

Lääkeaineiden poiston yhdyskuntajätevesistä mahdollistavat tekniikat

→ Mika Mänttari*

Prof, TKT, LUT yliopisto, Lappeenranta; mika.manttari@lut.fi

→ Kimmo Arola

TKT, Patentti- ja rekisterihallitus, Helsinki

→ Timo Vornamo

DI, Outotec Oyj, Lappeenranta

→ Petri Ajo

TKT, Flowrox Oy, Lappeenranta

→ Mari Kallioinen

Prof, TKT, LUT yliopisto, Lahti

*Kirjeenvaihto

TIIVISTELMÄ

Tämän tutkimuksen tavoitteena on selvittää hapetuksen ja membraanisuoatuksen käytettävyyttä lääkeaineiden poistamiseen biologisen puhdistuksen käyneestä yhdyskuntajätevedestä sekä tekniikoiden soveltuvuutta sairaalan jäteveden puhdistukseen.

Aineisto ja menetelmät: Hapetusmenetelmänä kokeissa käytettiin koronapurkausmenetelmää ja membraanisuoatukset suoritettiin ultrasuoatatus-, nanosuoatatus- ja käänteisosmoosimembraaneilla. Tutkitut vesijakeet olivat kunnallisen jätevedenpuhdistamon yhteydessä toimivalta membraanibioreaktorilta (hyvin pitkälle puhdistettu vesi), tämän veden nanosuoatuksella väkevöity jae ja sairaalan poistoviemäristä otettu ja laskeutettu jätevesi.

Tulokset: Molemmat tutkitut tekniikat poistivat lääkeaineet tehokkaasti kemiallisesti tehostetun biologisen puhdistuksen (MBR) läpäisessä yhdyskuntajätevedestä. Hapetuksessa jo 0,1 kWh/m³ energiakäytöllä saavutettiin 80 prosentin poistuma analysoiduille lääkeaineille. Nostettaessa annosta 0,5 kWh/m³ analysoitujen yhdisteiden pitoisuudet alittivat määritysrajan. Käänteisosmoosilla saavutettiin keskimäärin myös lähes 100-prosenttinen erottuminen lääkeaineille. Nanosuoatuksessa membraanien huokoskoko on samalla tasolla kuin lääkeainemolekyylien koko, jolloin molekyylien erottumiseen vaikuttivat myös muut tekijät kuin molekyylien koko, kuten niiden varautuneisuus tai hydrofobisuus. Tästä syystä moolimassaltaan lähes samansuuruisien yhdisteiden erottumisessa havaittiin nanosuoatuksessa suuria eroja. Nanosuoatuksella erotustehokkuutta laskivat hydroklooritiatsidi ja kofeiini, jotka läpäisivät membraanin ja keskimääräinen poistotehokkuus oli 75 prosenttia. Hapetettaessa sairaalan ultrasuoatettua jätevettä 80 prosentin lääkeainepoistumaan päästiin annoksella 1 kWh/m³. Käänteisosmoosilla saavutettiin 92–95 prosentin (sairaalavesi) erotustehokkuus lääkeaineille. Käänteisosmoosilla puhdistettu vesi oli laadultaan parempaa kuin kemiallis-biologisella puhdistuksella puhdistettu jätevesi.

Johtopäätökset: Tutkitut menetelmät (membraanisuoatatus ja hapetus) ovat tehokkaita myös biologisessa puhdistusprosessissa hajoamattomille lääkeaineille. Menetelmiä voidaan hyödyntää likaisemmille jätevesille, kuten sairaalasta tuleville jätevesille. Yleisesti puhdistustehokkuuden kannalta sairaalajäteveden suora puhdistus membraanitekniikalla tuotti jopa parempilaatuista vettä kuin aktiivilieteprosessilla saavutetaan.

