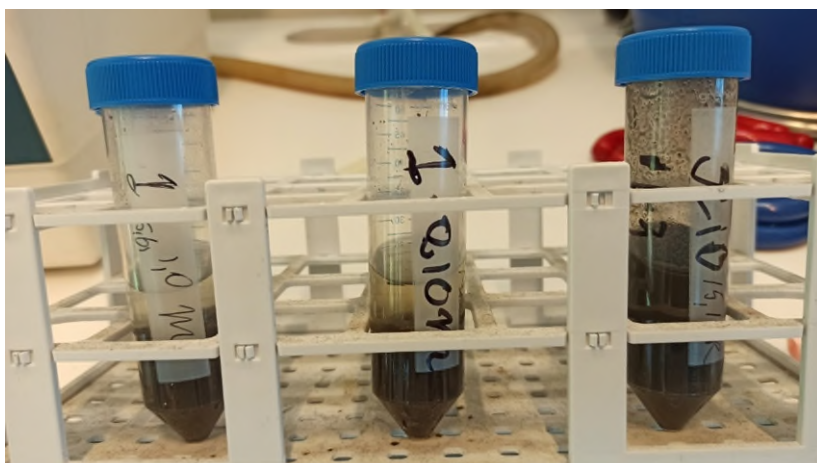
Table E4. Methamphetamine raw data of equilibrium aqueous concentration and sorbed concentration.

Actual Spike conc. [$\mu\text{g/L}$]	Equilibrium aqueous concentration, C_e [$\mu\text{g/L}$]	Concentration of drug sorbed to soil, C_d [$\mu\text{g/kg}$ soil]
301.7652	230.4615	2.157412
301.7652	193.0671	2.332716
301.7652	179.917	2.391872
150.8826	136.1117	1.467191
150.8826	111.1598	1.897256
150.8826	96.89501	2.034411

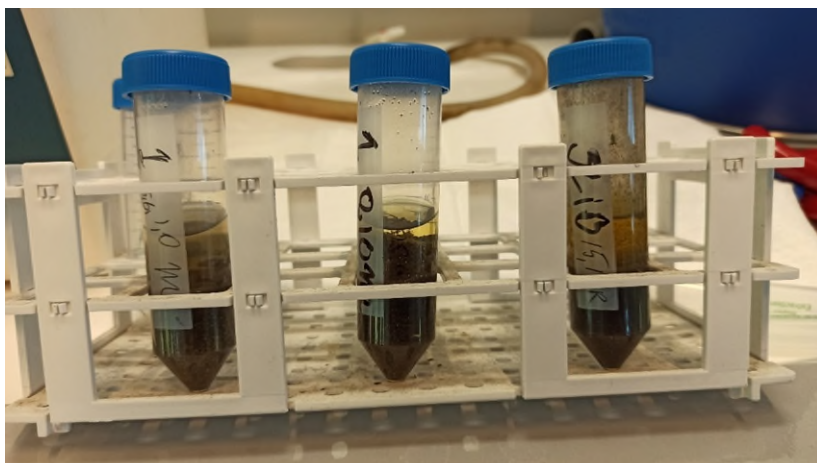
II Bijlage 2: Protocol voor de extractie van verontreinigingen uit bodemmateriaal

Het onderstaande protocol is gebaseerd op 'AOAC - Officiële methode 2007.1' (37) en aangepast voor de extractie van resten van afval van drugs in bodemmateriaal.

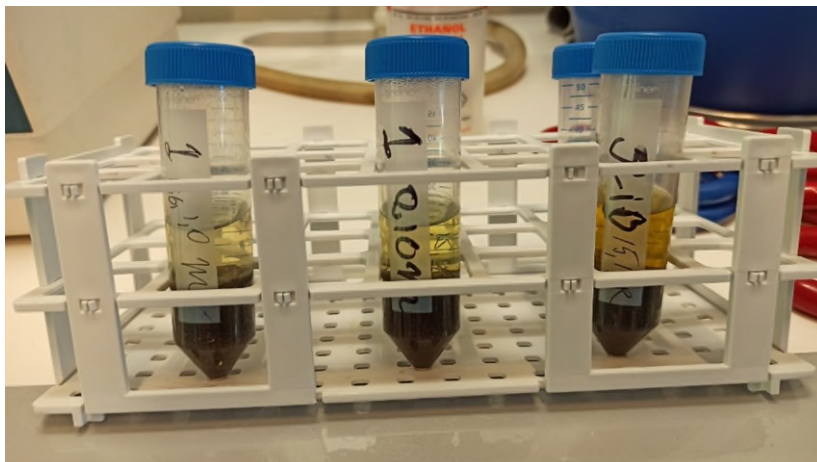
1. Weeg circa 15 gram monster in een Greiner centrifuge buis (50 ml) . Noteer het gewicht. Voor het bepalen van het drooggewicht weeg het monster nog een keer af en droog voor ca. 48 uur bij 50 graden
2. Voeg 2-5 ml (afhankelijk van vochtigheid van het monster) ultra zuiver water toe
3. Vortex monster en water slurry
4. Voeg 15 ml MeCN 1% (v/v) azijnzuur met een disposable pipet toe
 - a. Gebruik een oplossing van isotoop gelabelde verbindingen (zoals bijvoorbeeld deuterium) en voeg ca. 14 nanogram per verbinding absoluut toe. Bv 20 µl gedeutereerde verbindingen 0.72 mg/l
5. Vortex



