



KomTek Solution Aps

Komposteringsprocessens evne til nedbrydning af organiske stofgrupper i lægemidler og personal care products (PCPs).



Udarbejdet af Margrethe Andersen

1. BAGGRUND	3
2. PROJEKTBEKRIVELSE	3
3. LITTERATURSTUDIE	3
4. ANALYSER	4
4.1 Personal Care Products og DEHP.....	4
4.2 Lægemedler.....	5
5. RESULTATER	6
5.1 Personal Care Products og DEHP.....	6
5.2 Lægemedler: Antiinflammatoriske stoffer, hormoner og antibiotika.....	6
6. KONKLUSION OG DISKUSSION	8
7. REFERENCER	9

1. Baggrund

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) ved Århus Universitet har som led i NOVANA overvågningsprogrammet, i 2007, gennemført en screening i vandmiljøet for 31 lægemiddelstoffer og nogle af disses nedbrydningsprodukter.[3] Med i screeningen indgik desuden et hyppigt anvendt biocid, triclosan og et nedbrydningsprodukt heraf. Resultaterne af denne screening blev offentliggjort i januar 2008, i rapporten:” Lægemedler og triclosan i punktkilder i vandmiljøet”.

Screeningen viste bl.a. at der i spildevandsslam fandtes 8 ud af 25 analyserede lægemiddelstoffer. Desuden fandtes triclosan i alle prøver af spildevandsslam.

I undersøgelsen indgik slam fra tilsammen 8 rensningsanlæg. Den geografiske placering af anlæggene dækkede, Region Hovedstaden (3 anlæg), Region Sjælland (2 anlæg) og Region Syddanmark (3 anlæg), alle på Fyn. Den samlede slammængde omfattede 1.743.000 personækvivalenter.

Afledt af den debat undersøgelsen affødte, besluttede en gruppe komposteringsvirksomheder at få foretaget en screening af, om nogle af de hyppigst anvendte lægemiddelstoffer nedbrydes eller minimeres ved kompostering af spildevandsslammet.

De deltagende virksomheder er: I/S REFA, I/S FASAN, Odense Nord Miljøcenter APS og KomTek Miljø A/S.

2. Projektbeskrivelse

Undersøgelsen blev begrænset til at omfatte følgende delelementer.

- Litteraturstudie med overskriften:” Komposteringsprocessens evne til nedbrydning af miljøproblematisk organiske stofgrupper”.
- Analyse af slamprøver og kompostprøver for biocidet triclosan samt nedbrydningsproduktet, triclosan-methyl, og de østrogenlignende stoffer, DEHP, HHCB og AHTN.
- Analyse af slamprøver og kompostprøver for udvalgte lægemidler.
- Opdatering af LCA screening, vedrørende disponering af spildevandsslam, udført på Institut for Miljø og Ressourcer på DTU i år 2005.

3. Litteraturstudie

Litteraturstudiet blev udført af Rambøll Danmark A/S ved Lone A. Clowes, Per Haugsted Petersen og Marie Grønbæk.

Litteratur screeningen omfattede komposteringsprocessens evne til at opnå en tilstrækkelig sanitær effekt ved kompostering af overskydende biomasse fra spildevandsrensning (spildevandsslam), samt komposteringsprocessens evne til nedbrydning af miljøproblematiske organiske stofgrupper, såsom biocider (specifikt triclosan), organiske miljøfremmede stoffer (PAH, LAS, DEHP og NPE) og lægemidler.

Screeningen viste at det var sparsomt med litteratur hvad angår nedbrydning af lægemiddelstoffer og triclosan ved kompostering. Der er således ingen umiddelbare erfaringer vedrørende komposteringsprocessens evne til at nedbryde medicinrester. Derimod er der foretaget screening af indholdet af lægemiddelstoffer i ind- og udløb fra rensningsanlæg og i slam.

Der er fundet noget litteratur omhandlende forekomsten af biocidet triclosan i spildevand og slam, samt nedbrydningen af triclosan ved aerob omsætning i jord.

