

Afbraak medicijnresten bij thermische drukhydrolyse van luiers en inco-materialen

Willem Elsinga, Jelle Duindam en Roy Morssinkhof (Elsinga beleidsplanning en innovatie BV)

Bij recycling van luiers en incontinentiemateriaal is verwijdering van medicijnresten en ziekteverwekkers een harde randvoorwaarde. Elsinga Beleidsplanning en Innovatie heeft in samenwerking met ARN BV een recyclingmethode ontwikkeld waarbij luiers en 'inco' gedurende 10 minuten onder hoge druk worden verhit. Het lot van 5 representatieve medicijnen tijdens dit proces is onderzocht, met als resultaat hoge afbraakpercentages. Onderzoek naar pathogenen is overbodig omdat temperaturen van meer dan 250°C worden bereikt. Dat is voldoende voor eliminatie van alle bekende pathogenen. Daarmee draagt deze recyclingmethode bij aan veilig hergebruik van luiers en incontinentiemateriaal.

Het recyclen van luiers en incontinentiematerialen ('inco') is een speerpunt van het Nederlands afvalbeleid. Recycling van deze materialen kan alleen slagen als medicijnresten afdoende worden verwijderd. Het ideaalbeeld van Rijkswaterstaat is dat bij het recyclen van 'luiers en inco' geen verdere verspreiding van medicijnresten in het milieu plaatsvindt.

Elsinga Beleidsplanning en Innovatie BV ontwikkelt samen met ARN een recyclingtechniek voor luiers en inco. Het proces is gebaseerd op thermische drukhydrolyse, waarbij het materiaal in een reactorvat op een hoge druk (> 40bar) en temperatuur (> 250°C) wordt gebracht. Tijdens deze behandeling treedt een scheiding op in twee fracties: een gehydrolyseerde vloeistof met een ontsloten cellulosefractie die daardoor kan worden vergist om biogas te produceren en kunststofagglomeraten die kunnen worden hergebruikt in kunststofproducten. Dit onderzoek is opgezet om na te gaan in welke mate medicijnresten tijdens dit proces worden afgebroken, zodat de resulterende producten veilig kunnen worden ingezet voor recycling.