6. Voeg de hoeveelheid van 1 buis met de volgende kenmerken toe aan het watergrond mengsel [\(1\)](#)
 - 6 gram magnesiumsulfaat
 - 1,5 gram natriumacetaat
7. Mix en vortex



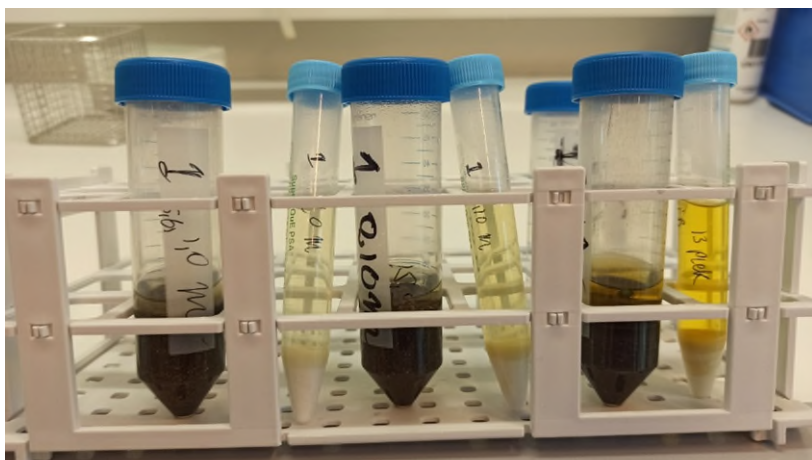
8. Centrifugeer bij 3000G



9. Breng 8 ml van de bovenstaande vloeistof (met een wegwerp pipet van 10 ml) naar een 15 ml buis met de volgende kenmerken

- a. [Supel™ QuE PSA Tube, pk of 50, AOAC® 2007.01, centrifuge tube volume 15 mL, Shaker Compatible | Sigma-Aldrich \(sigmaaldrich.com\)](#)

Met daarin 1,2 gram magnesiumsulfaat en 400 milligram PSA (Primair Secondair Amine)



10. Vortex
11. Centrifugeer bij 3000 tot 3500 G
12. Breng 6 ml van de bovenstaande vloeistof met een pipet over naar een glazen buis om in te dampen.
13. Damp in met verwarmde stikstof (300 graden) op een zogenaamde "Barkey evaporator"
14. Meet 250 μ L af in een glazen buis en stel elke indamp positie af.
15. Damp in tot ongeveer 250 μ L vloeistof over is
16. Voeg 250 μ L methanol toe
17. Damp in wederom in tot 250 μ L
18. Voeg 250 μ L water methanol mengsel (20% MEOH) met gelabelde interne standaard (100 μ g/l atrazine-d5) toe
19. Injecteer 20 μ L van het extract in de HPLC HRMS.

III Bijlage 3: Landelijk Protocol Drugsafval



LANDELIJK PROTOCOL DRUGSAFVAL

veiligheid voorop | optimale opsporing | minimale milieuschade



1. Aanleiding en doelen

Het dumpen en lozen van drugsafval brengt de veiligheid van mensen, de (volks)gezondheid en het milieu ernstig in gevaar. Een plaats delict (PD) kan belangrijke informatie opleveren, die het oprollen van criminele drugsnetwerken dichterbij brengt. Bij drugsafval is een sterke link met ondermijning; er zijn aanwijzingen dat het dumpen of lozen ervan steeds vaker (bewust of onbewust) met betrokkenheid van bedrijven geschiedt.

In ons land zijn veel verschillende protocollen in werking of in productie over hoe om te gaan met drugsafval. Kennis over hoe een plaats delict veilig en zorgvuldig te benaderen, te behandelen en op te ruimen is echter nog niet algemeen bekend. Dit vormde voor de landelijke vakgroep drugsafval aanleiding om samen met betrokken instanties, zoals omgevingsdiensten, brandweer, gemeenten, waterschappen en provincies een landelijk protocol op te stellen. Het is de bedoeling dat dit protocol dé landelijke werkwijze vertegenwoordigt en als voorbeeld dient voor regionale afspraken.