Komposteringsprocessens evne til nedbrydning af de organiske miljøfremmede stoffer som PAH, LAS, DEHP og NPE, er undersøgt ved flere forsøg der dokumenterer at de 4 stofgrupper reduceres under en optimeret kontrolleret kompostering, og resultaterne indikerer at en forlænget komposteringstid vil kunne yderligere reducere indholdet.

4. Analyser

Grundet projektets relativt sparsomme økonomiske midler blev det besluttet at foretage en screening for lægemiddelstoffer og triclosan baseret på 3 stikprøver af hhv. slam og kompost.

Lægemiddelstofgrupperne der blev udvalgt til analyse var: Antiinflammatoriske stoffer, hormoner og antibiotika.

Slamprøverne blev udtaget på Rensningsanlægget Odense NV, mens komposteringsprøverne blev udtaget på Odense Nord Miljøcenter.

Komposteringsprøverne var udtaget af kompost fremstillet i perioden nov.- dec. 2006 og januar 2007, altså ca. 12 måneder gammelt.

Efter prøveudtagningen blev prøverne transporteret i køletaske og siden frosset ned og sendt frosne til analyse.

4.1 Personal Care Products og DEHP

Det antibakterielle stof: Triclosan er udbredt i mange industrielle produkter, som f.eks. sæbe, shampo, tandpasta og kosmetik. Stoffet tilsættes endvidere sportstøj for at forebygge dårlig lugt. Triclosan fremstilles af kemikaliegiganten Ciba.

Moskusduftstofferne, HHCB (galaxolide) og AHTN (tonalide) anvendes i mange koncentrationer som tilsætning til parfume, kosmetik, blødgørere, rengøringsmidler og luftfriskere. Det er polycycliske forbindelser, der kan have negativ indflydelse på cellernes metabolisme og betragtes som mulige mutagener. Tonalide oxideres meget langsomt i slam, men kan under de rette omstændigheder, degraderes 80 % i løbet af tre uger af svampen: *Aureobasidium pollutants*, mens svampen der også er kendt for at kunne nedbryde PAH, *Phanerochaete chrysosporium* nedbrød Tonalide 100 % på kun 6 dage [6] Denne dokumenterede mykologiske nedbrydning gør det sandsynligt at en lignende proces vil kunne forekomme under komposteringen.

DEHP, diethylhexyl phtalate, anvendes som plastblødgører, specielt til PVC, og forekommer desuden i en række Personal Care Products. DEHP er giftig for akvatiske organismer og betragtes som hormonforstyrrende.

Analyse for triclosan, og dets nedbrydningsprodukt, triclosan_me, moskusduftstofferne, HHCB (galaxolide) og AHTN (tonalide), samt plastblødgøreren, DEHP blev foretaget af: Institute for Environmental Analytical Chemistry, University Duisburg-Essen, ved Dr. Kai Bester.[1]

4.2 Lægemedler

I en nylig udkommet rapport fra Miljøstyrelsen [4], er miljørelevante koncentrationer i vandmiljøet estimeret for en række lægemidler. Den estimerede miljørelevante koncentration, PEC (Predicted Environmental Concentration) er sat i forhold til, PNEC (Predicted No Effect Concentration) for de enkelte lægemiddelstoffer for derved at undersøge, om PEC/PNEC-forholdet overstiger 1.

Det konkluderes at PEC/PNEC er større end 1 for en række lægemidler tilhørende grupperne, antibiotika og hormoner. Endvidere konkluderes det at værdierne er overskredne for de to hyppigst anvendte smertestillende midler: Ibuprofen og paracetamol

Lægemedler i gruppen af antiinflammatoriske stoffer omhandlede ibuprofen, naproxen, ketoprofen og diclofenac, alle tilhørende ikke steroide antiinflammatoriske lægemidler, (NSAIDS), der virker smertestillende og febernedsettende. Antiinflammatoriske lægemidler hører til blandt de mest solgte lægemidler i Danmark. Således solgtes der i 2007 41 mio. dagsdoser i Danmark af lægemidlet ibuprofen.