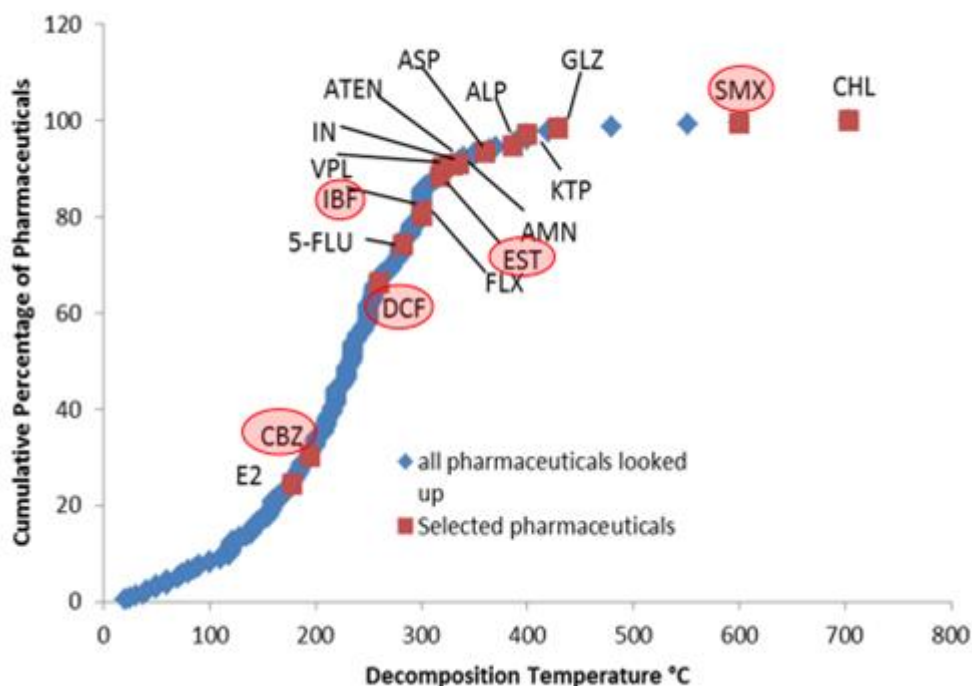
Methode

Referentie en selectie van medicijnen

In dit onderzoek zijn vijf medicijnen meegenomen, te weten Carbamazepine (anti-epilepticum), Diclofenac (pijnstiller), Ibuprofen (pijnstiller), Sulfamethoxazole (antibioticum) en 17β-estradiol (anticonceptie, middel tegen vaginale atrofie). Deze selectie is gebaseerd op eerdere studies van Burkhardt [1] en Boxall [2], waarin deze vijf medicijnen ook onderzocht zijn. Dit heeft als voordeel dat de resultaten kunnen worden vergeleken met die van beide studies. Het onderzoek van Burkhardt is helaas alleen in de vorm van een powerpointpresentatie gepubliceerd. Het omvat 16 medicijnen, geselecteerd op grond van de volgende criteria: schadelijkheid voor het milieu, toepassing in zorginstellingen en mate waarin stoffen door het lichaam worden uitgescheiden. Burkhardt heeft deze medicijnen onder vochtige omstandigheden gedurende ongeveer een uur blootgesteld aan hoge druk (> 20 bar) en temperatuur (210 °C). Hij vond afbraakpercentages tussen de 82% en 99%.

De studie van Boxall heeft literatuuronderzoek naar 249 medicijnen als uitgangspunt genomen, waarbij deze medicijnen grafisch geordend zijn naar oplopende ontledingstemperatuur (van laag

naar hoog). Vervolgens heeft Boxall daaruit 17 medicijnen geselecteerd die regelmatig verdeeld zijn over de grafiek van 249 medicijnen. Boxall doet vervolgens de aanname dat deze groep van 17 voldoende representatief is voor de hele groep van 249 medicijnen. Bij het testen van een pyrolysemethode voor de afbraak van medicijnen neemt hij de 17 geselecteerde stoffen als uitgangspunt. Ook de voor dit onderzoek geselecteerde 5 medicijnen zijn gelijkmatig verdeeld over de 'curve van Boxall' (zie afbeelding 1).



Afbeelding 1. De 'curve van Boxall'. De vijf voor deze studie geselecteerde medicijnen zijn rood gemarkeerd

Om te toetsen of deze medicijnen inderdaad relevant zijn voor de Nederlandse situatie verwijzen we naar het recente RIVM-rapport 'Geneesmiddelen en waterkwaliteit' [3]. Daaruit blijkt dat carbamazepine, diclofenac en sulfamethoxazole regelmatig problemen veroorzaken in Nederlandse oppervlaktewateren (zie bv. figuur 5 & 6 op p. 40 en cijfers in bijlage 3 van het RIVM-rapport). Estradiol is sowieso relevant omdat het op de *watch list* van de EU staat. Het lastige met estradiol is echter dat het al bij zeer lage concentraties schadelijk kan zijn en dat die lage concentraties heel moeilijk te meten zijn. De status van ibuprofen is een beetje onduidelijk. In het verleden werd de stof regelmatig aangetroffen, maar tegenwoordig wordt een detectiemethode gebruikt waarbij de detectiegrens voor ibuprofen relatief hoog is. In veel plaatjes komt de stof niet meer voor, maar dat wil niet zeggen dat de stof niet aanwezig is. De stof wordt veel gebruikt, maar ook goed verwijderd in de RWZI (gemiddeld 96%).