Doelen:

- Verhogen van de veiligheid;
- Intensiveren van de opsporing;
- Beperken van milieuschade;
- Bieden van inzicht in rollen, taken en verantwoordelijkheden van betrokken instanties;
- Bevorderen van de interactie tussen en het samenwerken met partners;
- Verkorten en verduidelijken van inbeslagnames, sporenonderzoek, verwijderen afval en eventueel sanering;
- Versterken van de (strategische) informatiepositie;
- Verbeteren van de overdracht van kennis en informatie naar recherche (DR/DRR) en OM;
- Het aanbrengen van systematische, uniforme afhandeling en registratie op landelijk niveau;
- Efficiënt omgaan met onderzoekskosten en opruimkosten.

Deze teksten vormen de basis voor een aantal praktische stappenplannen en checklists die op maat gemaakt zijn voor de betrokken organisaties en verantwoordelijke rollen. Deze stappenplannen en checklists zijn in de uitvoering direct opvraagbaar in pdf-formaat en via een app van de politieacademie op te vragen.

Het protocol is aan verandering onderhevig door onder andere jurisprudentie, trends, ervaringen en onvoorziene ontwikkelingen. Daarom is het van belang het landelijk protocol samen met de betrokken partijen tweejaarlijks te evalueren. De landelijke vakgroep drugsafval kan hier het initiatief voor nemen.



2. Herkennen van druggerelateerd afval

Indicatoren dat een afvaldumping druggerelateerd kan zijn:

- Onbeheerd achtergelaten vaten en/of jerrycans op een (openbare) plek, soms zonder etiketten;
- Chemische geuren, zoals bijvoorbeeld een prikkelende geur of de bekende anijsachtige geur;
- Verkleurde of verdorde vegetatie en/of dode dieren en insecten.

Belangrijk is om de contacten bij politie, gemeente, OD, brandweer, waterschap, Rijkswaterstaat op lokaal niveau op orde te hebben. Deze gegevens moet men altijd paraat hebben om mensen met piketdienst te bereiken.

Het is belangrijk dat bij vermoeden van drugsafval altijd indicatief wordt getest of het inderdaad om drugsafval lijkt te gaan. Dit ten behoeve van veiligheid, informatiepositie, kostenbesparing en correcte (ook Europese) registratie. Deze indicatieve tests mogen in verband met de veiligheid alleen door hiertoe opgeleide mensen worden uitgevoerd. We werken zoveel mogelijk met kleurreactie- 'swipes' van Detectachem, waar landelijk goede ervaring mee is. Omdat iedere PD belangrijk is voor de informatiepositie, dient bij voorkeur LFO of FO deze test uit te voeren.

Als LFO of FO niet beschikbaar is, dient een onderzoeker van Team Milieu de test uit te voeren. Dit met de juiste opleiding en voorzorgsmaatregelen, zoals niet zuur-doorlatende handschoenen. Mocht er in uitzonderlijke gevallen een Milieurechercheur aanwezig zijn zonder de juiste opleiding en/of voorzorgsmaatregelen, laat dan het gecertificeerde bedrijf wat het drugsafval komt ophalen, onder toezicht van de onderzoeker, enkele malen met de meegebrachte swipes lang de buitenrand van vaten/jerrycans gaan om te bezien of je zodoende een indicatie van de inhoud kan verkrijgen.

3. Veiligheid voorop: *taak veiligheidsdeskundige*

Synthetische drugs worden geproduceerd met behulp van chemicaliën. De afvalstoffen die daarbij ontstaan zijn gevaarlijk afval. Het ongecontroleerd te werk gaan op een PD met (mogelijk) drugsafval kan dan ook zeer gevaarlijk zijn. Werkzaamheden op de PD kunnen plaatsvinden nadat een deskundige heeft geoordeeld dat die werkzaamheden veilig kunnen worden uitgevoerd. Onder deskundigen verstaan we bijvoorbeeld de adviseur gevaarlijke stoffen (AGS) van de brandweer en Landelijke Faciliteit Ondersteuning Ontmantelen (LFO). Pas na het sein 'veilig' kan met opsporen op de PD en opruimen worden begonnen (ook in die volgorde).



Op het bovenstaande is één uitzondering. De brandweer/AGS/veiligheidsdeskundige hoeft niet te komen als ontegenzeggelijk vaststaat dat:

1. De vaten afgesloten en in optisch goede staat zijn;
2. De vaten niet bol staan, niet roken, niet lekken, niet stinken, niet bruisen of borrelen en niet branden.

Bij twijfel, en als er geen AGS aanwezig is, bel dan eerst de AGS via het Operationeel Centrum (OC, voorheen meldkamer). Echter, bij de minste of geringste twijfel, of als vaten zijn omgevallen, komt de brandweer/AGS/veiligheidsdeskundige ter plaatse om de veiligheid te beoordelen. De politie en anderen blijven tot die tijd op afstand.