Ibuprofen, ketoprofen og diclofenac er karakteriseret som signifikant miljørisikable og diclofenac er yderligere langsomt nedbrydeligt i naturen og akkumuleres i vævet i fisk. [6]

Hormongruppen omhandlede kvindelige kønshormoner, der anvendes til svangerskabsforebyggelse og til hormonbehandling af kvinder i menopausen. Gruppen omfattede estradiol (E2), 17-a-ethinyloestradiol (EE2), estriol (E3), norethisteron og progesteron. Desuden analyseres for estron, der er en metabolit dannet ved nedbrydning af estradiol.

Naturligt forekommende i kroppen er: Progesteron, estradiol, estron og estriol, der dog også fremstillet syntetisk, mens norethisteron og 17-a-ethinyloestradiol kun fremstilles syntetisk.

Østrogener betragtes som allestedsnærværende, men udgør især en risiko i akvatiske miljøer hvor feminisering af hanner af fisk og padde for nuværende må betragtes som den største risiko.

Antibiotikagruppen omfattede i denne screening lægemidler tilhørende gruppen tetracycliner, der er bredspektrede antibiotika, der anvendes systemisk (ved indtagelse) til behandling af infektioner.

Tetracycliner anvendes til både human og veterinær brug. Tetracycliner til human brug finder især anvendelse til behandling af klamydia infektioner og acne. Tetracycliner nedbrydes så godt som ikke i kroppen og udskilles med urin og fæces.

Stofgruppen tetracycliner har en meget lang nedbrydningstid i naturen, kun 1 % er nedbrudt efter 28 dage.

Gruppen bestod af lægemiddelstofferne: Tetracyclin, doxycyclin, oxycyclin, demeclocyclin og chlortetracyclin.

Analyse for lægemiddelstofgrupperne blev udført af IVL Svenska Miljöinstitutet AB Stockholm ved Eva Brorström Lundén og Lennart Kaj i samarbejde med SFT, Statens forureningstilsyn under Miljøverndepartementet i Oslo, hvor Martin Schlabach forestod analyserne.

5. Resultater

En beregning af komposteringsprocessens evne til reduktion af et givet lægemiddelstof eller anden organisk forbindelse er, grundet det meget lille prøvemateriale, naturligvis meget usikker.

Ligeledes har det ikke været muligt at analysere slam, før og efter kompostering. Det er således i beregningen af reduktion af aktivstofferne, forudsat at indholdet af de omtalte stoffer i slam, hidrørende fra det samme rensningsanlæg, ligger nogenlunde konstant over året.

Massebalanceberegninger er udført på komposteringen efter data opgivet af Odense Nord Miljøcenter.

Da der ikke foreligger analysedata for indhold af lægemidler og øvrige stoffer i sigterest, have- park affald (HPA) og halm, har vi udelukkende brugt analysedata for slam og kompost, i beregningen af reduktionen.

Til komposteringen er i alt indgået 8.200 ton heraf 2874 ton slam med tørstofindhold på 20-22 %. Den færdige kompost udgjorde 5.500 ton med et tørstofindhold på 63 %.

Masseberegningerne viser en reduktion af indholdet gældende for 8 ud af 20 stoffer. Alle stoffer i gruppen af Personal Care Products og DEHP reduceres ved komposteringen.

Ligeledes reduceres 2 lægemidler i gruppen af Antiinflammatoriske stoffer og 1 i gruppen af Antibiotika.

Ingen af de kvindelige kønshormoner, naturlige eller syntetiske, reduceres ved komposteringen.

Personal Care Products og DEHP

Tabel 1. Indhold af hhv. Triclosan, HHCB, AHTN, Triclosan_me og DEHP i slam og kompost. Resultater i µg/kg tørstof.

	Prøve 1		Prøve 2		Prøve 3	
	Slam	Kompost	Slam	Kompost	Slam	Kompost
Triclosan	2000	100	2100	110	2000	120
HHCB	15200	710	15400	720	14800	710
AHTN	1400	220	1410	220	1410	210
Triclosan-Me	90	0	90	0	100	0
DEHP	32000	3200	33600	2800	31800	3000

Tabel 2. Gennemsnitlig procentvis reduktion af aktivstoffet efter kompostering.

Prøve	Triclosan	HHCB	AHTN	Triclosan_Me	DEHP
Kompost 1-3	71,5	75,3	19,1	43,6	51,6

Lægemidler: Antiinflammatoriske stoffer, hormoner og antibiotika

Antiinflammatoriske stoffer

Tabel 3. Indhold af antiinflammatoriske lægemidler i slam og kompost.

