

# **Verwijdering van medicijnresten en hormoonverstorende stoffen uit urine**

Quick-scan technieken

Definitief

STOWA-koepelgroep Ontwikkeling Nieuwe Sanitatie Systemen (ONNS)

Grontmij Nederland bv  
De Bilt, 17 juni 2005

# Verantwoording

**Titel** : Verwijdering van medicijnresten en hormoonverstorende stoffen uit urine  
**Projectnummer** : 178603  
**Documentnummer** :  
**Revisie** :  
**Datum** : 17 juni 2005

**Auteur(s)** : dr.ir. J.H. Roorda (Jelle)  
**e-mail adres** : jelle.roorda@grontmij.nl  
**Gecontroleerd** : ir. N.C. Wortel (Nico)  
**Paraaf gecontroleerd** :  
**Goedgekeurd** : ir. P. Roeleveld (Paul)  
**Paraaf goedgekeurd** :

# Inhoudsopgave

1	Inleiding.....	4
2	Overzicht technieken .....	5
2.1	Biologische technieken .....	5
2.2	Oxidatieve technieken .....	6
2.3	Fysisch-chemische technieken .....	6
2.4	Membraanfiltratie.....	6
2.5	Adsorptieve technieken .....	7
3	Conclusies en aanbevelingen .....	8
3.1	Conclusies .....	8
3.2	Aanbevelingen.....	8
	Literatuur.....	10

# 1 Inleiding

Bij de gescheiden behandeling van urine kunnen de nutriënten Stikstof en Fosfaat op efficiënte wijze verwijderd of omgezet worden in bruikbare meststoffen. In STOWA (2005) worden een aantal zuiveringsconcepten beschreven die daarvoor in aanmerking komen. Naast de genoemde stoffen bevinden zich ook andere milieuvreemde stoffen in de urine. Daarbij nemen de geneesmiddelen en hormonen een belangrijke rol in.

Na opname of omzetting in het lichaam, worden geneesmiddelen en afbraakproducten van geneesmiddelen uitgescheiden. Het grootste deel hiervan verlaat via de urine het lichaam. Hierover zijn slechts in nauwelijks harde gegevens bekend, maar diverse auteurs die zich bezighouden met gescheiden inzameling en verwerking van urine geven aan dat in de urine het grootste deel van de geneesmiddelen te vinden moet zijn. (Larsen *et al.*, 2004; Pronk *et al.*, 2004). Von Wolffersdorf (2004) heeft wel gemeten in urine en vindt geneesmiddelen in concentratieranges van tientallen tot honderden µg per liter urine. In afvalwater is de range waarin deze gevonden wordt een factor 100 tot 1000 lager (Grontmij, 2005).

STOWA heeft Grontmij opdracht gegeven een quick-scan uit te voeren naar technieken die de medicijnen, medicijnresten, (natuurlijke en synthetische) hormonen en hormoonverstorende stoffen in het ingezamelde (verdunde) urine vergaand kunnen reduceren. Daartoe is een globale scan gemaakt van de beschikbare literatuur. In onderhavige rapportage is hiervan het resultaat gegeven. Als gesproken wordt over medicijnresten worden daarmee ook de andere hierboven genoemde stoffen bedoeld. Waar specifiek wordt ingegaan op de andere stofgroepen wordt dat vermeld.

## 2 Overzicht technieken

### 2.1 Biologische technieken

#### Biologische afbraak

Over de verwijdering van medicijnresten door biologische afbraak van de urine is zeer weinig bekend (Larsen *et al.*, 2004). Uit eerste onderzoek blijkt de halfwaarde tijd van natuurlijke hormonen in een biologische reactor 15 minuten is. Het is onduidelijk wat dit in het (biologisch afbreekbare urine, oa ureum) betekend. Uit ervaringen met huishoudelijk afvalwater (100 maal verdunde urine) blijkt dat de helft van de geneesmiddelen ongewijzigd door een rwzi heen gaan en in het effluent terecht komen (Ternes, 2005).