Met betrekking tot de veiligheid op en rond de PD zijn de volgende bepalingen van belang voor iedereen die de PD aantreft.

Benadering

Benader de gedumpte partij indien mogelijk altijd bovenwinds (houd dus de wind in de rug). Houd voldoende afstand tot gedumpte vaten/ jerrycans. Minimaal 10 meter. Staan de vaten/ jerrycans bol of lekken ze, houd dan minimaal 25 meter afstand. Wacht met activiteiten tot de aanwezige brandweer/AGS/veiligheidsdeskundige of LFO het sein 'veilig' geeft. Ga niet voelen aan of schoppen tegen verpakkingen.

PD afzetten

Zet de PD ruim af en houd eventueel omstanders op afstand. Minimaal 10 meter. Ruik je vanaf het afzetlint een sterke chemische geur, vergroot dan de afstand tot minimaal 25 meter. Alleen deskundigen met persoonlijke beschermingsmiddelen mogen de PD betreden! Omdat het hier een PD betreft, mag er nog geen inzamelingsbedrijf ten behoeve van het opruimen worden toelaten. Er moet eerst sporenonderzoek plaatsvinden, bijvoorbeeld door FO. Mocht de brandweer de PD betreden, verzoek hen dan het sporenbeeld in acht te nemen.

Lekkende vaten

Laat bij lekkende, rokende of borrelende vaten/ jerrycans via het OC de brandweer waarschuwen. Zorg dat de ambtenaar openbare orde en veiligheid (AOV) van de gemeente en/of medewerker van de omgevingsdienst ter plaatse komt. Zij hebben een 24-uurs piketregeling. Maak op afstand, bovenwinds, enkele overzichtsfoto's.

Brand:

Als (witte) rook zichtbaar is of brandende stoffen, houdt ruim afstand. Minimaal 100 meter.

Wat NOOIT doen:

Nooit tegen vaten of jerrycans schoppen of schudden om te zien of ze gevuld zijn. Geen verpakkingen aanraken of openen. Absoluut niet eten, drinken of roken op de PD en geen enkele vorm van open vuur! Indien er sprake is van een achtergelaten vaar- of voertuig of aanhanger, deze nooit openen.



4. Optimale opsporing: *taak politie*

In de eerste plaats is het aan de brandweer/AGS/veiligheidsdeskundige (of indien beschikbaar LFO) om te bepalen of een plaats delict veilig is. Zie hoofdstuk 3.

Eerste maatregelen ter plaatse voor de eerst aanwezige:

- De PD zo spoedig mogelijk ruim afzetten en afschermen (zie hoofdstuk 3);
- Omstanders op afstand houden;
- Waarschuw direct de OVD-P, die in principe altijd komt, tenzij de OVD-P oordeelt dat dit een hele kleine dumping met weinig impact betreft;
- Beschrijf aan het OC en de OVD-P wat je ziet, ruikt en hoort;
- Houd een logboek bij over de gebeurtenissen op de PD. Vermeld daarin met wie er gesproken is over de PD en wie de PD betreden heeft en noteer eventuele kentekens.

OVD-P:

- De OVD-P houdt het totaaloverzicht en coördineert de verschillende werkzaamheden zodanig dat veiligheid, opsporing en opruimen in de juiste volgorde plaatsvinden;
- Hiervoor maakt in eerste instantie de OVD-P, in overleg met Team Milieu, een inschatting van de opsporingskansen in het kader van Milieuwetgeving en Opiumwet;
- De OVD-P heeft contact met de brandweer /AGS/veiligheidsdeskundige over de veiligheid van de PD;
- De OVD-P legt contact met LFO. In het geval dat zij vanwege capaciteitsbeperkingen niet ter plaatse kunnen komen, kunnen zij wel op afstand en ondersteund met foto's adviseren;
- De OVD-P of de officier van dienst recherche (OVD-R) legt contact met FO over eventuele inzet van FO en/of advies over het veiligstellen van eventuele sporen;
- De OVD-P legt contact met Team Milieu om ruimte te geven voor hun werkzaamheden;
- De OVD-P is de verantwoordelijke contactpersoon voor de pers;
- De OVD-P heeft contact met de omgevingsdienst (eventueel via AOV) over wanneer er met opruimen begonnen kan worden.

Bij grote, risicovolle afvalplekken of situaties met (mogelijk) grote maatschappelijke impact, zijn OVD-P, OVD-B en de OVD-BZ samen verantwoordelijk. In gevallen waarin vaststaat dat het om een kleine dumping gaat, kan de OVD-P de coördinerende rol uitbesteden aan een ervaren collega of partner ter plaatse.