Resultater i µg/kg tørstof.

	Prøve 1		Prøve 2		Prøve 3	
	Slam	Kompost	Slam	Kompost	Slam	Kompost
Ibuprofen	5,8	<1	12	1,4	13	2,1
Naproxen	3,9	<1	5,4	<2	6,6	<3
Ketoprofen	5,9	<2	<2	<2	<2	<4
Diclofenac	7,1	<1	11	<1	14	<1

På grund af de lave og usikre tal for indholdet af stofferne i komposten er der kun foretaget beregning af reduktionen for ibuprofen og diclofenac.

Tabel 4. Gennemsnitlig procentvis reduktion af aktivstoffet efter kompostering.

	Ibuprofen	Naxoprofen	Ketoprofen	Diclofenac
Kompost 1-3	34,5	-	-	52,4

Hormoner

Tabel 5. Indhold af hormoner i slam og kompost. Resultater i µg/kg tørstof.

	Prøve 1		Prøve 2		Prøve 3	
	Slam	Kompost	Slam	Kompost	Slam	Kompost
Estradiol (E2)	<5,7	<3,4	<5,0	<16	<5,4	<12
17-a-Ethinyl- estradiol (EE2)	<6,5	<2,7	<6,2	<8,8	<5,5	<6,6
Estriol (EE3)	<5,2	<5,5	<5,9	<19	<6,0	<14
Estron	8,4	27,2	8,1	23,3	9,0	31,9
Norethisteron	<5,3	<1,6	<9,6	<1,3	<9,6	1,8
Progesteron	20	51,2	11,1	72,0	13,4	72,3

Det fremgår af tabel 5 at der ved komposteringen ikke finder reduktion af hormonstofferne sted. Der mangler desuden, for flere af hormonernes vedkommende, præcise tal, hvilket ikke muliggør en beregning af reduktion/ophobning.

De usikre analyseresultater kan f.eks. skyldes en ikke optimal, oprensning af prøverne eller en matrixinterferens.

De højere værdier af estron og progesteron efter kompostering kan skyldes at hormonerne er bundet i organisk materiale i slammet og siden frigøres ved den efterfølgende kompostering.

Imidlertid er niveauet af hhv. estron og progesteron i slamprøverne lavere i forhold til hvad man har fundet i nogle andre undersøgelser. Suidan et al., 2005, [8] finder således 32 og 41 µg /kg i tørstoffet i spildevandsslam af hhv. estron og progesteron. I et

omfattende svensk screeningsprogram fra 2005, [7] omhandlende undersøgelse for en række lægemidler i bl.a. spildevand og slam, finder man progesteron i 45 ud af 61 prøver af spildevandsslam i koncentrationer fra 14-1900 µg/kg DM.

Antibiotika – Tetracycliner

Tabel 8. Indhold af tetracycliner i slam og kompost. Resultater i µg/kg tørstof.

	Prøve 1		Prøve 2		Prøve 3	
	Slam	Kompost	Slam	Kompost	Slam	Kompost
Tetracyclin	547	<15	362	<9,3	414	<11
Doxycyclin	<63	<5	<39	<9,2	<42	<11
Oxycyclin	<57	<15	<39	<9,6	<38	<11
Demeocyclin	<48	<12	<31	<9,0	<41	<8,6
Chlortetracyclin	<58	<15	<37	<10	<40	<8,6

Tabel 9. Gennemsnitlig procentvis reduktion af aktivstoffet efter kompostering.

	Tetracyclin	Doxycyclin	Oxycyclin	Demeclocyclin	Chlortetracyclin
Kompost 1-3	86	-	-	-	-

6. Konklusion og diskussion

Af de i alt 20 undersøgte stoffer opnåede 8 en reduktion på 19 til 86 % efter kompostering. I gruppen af Personal Care Products reduceredes indholdet af alle de 5 undersøgte stoffer.

I gruppen af Antiinflammatoriske stoffer var det kun Ibuprofen og Diclofenac, der blev reduceret ved kompostering.