Bij de toepassing van technieken voor de behandeling van urine, zoals voorgesteld in STOWA (2005), lijkt de verwijdering van de medicijnresten een goede nageschakelde stap te kunnen zijn. In STOWA (2005) is een overzicht gegeven van:

- Struviet precipitatie (*niet biologisch*). Daarbij komt een vaste stof vrij, die vrij is van medicijnresten. In de vrijkomende waterstroom bevinden zich de medicijnresten. Er wordt geen afbraak van medicijnresten verwacht.
- Biologische N verwijdering. Daarbij wordt ammonium en nitraat/nitriet omgezet in stikstofgas wat vervluchtigd. In de overblijvende waterstroom bevinden zich de medicijnresten. Deze worden door de korte verblijftijden in het systeem naar verwachting nauwelijks afgebroken. Wel vindt verwijdering plaats door adsorptie aan het slib.

#### Adsorptie aan slib

De retentie van slib in biologische systemen om urine af te breken is vele malen hoger dan in rioolwaterzuiveringsinstallaties (Larsen *et al.*, 2004; STOWA, 2005). Medicijnresten die aan het slib geadsorbeerd zijn, worden met het afgevoerde slib (de hoeveelheid is dus beperkt) verwerkt middels indikking, (vergisting,) ontwatering en verbranding.

#### Biologische afbraak in de bodem

Kästner *et al.* (2004) heeft onderzocht wat de afbraak van nonylphenol en bisphenol A. Deze hormoonverstorende stoffen (die overigens niet in urine voorkomen) breken binnen 5-7 dagen tot bijna 90% af tijdens een gesimuleerde bodempassage. Voor andere hormoonverstorende stoffen en ook medicijnen wordt op grond van vergelijkbare chemische eigenschappen een dergelijke afbraak verwacht. Uit groot EU-project POSEIDON is gebleken dat ruim 80% van de geneesmiddelen uit rwzi-effluent voor meer dan 90% afbreken en adsorberen aan de bodem. Desondanks worden een aantal belangrijke geneesmiddelen (carbamazepine en sulfamethoxazole) **niet** verwijderd en daarom teruggevonden in het grondwater (Ternes, 2005).

## 2.2 Oxidatieve technieken

### Chlorering

Dosering van chloor is onvoldoende effectief om alle medicijnen en hormonen volledig te oxideren (Ternes, 2005).

### Ozonbehandeling

Ozon is selectief voor medicijnresten en wordt in gedoseerde vorm toegepast. Een verwijdering tot 60% is aangetoond (Pronk *et al.*, 2004), waarbij de andere organische stoffen (ureum) slechts deels werden afgebroken. Als nabehandeling van een biologische methode wordt verwacht dat ozonisatie nog effectiever is (Larsen *et al.*, 2004). In effluent wordt een vergaande reductie van een deel van de stoffen gevonden bij ozonbehandeling (Joss, 2004).

### UV-behandeling

Met UV-behandeling is veel ervaring als methode voor desinfectie. Als referentie voor afvalwaterbehandeling is literatuur beschikbaar, voor urine is nog geen ervaring opgedaan.

### AOP

Onder geavanceerde oxidatie (AOP) wordt verstaan een combinatie zoals UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ozon/UV, Ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Het voordeel van deze technologiecombinatie is dat bij een juist ontwerp geen schadelijke bijproducten ontstaan. Er is geen ervaring met AOP voor verwijdering van medicijnresten uit urine. Bij rwzi's is een verwijdering van meer dan 90% gemeten voor medicijnen (Ternes, 2005).

## 2.3 Fysisch-chemische technieken

### Strippen

Vluchtige medicijnresten zouden door middel van strippen verwijderd kunnen worden. Vooralsnog wordt dit niet realistisch geacht voor de behandeling van urine.

### 2.4 Membraanfiltratie

Membraanfiltratie is een scheidingsmethode op grond van deeltjesgrootte (micro- en ultrafiltratie) en op grond van molecuulgewicht (nanofiltratie en reverse osmosis). Geneesmiddelen zullen door micro- en ultrafiltratie niet worden tegengehouden. Nanofiltratie en reverse osmosis zijn wel in staat om een groot gedeelte van de medicijnresten tegen te houden. Bijzondere vormen van membraanfiltratie zijn bijvoorbeeld electro-dialyse, waarbij scheiden plaats vindt op basis van lading van moleculen.