Politie-eenheid ter plaatse:

- Politie maakt foto's en/of filmpjes van de PD, nadat deze 'veilig' is verklaard door de brandweer/AGS/veiligheidsdeskundige en als FO niet aanwezig is, en stuurt deze naar één centrale plek. Voorts is dat op eenheidsniveau en in overleg met intell, met de bedoeling dat deze gegevens terecht komen in een landelijk systeem, zoals SUMMIT;



- Politie neemt getuigenverklaring(en) af van de melder en/of andere getuigen;
- Politie voert een buurtonderzoek uit in de omgeving van de drugsdumping;
- Politie vraagt eventuele camerabeelden op;
- Als er geen OVD-P aanwezig is, omdat het een kleine dumping betreft, voorziet de eenheid de OVD-P van informatie.

Aandachtspunten rondom registratie:

- Verwerk de melding in de basisvoorziening handhaving (BVH) met de incidentcode "M0111 Afval Drugslab".
- Zorg voor een zo goed mogelijke aanduiding van de locatie (denk aan het vastleggen van coördinaten).
- Verwerk in het logboek de contactpersonen, de plaats waar het drugsafval naar toe is gegaan en door welke transporteur dit vervoerd is.
- Leg vast in BVH welke aspecten/details van de drugsdumping bij de PD er aangetroffen zijn. Denk in ieder geval aan het aantal en soorten jerrycans, hoe vol ze zijn, etiketten, de indicatieve uitslag van de swipes, welk afval is aangetroffen etc.
- Omschrijf de PD in een proces-verbaal van bevindingen.

Forensische opsporing

Aanwezigheid van FO is van meerwaarde als er sporen aanwezig zijn met opsporingsindicatie. Bij het vermoeden hiervan dient altijd contact met FO opgenomen te worden. Als er voldoende aanleiding is, komt FO ter plaatse. Wanneer dat onverhoopt niet kan, kan FO ook op afstand adviseren aan de OVD-P op welke wijze de sporen veiliggesteld kunnen worden.

- De OVD-P bespreekt met FO de meest kansrijke sporen die hij ziet. Denk hierbij aan gelaatsmaskers, handschoenen, sigarettenpeuken, blikjes en andere delict gerelateerde sporen;
- FO maakt een inschatting of zij ter plaatse komt of dat zij de OVD adviseert op welke wijze eventuele kansrijke sporen worden veiliggesteld.
- Als FO ter plaatse komt, onderzoekt zij de plaats delict op (fysieke) sporen, maakt overzichtsfoto's en detailfoto's van etiketten en andere bijzonderheden op de PD;
- Indien mogelijk kan FO ter plaatse monsternamen uitvoeren. In het geval dat FO hiervoor niet is opgeleid, kan deze taak door LFO op een later moment uitgevoerd worden;
- FO zorgt ervoor dat de kansrijke sporen op de juiste manier worden veiliggesteld;
- FO zorgt voor de schriftelijke inbeslagname van deze goederen;
- In samenspraak wordt besloten welke sporen er ingestuurd gaan worden



Team Milieu

De expertise van Team Milieu ter plaatste richt zich in beginsel op alle sporen en opsporingshandelingen. Men gebruikt deze voor eigen onderzoek, daar waar het milieuwetgeving betreft, en draagt deze over aan collega's daar waar het commune delicten betreft. Team Milieu ondersteunt en coördineert de collega's hierbij ter plaatse.

- Team Milieu doet, als FO of LFO niet snel ter plaatse is, een eerste indicatieve test om wat voor afval het lijkt te gaan (stof van lijst 1 Opiumwet of aan productie daarvan gerelateerd of niet);
- Team Milieu kijkt naar specifieke kansen richting de bewijslast van de milieudelicten én overtredingen van de Opiumwet en schakelt hierover met OVD-P;
- Team Milieu maakt, als FO of LFO niet snel ter plaatse is, overzichtsfoto's van de plaats delict en eventueel detailfoto's van etiketten en andere bijzonderheden op de PD;
- Team Milieu ziet erop toe dat de onderzoek handelingen zijn uitgevoerd. Dat wil zeggen: minimaal het buurtonderzoek, de camerabeelden en de getuigenverklaring(en);
- Team Milieu gaat na of de grondeigenaar in kennis is gesteld;
- Team Milieu adviseert bij het opnemen van de aangifte van de grondeigenaar;
- Team Milieu schakelt met een omgevingsdienst indien deze (nog) niet ter plaatse is en er sprake is van bodemverontreiniging en sanering dus noodzakelijk is;
- Team Milieu schakelt met het waterschap of Rijkswaterstaat indien deze (nog) niet ter plaatse is als er sprake is van vervuiling van het oppervlaktewater;
- Team Milieu ziet erop toe dat monsternamen vanuit deze afgegraven bodem plaatsvindt;
- Team Milieu vraagt de pH-meting van de verwerker ter plaatse op en legt deze vast;
- Team Milieu maakt een proces-verbaal van bevindingen op van de inzet.