Praktische uitvoering

Bij ARN in Weurt staat een pilotreactor met een inhoud van 300 liter. Deze dient als proefinstallatie voor het experiment. In deze reactor is een mengsel van circa 70% luiers en inco en circa 30% vergist en ontwaterd slib (25% drogestof) van een rioolwaterzuivering behandeld. In zeven minuten vindt opwarming plaats tot 255°C en drukverhoging tot 42 bar door stoominjectie. Deze condities worden

tien minuten aangehouden, waarna de reactor wordt afgekoeld door ontspannen naar atmosferische druk. Tijdens het ontspannen verdwijnt circa 45% van de reactorinhoud in de vorm van extra waterverdamping. Dit komt door de grote massa aan staal van de pilotreactor die mee afkoelt en temperatuurverschillen voor en na de proef. Per proef wordt dit apart gemeten. Voor de indamping van drogestof die zo plaatsvindt (met een factor $100/(100-45)$) wordt gecorrigeerd tijdens de resultaatberekeningen. Deze concentratie van stoffen wordt in rekening gebracht bij de uitwerking van de resultaten. De inhoud van de reactor scheidt zich tijdens het proces in circa 7% kunststofagglomeraten en circa 93% gehydrolyseerde slurry. Een hoeveelheid van deze afgekoelde slurry is bemonsterd en gebruikt voor het verdere onderzoek. Aan de afgekoelde slurry zijn de genoemde 5 medicijnen toegevoegd in een vooraf berekende concentratie. Daartoe zijn de medicijnen toegepast in de vorm zoals ze verstrekt worden bij de apotheek, te zien in tabel 1.

Tabel 1. gegevens van de vijf onderzochte medicijnen in dit onderzoek

Merk	Werkzame stof en concentratie	Werking/functie
CO-trimoxazol forte / Cotrimoxazol CF 960 mg	Sulfamethoxazol 800mg en trimethoprim 160 mg per tablet	antibioticum
Estradiol Sandoz® tablet 2mg	Estradiol 2mg per tablet	hormoonsuppletie therapie (HST)
Carbamazepine Mylan 200mg	Carbamezapine 200mg per tablet	anti-epilepticum
Ibuprofen SAM 400mg	Ibuprofen SAM 400mg	pijnstiller, koortswerend, ontstekingsonderdrukkend
Voltaren® K 25 mg omhulde tabletten	Diclofenac-kalium 25mg per tablet	pijnstiller die ook ontstekingen (zwellingen) en koortsverlagend werkt

Verschillende tabletten zijn met een vijzel tot poeder gemalen en opgelost in water. Vervolgens is dit door de slurry geroerd en is het mengsel met medicijnen opnieuw bemonsterd. Daarna is de behandeling zoals eerder beschreven (10 minuten bij ca. 255°C en 42 bar) uitgevoerd. Dit zijn dezelfde condities die ook in de *full-scale* installatie zullen worden toegepast. Vervolgens is de afgekoelde slurry opnieuw bemonsterd. Alle monsters zijn hierna tweemaal gezeefd over een katoenen zeefdek, waarna Eurofins Omegam de concentraties heeft bepaald met HPLC-MS/MS-onderzoek. De monsters zijn bij de chemische analyse in duplo ingezet.

Resultaten en discussie

Om de detectiecapaciteit van de methode te bepalen zijn de concentraties gemeten in onbehandelde slurry vergeleken met berekende concentraties op basis van de hoeveelheden vermeld op de verpakking. De resultaten zijn samengevat in tabel 2.

Tabel 2. Toegevoegde en teruggemeten concentraties medicijnen in de onbehandelde slurry

medicijn	aantal tabletten	massa per tablet (mg)	massa toegevoegd (mg)	berekende concentratie in slurry ($\mu\text{g/l}$)	gemeten concentratie in de slurry ($\mu\text{g/l}$)	als % van toegevoegd
Carbamezepine	9	200	1800	14354	8000	56%
Diclofenac	19	22*	420	3346	3200	96%
17 β -estradiol	9	2	18	144	4,1	3%
Ibuprofen	10	400	4000	31898	23000	72%
Sulfamethoxazole	9	800	7200	57416	33000	57%

*Er zijn tabletten met 25 g K-Diclofenac gedoseerd en alleen Diclofenac gemeten. Hiervoor is gecorrigeerd op basis van de molaire massa's van Diclofenac (296 g/mol) en kalium (39,1 g/mol). Er is dan 22 mg Diclofenac per tablet.

Afgezien van 17 β -estradiol werden de medicijnen in redelijke mate teruggemeten. Er ontbreekt een duidelijke verklaring voor de gemeten lage concentratie 17 β -estradiol.