### Nanofiltratie

Pronk *et al.* (2004, 2004a) beschrijft onderzoek naar de verwijdering van aan urine gedoseerde ethinylestradiol, propranolol, ibuprofen, diclofenac en carbamezopin. Van deze stoffen werd 92%-98% door het membraan tegengehouden. Ureum werd volledig door het membraan doorgelaten, ammonium voor meer dan 50% en fosfaat werd tegengehouden. Hierbij blijven twee stromen over:

1. Geconcentreerde stroom met fosfaat en medicijnresten. Fosfaat kan verwijderd worden door struviet te vormen, waarbij geneesmiddelen **niet** in de struvietmatrix worden opgenomen.
2. Stikstofrijke waterstroom waaruit de stikstof geconcentreerd kan worden tot meststof.

### **Electrodialyse**

In dit proces worden geladen componenten uit de urine gebonden aan het geladen membraan. Daarbij wordt de urine opgeconcentreerd. Het concentraat kan biologisch verwerkt worden, in combinatie met struvietvorming voor P-verwijdering. De medicijnresten zullen in het restproduct overblijven (Pronk et al., 2004). Het lijkt erop dat de zouten in oplossing blijven (concentraat) en de medicijnresten adsorberen aan de electrodialyse membranen.

### **2.5 Adsorptieve technieken**

#### **Actief Kool filtratie**

Adsorptie aan actief kool kan door dosering van poederkool of doorstromen van een korrelkool reactor (Granular Activated Carbon, GAC). Voor medicijnresten kan een vergaande reductie worden behaald (Joss, 2004). Uit rwzi-effluent tot meer dan 90% (Ternes, 2005). Voor zover bekend, is er met de behandeling van urine geen ervaring opgedaan.

### **2.6 Combinatie van technieken**

Een combinatie van technieken kan waarschijnlijk zeer effectief zijn. Daarbij wordt gedacht aan combinaties als AOP en actief kool, of actief kool en nanofiltratie (ANF, Roorda *et al.*, 2004).

## 3 Conclusies en aanbevelingen

### 3.1 Conclusies

Vanuit verschillende studies is naar voren gekomen dat medicijnen, medicijnresten, hormonen en hormoonverstorende stoffen in RWZI's afkomstig zijn van de menselijke urine. Een klein deel wordt ook in de feces gevonden. Gescheiden inzameling en behandeling van urine kan de emissie van deze stoffen naar het oppervlaktewater vergaand reduceren.

Voor de verwijdering van medicijnen, medicijnresten, hormonen en hormoonverstorende stoffen die zich in de urine van mensen bevinden, is een breed scala aan technieken beschikbaar en in de praktijk toepasbaar. Deze technieken zijn over het algemeen kostbaar, maar voor de behandeling van geconcentreerde stromen lijken ze goed toepasbaar. Het kostenaspect speelt dan een minder belangrijke rol (dan bijvoorbeeld bij de vergaande behandeling van communaal afvalwater, wat zeer verdund is ten opzichte van urine).

De technieken voor vergaande reductie van medicijnresten kunnen worden ingezet in het proces als voorbehandeling van de urine, maar ook als nabehandeling van de biologisch behandelde of struviet geprecipiteerde urine. Op dit moment kan nog geen voorkeur worden uitgesproken en is afhankelijk van de zuiveringsstappen.

De ervaring met deze technieken is voor de behandeling van urine beperkt. Op een aantal onderzoekstellingen wordt onderzoek verricht op lab-schaal, voorzover bekend is op praktijkschaal geen voorbeeld bekend. De hier gepresenteerde informatie is daarom beperkt en vraagt om meer uitwerking.

De kosten van de beschikbare technieken zijn bekend voor verdunde waterstromen, voor de behandeling van relatief geconcentreerde urine kan op grond daarvan een globale inschatting gemaakt worden van de kosten. Dit voert voor deze quick-scan te ver.

Een combinatie van technieken zou een effectieve optie kunnen zijn.