Opsporingsonderzoek

Belangrijk voor het opsporingsonderzoek:

- Zorg dat er een tijdsplan gemaakt kan worden wanneer de drugsdumping heeft plaatsgevonden;
- Er moet een artikel 27 PV opgemaakt worden;
- Vervolgens moet er een netwerkmeting op de dumplocatie uitgevoerd worden;
- Hierna kunnen mastgegevens opgevraagd worden, in principe voor een periode van maximaal 24 uur voorafgaand aan de ontdekking.

Andere opsporingsmogelijkheden zijn: een telefonische 'berichtenbom', inzet van social media met locatie als doelgroep, het opvragen van ANPR-gegevens en/of flitscamera's.

Advies: ontwikkel hiervoor eerst een mediastrategie met voorbeeldcontent.



Indien er dadergerichte stappen ondernomen kunnen worden in een verder vervolg van het onderzoek, dan dient afstemming gezocht te worden met OM. Daar waar opsporingskansen zijn richting Milieuwetgeving, dient in eerste instantie contact opgenomen te worden met het FP. Wanneer het de Opiumwet betreft, is dit het AP. Gedurende het proces is het van belang dat er goede afstemming is tussen deze twee lijnen. Goede samenwerking kan, door goede afspraken en inzet van ieders competenties, in succesvolle gevallen leiden tot het ontwrichten en veroordelen van een crimineel samenwerkingsverband.

Intelligence

- Drugsdumpingen monitoren door vaste collega binnen DRIO;
- Zoeken naar overeenkomsten tussen dumpingen, bijvoorbeeld dezelfde vaten, etiketten, opschriften, badgenummers en eventuele andere zaken door de vaste collega van DRIO;
- Zoeken naar overeenkomsten tussen de opgevraagde meet- en telefoongegevens van de verschillende drugsdumpingen én opslaglocaties/productielocaties. Dit kan ook met ANPR-gegevens worden gedaan;
- Zoeken naar overeenkomsten tussen dumpingen en productielocaties.

Aanbeveling: De informatie die in het gehele onderzoek naar voren komt wordt in een landelijk systeem (SUMMIT) verwerkt, waardoor alle eenheden gebruik kunnen maken van deze informatie

5. Minimale milieuschade: *taak omgevingsdienst*

Er kan pas met opruimen begonnen worden nadat:

- De brandweer/AGS/veiligheidsdeskundige bevestigd heeft dat de PD veilig genoeg is.
- De OVD-P (of een aangestelde coördinator) bevestigd heeft dat eventuele sporen zijn veiliggesteld.

Grondeigenaar:

Volgens een recente uitspraak van de Raad van State is vanuit de zorgplicht in principe de gemeente verantwoordelijk voor het laten opruimen van afval dat aangetroffen wordt op haar grondgebied. Uitzonderingen hierop zijn private organisaties die de eigenaarsrol hebben, zoals Natuurmonumenten en waterschappen, wanneer de afvalstoffen in de nabijheid van oppervlaktewater zijn gedumpt.

Tot voor kort werd gedacht dat de grondeigenaar verantwoordelijk is voor het laten opruimen van het gedumpte afval en het beperken en eventueel opruimen van een verontreinigde bodem. Meestal betreft dit overigens de gemeente, een waterschap, Rijkswaterstaat of een terreinbeherende organisatie, maar in sommige gevallen kan dit ook een privaat persoon zijn.



Het dumpen van syndru-afval betreft overtreding van artikel 10.1/ 10.2 Wet milieubeheer en bij zichtbare verontreiniging van de bodem ook van artikel 13 Wet bodembescherming. In geval van een lozing in het oppervlaktewater betreft het artikel 6.2 lid 1a van de Waterwet. Indien een grondeigenaar aangifte wenst te doen, zijn dit de artikelen die in de aangifte moeten worden verwerkt.

Voor het starten van een opsporingsonderzoek is het echter niet per sé nodig een aangifte op te nemen. Om aanspraak te kunnen maken op een subsidiebijdrage (zie bijlage 3) op grond van subsidieregeling opruimen drugsafval 2021-2024, is het nodig een meldings- of PV-nummer op te nemen als bewijsstuk. Daarnaast wordt meestal ook een verslag van de inzet gevraagd van de Omgevingsdienst en/of het bedrijf dat de afvalstoffen heeft opgeruimd. Dit verslag moet, met in achtneming van de AVG, worden verstrekt bij de subsidieaanvraag.