Tabel 3 geeft de resultaten weer van de gevonden concentraties medicijnen voor en na behandeling.

Tabel 3. Concentratie gemeten in $\mu\text{g/l}$ slurry

Stof	Voor behandeling	Na behandeling
carbamazepine	8.000	<100
diclofenac	3.200	<100
ibuprofen	23.000	7.400
sulfamethoxazole	33.000	<100
17 β -estradiol	4,1	<0,1

Na correctie voor 45%- indamping van de slurry tijdens thermische behandeling kan uit tabel 3 de concentratieafname als percentage van de startconcentratie worden berekend (zie tabel 4, kolom a). In tabel 4 zijn ter vergelijking tevens de resultaten van Burkhardt en Boxall weergegeven voor de vijf medicijnen.

Tabel 4. Procentuele concentratie afname in de luerreactor bij ARN, vergeleken met de afname behaald door Burkhardt, en de ontledingstemperatuur volgens Boxall

Stof	resultaat ARN kolom a	Burkhardt kolom b	Boxall-ontledingstemp. ($^{\circ}\text{C}$) kolom c
Carbamezepine	>99%	88%	Ca. 200
Diclofenac	>98%	99%	Ca. 260
Ibuprofen	>82%	96%	Ca. 300
Sulfamethoxazole	100%	82%	Ca. 600
17 β -estradiol	>99%	84%	Ca. 320
gemiddeld	>96%	90%	

Discussie

Uit de resultaten blijkt dat de geteste medicijnen in het experiment met de proefreactor bij ARN in zeer hoge mate afbreken. De gevonden resultaten zijn in lijn met de resultaten zoals gevonden door Burkhardt. Als de resultaten worden vergeleken met de door Boxall gevonden ontledingstemperaturen, valt op dat Sulfamethoxazole goed afbreekt bij 210°C (Burkhardt) en 255°C (het experiment bij ARN), terwijl Boxall een ontledingstemperatuur geeft van ca 600°C. De verklaring hiervoor is niet duidelijk. Mogelijk spelen de verschillende matrices waarin de medicijnen zijn behandeld een rol. In ons onderzoek is dat de gehydrolyseerde slurry (oorspronkelijk 70-80% ontlasting en urine). Bij Burkhardt is de matrix niet gegeven (waarschijnlijk water), Boxall heeft de ontledingstemperatuur ontleend aan de literatuur en de uitgangspunten ten aanzien van matrix per onderzocht medicijn zijn niet achterhaald.

In dit onderzoek, maar ook bij Burkhardt en in de publicatie van Boxall, is alleen naar de moederstof van de betreffende medicijnen gekeken. De vorming van eventuele metabolieten is niet onderzocht. Met betrekking tot risico's voor het milieu is het uiteraard van belang dat medicijnen in een veel lagere concentratie voor zullen komen in luiers en inco-materiaal dan in deze proef het geval was. Er is ons geen studie bekend waarin de concentraties medicijnresten in luiers en inco zijn onderzocht. Mogelijk komt dit doordat het methodisch lastig is om in dit soort materialen analyses uit te voeren. Het is in dit verband van belang op te merken dat de voorgestelde recyclingmethode voor luiers en inco een bepaalde plaats beoogt in de grondstoffenketen. De twee eindproducten van de reactor ondergaan opnieuw behandelingen voordat ze in de vorm van een product in het milieu terecht komen.

De gehydrolyseerde slurry wordt na de behandeling anaeroob vergist en aansluitend ontwaterd en gecomposteerd. Dit zal leiden tot een aanvullende mineralisatie en afbraak van organische componenten. Compostering blijkt in de wetenschappelijke literatuur effectief bij het verwijderen van antibiotica als fluoroquinolones (ciprofloxacin, norfloxacin en ofloxacin) en sulfonamides (sulfadimethoxine en sulfamethoxazole) en andere antibiotica, zoals salinomycine en chloortetracycline [4], [5], [6], [7], [8]. Om meer zekerheid te verkrijgen over een veilige toepassing van gehydrolyseerde slurry uit luiers en inco in compost is in 2015/2016 een separaat onderzoek naar de ecotoxiciteit uitgevoerd door OWS in Gent. Toevoeging van 20% gehydrolyseerde luierslurry aan GFT en aansluitende vergisting en compostering veroorzaakte geen negatieve effecten bij gerst, waterkers en regenwormen.