### 3.2 Aanbevelingen

Over de verwijdering van medicijnen, medicijnresten, hormonen en hormoonverstorende stoffen die zich in de urine bevinden is weinig bruikbare informatie beschikbaar. De beschikbare informatie is versnipperd aanwezig en tot op heden niet samengebracht in een goed overzicht. Gezien de mogelijkheden om met behandeling van gescheiden ingezamelde urine de reductie van medicijnen, medicijnresten, hormonen en hormoonverstorende stoffen afkomstig van huishoudens vergaand te reduceren, wordt aanbevolen om een goed overzicht van de beschikbare kennis op te stellen. Daarbij zal aansluiting gezocht moeten worden bij enige grote projecten die in Zwitserland, Zweden en Duitsland op dit moment worden uitgevoerd.



De concentraties aan medicijnen, medicijnresten, hormonen en hormoonverstorende stoffen in urine zijn slechts enkele malen bepaald. Om een goede inschatting te kunnen maken van de mogelijkheden van technieken voor reductie van deze stoffen, dient de gemiddelde samenstelling van urine te worden bepaald.

De kosten van de beschikbare technieken zijn bekend voor verdunde waterstromen, voor de behandeling van relatief geconcentreerde urine kan op grond daarvan een globale inschatting gemaakt worden van de kosten. Een realistische inschatting van de kosten moet gemaakt worden.

# Literatuur

- Grontmij (2005). *Ketenanalyse humane en veterinaire geneesmiddelen in het watermilieu - indicatieve kwantitatieve analyse en mogelijkheden voor reductie van belasting van het watermilieu*. Rapport opgesteld voor het Ministerie van VROM, onder begeleiding van de LBOW-werkgroep '(dier)geneesmiddelen en watermilieu'. Auteurs: A. Derksen en J.H. Roorda. Mei 2005.
- Joss, A. (2004). Arzneimittel in Wasser und Abwasser Schlussfolgerungen von POSEIDON. *Kooperationsforum Innovation der Wasserwirtschaftsinitiative NRW und der WEDECO AG* „Arzneimittelrückstände und endokrin wirksame Stoffe in Trink- und Abwasser - Herausforderungen, Lösungen und Kosten - “ Dienstag, 30. März 2004.
- Kärstner, M., Müller, J., Kappelmeyer, U., Richnow, H.H. en Kusch, P. (2004). Analyse des mikrobiellen Abbaus von organischen Spurenstoffen in Anlagen zur Abwasserbehandlung – Schicksal hormonell wirksamer Substanzen in bewachsenen Bodenfiltern. *Proceedings Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/ Abwassertechnik 2004, 'Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern – Vorkommen – Gefährdungspotenzial – Techniken zur Eliminierung'*. 13.-14. September 2004.
- Larsen, T.A., Lienert, A.J. en H. Siegrist (2004). How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Biotechnology* 113: 295–304.
- Pronk, W., Biebow, M. en Boller, M. (2004). Assessment of processing alternatives for source-separated urine. *Proceedings World Water Congress and Exhibition, Marrakech, September 2004*.
- Pronk, W., Palmquist, H., Biebow, M. en Boller, M. (2004a). The separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine. *Environmental Science & Technology (submitted September 2004)*
- Roorda, J.H., Wortel, N.C., Koreman, E. en Dalen, R. van (2004). ANF, doorbraak in technologie van effluentfiltratie. *H2O* 37(11), p. 33-35
- STOWA (2005). Separate collection and treatment of urine and new potentials for wastewater treatment. Auteur: J. Wilsenach, TUDelft. (*concept, druk in voorbereiding*)
- Ternes, T. (2005). *Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCP) in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse*. Detailed report re-

lated to the overall project duration: January 1<sup>st</sup>, 2001 to June 30<sup>th</sup>, 2004 of the EU-project POSEIDON. August 2004, version January 18<sup>th</sup> 2005. [www.eu-poseidon.com](http://www.eu-poseidon.com) (17 juni 2005).

Wolffersdorf, S. von (2004). *Untersuchungen zu Sortier Toiletten unter besonderer Berücksichtigung der Urinverwertung*. Diplomarbeit. Universität Rostock – Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät – Institut für Umweltingenieurswesen. 1. Juli 2004, Rostock.