Afvoer afval:

Afval wordt door een gespecialiseerd bedrijf afgevoerd (zie <https://www.gevaarlijkelading.nl/nieuws/ilt-maakt-werkinstructie-vervoer-onbekende-illegale-chemicali%C3%ABn>). Dit bedrijf moet voldoen aan het gestelde in artikel 10: 37 Wm. Dat betekent dat dit bedrijf niet alleen aantoonbaar vakkundig is en naar richtlijnen Arbo en ADR moet handelen, maar dat dit bedrijf ook in het bezit moet zijn van een NIWO-vergunning. Vaak hebben omgevingsdiensten (namens de gemeenten, het waterschap of Rijkswaterstaat) contracten met dergelijke bedrijven afgesloten. In overleg met de grondeigenaar wordt dan doorgaans gezorgd voor afvoer van het afval en zo nodig het verwijderen van vervuilde grond om verdere verspreiding te voorkomen. De OVD-P communiceert hierover met de AOV/omgevingsdienst.

Het bedrijf dat het afval ophaalt stelt ten behoeve van het verwerken van dit afval de pH-waarde (zuurgraad) en andere relevante informatie van het gedumpte afval vast. Het indicatieve testresultaat van Team Milieu geeft ook relevante informatie. Als door omstandigheden nog geen indicatieve test is gedaan, kan het bedrijf gevraagd worden de indicatieve test uit te voeren (het 'swipen') om deze aanvullende, indicatieve informatie te krijgen.

Indien het een dumping/ lozing betreft zonder opsporingsindicatie, zorgt de medewerker van Team Milieu van de politie dat resultaat van deze pH-bepaling wordt verkregen.

Indien sprake is van opsporingsindicatie neemt Team Milieu contact op met de Officier van Justitie (OvJ). Zij regelen samen dat LFO alle zaakgegevens krijgt en het door hen of FO genomen monster kan laten onderzoeken door het NFI. Zie verder hoofdstuk 4: opsporing.

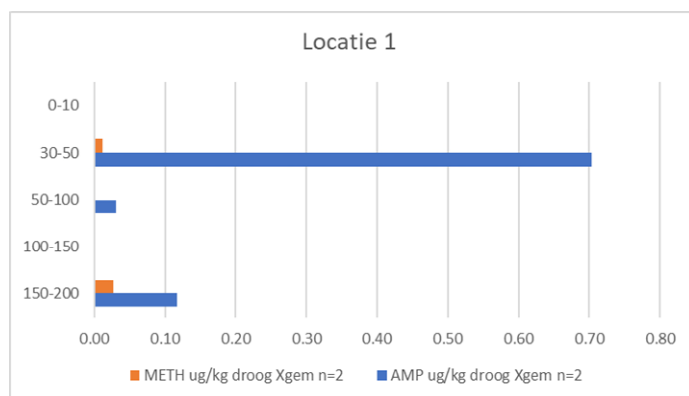
Het is van het grootste belang te weten wie het afval afvoert en waar het afval naar toe wordt getransporteerd.



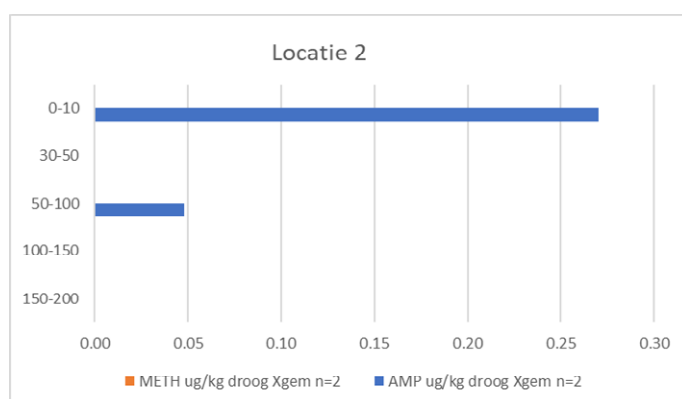
Dit protocol is samengesteld door vertegenwoordigers en deskundigen van landelijk opererende organisaties, te weten:



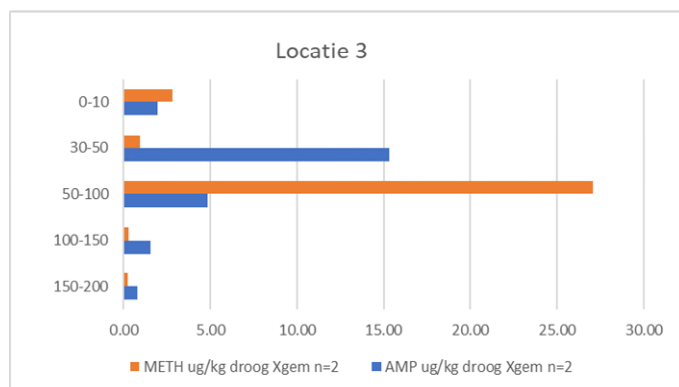
IV Bijlage 4: Concentraties doelstoffen en responsen van onbekende stoffen in bodem van dumplocatie 2