De kunststofagglomeraten worden aansluitend behandeld bij circa 220°C, om daaruit via extrusie over een fijne zeef gereinigde pellets te produceren. Vervolgens worden deze pellets bij ongeveer 220°C opnieuw verwerkt in *extruders* en gevormd tot eindproducten. De beoogde toepassing is in kunststof bloempotten.

Tot slot is het goed deze resultaten in een breder kader te plaatsen. Geneesmiddelen komen na gebruik als regel via het riool en een rioolwaterzuiveringsinstallatie (RWZI) in het oppervlaktewater terecht. Ze worden in de RWZI meestal onvolledig verwijderd. Volgens STOWA [10] wordt bij een conventionele waterzuivering ongeveer 65% van de totaalvracht geneesmiddelen in het influent verwijderd. 35% komt in het oppervlaktewater terecht. Volgens onze route is dat maximaal 4% (<4% op basis van de 5 stoffen die door ons zijn gemeten). Dat is een verbetering met een factor 10.

Conclusie

Met de methode wordt een zeer effectieve verwijdering van medicijnen (gemiddeld > 96%) bereikt. De aldus behandelde *outputs* (slurry en kunststof) ondergaan als grondstoffen in de voortbrengingsketen opnieuw behandelingen die aanvullende afbraak van mogelijk resterende residuen mogelijk maken. Daarmee ontstaat een duurzame grondstoffenkringloop die zeker te verantwoorden is in de context van bijvoorbeeld de waterketen.

Dankwoord

Onze dank gaat uit naar Prof. dr. A.M.J. Ragas en dr. Rik Oldenkamp, Afdeling Milieukunde, Radboud Universiteit Nijmegen, die bereid waren dit onderzoek met ons te bespreken en dit artikel voor publicatie van hun commentaar en suggesties te voorzien.

Referenties

1. Burkhardt, BTU, Biogas World, Berlijn 2014. Slides in het bezit van de auteurs.
2. Boxall, A.B.A. (2016). Evaluation of a Novel Approach for Reducing Emissions of Pharmaceuticals to the Environment, *Environmental Management* DOI 10.1007/s00267-016-0728-9
3. RIVM rapport Geneesmiddelen en waterkwaliteit (RIVM Briefrapport 2016-0111), C.T.A. Moermond et al.).
- 4 Xia, K., Bhandari, A., Das, K., Pillar, G. (2005). Occurrence and Fate of Pharmaceuticals and Personal Care. *Products (PPCPs) in Biosolids. J. Environ. Qual.* 34: 91 – 104.
5. Büyüksönmez, F., Rynk, R., Hess, T.F. and Bechinski, E. (1999). Occurrence, degradation, and fate of pesticides during composting. *Composting, pesticides, and pesticide degradation. Compost Sci. Util.* 7: 66 – 82.
6. Ramaswamy, J., Prasher, S.O., Patel, R.M., Hussain, S.A. Barrington, S.F. (2010). The effect of composting on the degradation of a veterinary pharmaceutical. *Bioresource Technology*, Vol. 101, Issue 7, pp. 2294–2299.
7. Osman A.A., Mulbrya, W., Rice, C. (2009). Management of antibiotic residues from agricultural sources: Use of composting to reduce chlortetracycline residues in beef manure from treated animals. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 164, Issues 2–3, pp. 483–489.
8. Lillenberg, M. et al. (2010). Presence of fluoroquinolones and sulfonamides in urban sewage sludge and their degradation as a result of composting. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (2), 307-312.
9. Sixma, J.J., Gezondheidsraad. Milieurisico's van geneesmiddelen. Den Haag: Gezondheidsraad, 2001; publicatienr. 2001/17
10. 2013.06 STOWA2013-06 KWR-06 Humane geneesmiddelen in de waterketen