Alle hormoner fandtes i en højere koncentration i kompost end i slamfraktionen. Der findes flere mulige forklaringer på dette. En mulig forklaring kan være at hormonerne bindes til proteinet i slammet, og da der ingen proteinhydrolyse finder sted inden analysen, vil analyseresultatet derfor ikke være et udtryk for den sande koncentration i slammet.

Ved den senere kompostering nedbrydes proteinet og hormonerne frigøres, hvorved der opnås et væsentligt højere indhold.

I gruppen af antibiotika omhandlende forskellige tetracycliner, sås kun en reduktion af Tetracyclin.

Da undersøgelsen er baseret på kun 3 analyser af kompost og 3 af slam, og da hverken, HPA, sigterest eller halm er analyseret og da det ydermere ikke er det samme slam der er analyseret som er indgået i komposten, må resultaterne betragtes som vejledende. En række faktorer vedrørende de kemiske stoffers nedbrydning, manglende analyse af nedbrydningsprodukter, samt analysesvar der på grund af forskelligheder i matrix med videre, kun har kunnet angives som mindre end en given værdi, bidrager til at øge usikkerheden.

Det øgede indhold af hormoner i komposten, i forhold til slammet, giver anledning til overvejelser over om oplukning af slamprøverne eller anden forbehandling, havde kunnet frigøre evt. proteinbundet stof, hvilket i givet fald havde kunnet resultere i andre reduktionstal.

På trods af undersøgelsens begrænsninger virker resultaterne meget lovende. 8 ud af 20 stoffer reduceredes mærkbart efter kompostering. Flere af disse stoffer er under normale forhold kun langsomt nedbrydelige i naturen, ligesom flere bioakkumuleres, er skadelige for akvamiljøet, har østrogenlignende virkning eller det forventes at den øgede forekomst i naturen kan medføre antibiotikaresistens [2,6].

Undersøgelsen bekræfter at visse lægemidler og Personal Care Products kan nedbrydes ved kompostering.

Mere omfattende undersøgelser, af komposteringsprocessens evne til nedbrydning af de her undersøgte stoffer, samt andre, i spildevandsslam forekommende, miljøproblematiske kemiske forbindelser, det være sig lægemidler, Personal Care Products eller andet, vil kunne tilføre vigtig ny viden og formentligt kunne underbygge de, i denne screening, fundne resultater.

7. Referencer

1. Bester, K. (2003): Triclosan in a sewage treatment process – balances and monitoring data. *Water Research* 37 pp. 3891-3896
2. Gatermann, R., Biselli, S., Hühnerfuss, H., Rimkus, G.G., Hecker, M. & Karbe, L. (2002): Synthetic musks in the environment. Part 1.: Species dependendt bioaccumulation of polycyclic- and nitro musk fragrances in freshwater fish and mussels. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 42 no. 4, pp. 437-446.
3. Mogensen, B., Bossi, R., Kjær, J., Juhler, R. & Boutrup, S. (2007): Lægemidler og triclosan i punktkilder i vandmiljøet. Novana-Screeningsundersøgelse. Danmarks Miljøundersøgelser Aarhus Universit. Faglig Rapport fra DMU nr. 638. 35
4. Miljøstyrelsen (2007): Begrænsning af humane medicinrester og antibiotikaresistens i spildevand med fokus på reduktion ved kilden. Miljøprojekt nr. 1189
5. Reiner, J.L., Berset, J.D. & Kannan, K. (2007): Mass flow of polycyclic musks in two wastewater treatment plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 52 No. 4, pp. 451-457.
6. Statens Forureningstilsyn, (Stf) Oslo. (2007) Human and Veterinary Pharmaceuticals, Narcotics and Personal Care Products in the Environment s25-33 og 66-71
7. Swedish Environmental Research Institute (IVL). (2006): Results from a Swedish National Screening Programme 2005. Subreport 1: Antibiotics, Antiinflammatory substances and Hormones. Rapport B 1689
8. Suidan, M.T., Esperanza, M., Zein, M., McCauley, P., Brenner, R.C. & Venosa, A.D. (2005): Challenges in biodegradation of trace organic contaminants – Gasoline oxygenates and sex hormones. *Water Environment Research*, 77 No. 1, pp. 4-11.