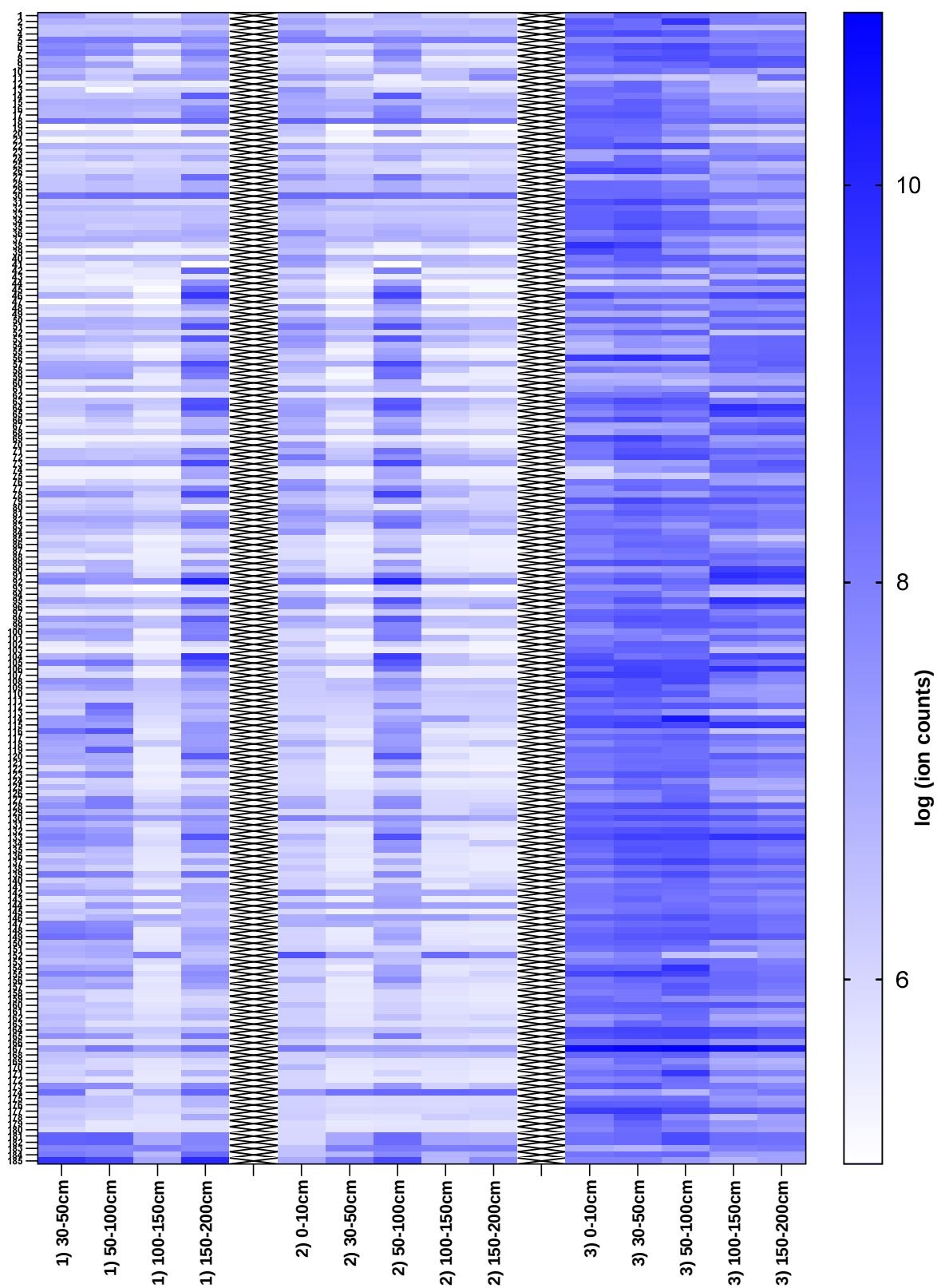
Figuur 22: Concentraties aangetroffen in bodemprofiel meetpunt 1 van aangetroffen doelstoffen in $\mu\text{g/kg}$ drooggewicht



Figuur 23: Concentraties aangetroffen in bodemprofiel meetpunt 2 van aangetroffen doelstoffen in $\mu\text{g/kg}$ drooggewicht



Figuur 24: Concentraties aangetroffen in bodemprofiel meetpunt 3 van aangetroffen doelstoffen in $\mu\text{g/kg}$ drooggewicht



Figuur 25: Heatmap van doelstoffen (bovenste twee) en 184 onbekende verbindingen