Avainsanat: Jätevesi, puhdistus, lääkeaineet, hapetus, membraanisuoatatus

JOHDANTO

Biologiset jätevedenpuhdistusprosessit ja erityisesti aktiivilieteprosessi ovat jo pitkään käytettyä käsitteilyteknikkaa orgaanista liuennutta ainesta ja ravinteita sisältävien jätevesien puhdistukseen, kuten yhdyskuntien viemäroityjen jätevesien puhdistukseen. Tyypillisesti aktiivilieteprosessi on tehokas poistamaan useimmat liuenneet orgaaniset yhdisteet poistotehokkuuden ollessa useimmiten yli 95 prosenttia. Myös ravinteet, kuten fosforin ja typen yhdisteet, saadaan poistumaan joko kemiallisesti saostamalla tai luomalla olosuhteet, joissa typpi biologisten prosessien kautta vapautuu typpikaasuna ilmakehään. Aktiivilieteprosessi poistaa erittäin tehokkaasti myös osan lääkeaineista. Tällaisia lähes täydellisesti hajoavia lääkeaineita ovat esimerkiksi särkylääkkeet parasetamoli ja ibuprofeeni sekä kofeiini. Näiden osuus kaikista lääkeaineista on usein yli 90 prosenttia. Selkeästi huonommin hajoavia yhdisteitä ovat esimerkiksi beetasalpaajat ja useat antibiootit. Joidenkin yhdisteiden pitoisuuksien on toistuvasti havaittu myös kasvavan biologisessa puhdistusprosessissa. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi karbamatsepiini, diklofenaaki, ja hydroklooritiatsidi. Tämä johtuu lähinnä näiden yhdisteiden aineenvaihduntatuotteiden muuntumisesta takaisin alkuperäisiksi molekyyleiksi biologisessa jätevedenpuhdistuksessa esimerkiksi entsyymien vaikutuksesta (Vieno ym. 2007, Tambosi ym. 2010, Falås ym. 2012, Thiebault ym. 2017, Äystö ym. 2020).

Yhdisteiden hajoamisaste on yksi tapa arvioida jäteveden puhdistamon tehokkuutta. Tämä ei kuitenkaan ota huomioon yhdisteen pitoisuutta puhdistuksessa vedessä tai sen haitallisuutta. Tämän arvioimiseksi voidaan käyttää yhdisteen PNEC-arvoa, joka on suurin pitoisuus, jossa yhdisteellä ei vielä katsota olevan haittavaikutuksia ympäristössä. Vertaamalla yhdisteen pitoisuutta puhdistetussa vedessä sen PNEC-arvoon voidaan löytää yhdisteet, jotka ovat nykytietämyksen perusteella haitallisimpia ympäristölle. Tässä arvioinnissa on kuitenkin myös otettava huomioon yhdisteiden laimentuminen vastaanottavassa vesistössä. Lääkeaineiden vesistörisin arvioinnissa nousi esille neljä lääkeainetta (atsitromysiini, diklofenaaki, 17 α -etinyliestradioli, siprofloksasiini), joiden mitattu pitoisuus vesistönäytteissä ylitti yhdisteiden PNEC-arvot (Vieno ym. 2020).

Lääkeaineiden haittavaikutukset ympäristössä ovat moninaisia ja vaikeasti todennettavissa, sillä eliöstöt voivat altistua pienille pitoisuuksille lääkeaineita jopa koko elinikänsä ajan. Laboratorioko-

keissa kaloilla on havaittu solumuutoksia (Mehinto ym. 2010) tai muutoksia vesieliöiden käyttäytymisessä (Valenti ym. 2012). Lääkeaineita on myös havaittu luonnonkalojen kudoksista (Brooks ym. 2005). Antibiootit voivat tunnetusti aiheuttaa antibioottiresistenssiä bakteereihin ja hormonien (etinyliestradioli) on havaittu esimerkiksi romahduttaneen järven kalakannan (Kidd ym. 2007). Ehkä tunnetuin lääkeaineen (karbamatsepiini) aiheuttama katastrofi on korppikotkien kuolemat Pakistanissa ja Intiassa 1990-luvulla (Oaks ym. 2004, Fent ym. 2006). Lääkeaineiden haittavaikutuksista ympäristössä on siis todisteita mutta edelleen tietämys niiden vaikutuksesta eliöihin on vähäistä ja erityisesti useiden lääkeaineiden yhteisvaikutuksesta on hyvin vähän tietoa. Näistä syistä onkin tärkeää pyrkiä estämään lääkeaineiden pääsy vesistöihin tehostamalla niiden poistoa jäteveden puhdistuksessa.

Tässä tutkimuksessa arvioidaan membraanisuoatoksen ja hapetuksen tehokkuutta erityisesti niihin lääkeaineisiin, jotka eivät poistu nykyisillä puhdistamoilla tai joiden pitoisuudet ovat lähellä tai ylittävät PNEC-arvot puhdistetussa jätevedessä. Lääkeaineita voidaan poistaa vesistä myös adsorptiotekniikoilla, kuten aktiivihiihikäsittelyllä. Nämä on rajattu tämän tutkimuksen ulkopuolelle. Tutkimuksessa keskitytään vesijakeisiin ja lääkeaineiden poistumista lietteen mukana ei myöskään oteta tässä huomioon. Menetelmien toimivuutta tutkittiin lisäpuhdistamalla membraanibioreaktorilla jo hyvin tehokkaasti puhdistettua yhdyskuntajätevedettä. Lisäksi menetelmien toimivuutta konsentroituneempien vesien käsitteilyyn arviotiin käsittelemällä niillä membraanibioreaktorilla (MBR) puhdistettua ja nanosuodatuksella väkevöityä vettä sekä suoraan sairaalasta tulevaa jätevedettä. Tavoitteena oli arvioida eri menetelmien soveltuvuutta biologisessa puhdistuksessa heikosti poistuvien lääkeaineiden poistamiseen vedestä.

MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Puhdistuskokeet tehtiin sekä laboratoriossa (nanosuodatus- ja käänteisosmoosikokeet, hapetuskokeet ja sairaalajäteveden puhdistuskokeet) että jätevedenpuhdistamolla (MBR:n permeaatin nanosuodatus). Membraanibioreaktorilla (pilot-laitteisto) käsiteltiin samaa jätevedettä kuin mitä olemassa olevalla kunnallisella puhdistamolla (Arola ym. 2017). Membraanibioreaktoria operoitiin 10 L/(m²h) permeaattivuolla (0,2 μ m MFP2 membraani, Alfa Laval) sekä lieteiällä 33 d ja hydraulisella viipymääjällä 21 h. Membraanibioreaktorilla puhdistettu vesi edusti tutkimuksessa jo

hyvin pitkälle puhdistettua jätevedettä (liuennun hiilen määrä 7 mg/L ja lääkeaineiden määrä yhteensä 30 μ g/L, josta ibuprofeenin, parasetamolin ja kofeiinin osuus 7 %, furosemidi 12 μ g/L, hydroklooritiatsidi 8 μ g/L). Tämän puhdistusta lääkeaineista tutkittiin hapettamalla ja membraanisuoatuksella. Membraanisuoatuksissa tutkittiin nanosuodatus- ja käänteisosmoosikalvon erotustehokkuutta laboratoriossa sekä nanosuodatuskalvon toimivuutta puhdistamalla suoraan MBR:lla puhdistettuun vesivirtaan kytkettynä. Lisäksi hapetuksella käsiteltiin nanosuodatuksella väkevöityä MBR:n permeaattia, jossa lääkeaineet olivat väkevöityneenä (liuennun hiilen määrä 2100 mg/l, lääkeaineiden määrä yhteensä 1290 μ g/L, ibuprofeenin, parasetamolin ja kofeiinin osuus < 1 %, furosemidi 580 μ g/L, diklofenaaki 410 μ g/L). Kolmantena vesijakeena tutkittiin sairaalan jätevesiviemäristä otettua jätevedettä (kaksi 1 m³ näytettä). Ennen hapetusta ja käänteisosmoosilla tehtyjä puhdistuksia nämä vedet laskeutettiin ensin kiintoaineen erottamiseksi ja suodatettiin ultrasuoatusemembraanilla kiintoaineesta vapaaksi. Tämä vesi sisälsi liuennutta hiiltä noin 140 mg/L ja lääkeaineita yhteensä 1080 μ g/L. Ibuprofeenin, parasetamolin ja kofeiinin osuus kaikista lääkeaineista oli 95 prosenttia. Tässä tutkimuksessa käytetyt vesijakeet ja niihin johtaneet puhdistusprosessit on julkaistu Arolan ym. 2017 ja Ajo ym. 2018 toimesta.

Hapetuskokeet tehtiin koronapurkausmenetelmällä, jossa lyhyillä sähköpurkauspulssilla saadaan elektrodien välistä virtaavaan veteen siirrettyä otsonia sekä hydroksyyli-radikaaleja, jotka pilkkovat vedessä olevia orgaanisia yhdisteitä. Yhdisteitä hajottavat hapettimet tuotetaan siis paikan päällä suoraan jäteveeteen. Menetelmässä hapetusaika ja hapetusteho (W) määrittelevät käytetyn energian määrän, ja tulokset on esitetty hapetukseen käytetyn energiamäärän (kWh/m³) funktiona. Hapetukset tehtiin 50 litran reaktorissa panohapetuksina, jolloin nestettä kierrätettiin pumpun avulla elektrodien välissä. Veden kierto nopeus oli 15 L/min. Hapetuksissa reaktoriin syötettiin happea, jolloin happipitoisuus oli noin 90 prosenttia (Arola y. 2017, Ajo ym. 2018). Sairaalaveden hapetukset tehtiin ilmakehän happipitoisuudella.

Membraanisuoatuksissa tutkittiin nanosuodatus- ja käänteisosmoosimembraanien tehokkuutta lääkeaineiden erottamiseen membraanibioreaktorilla puhdistetusta yhdyskuntajätevedestä. Lisäksi tutkittiin ultrasuoatoksen toimivuutta sairaalasta tulevan jäteveden puhdistukseen ja esikäsitteilynä käänteisos-

moosille ja hapetukselle. Sairaalaveden ultrasuoatukset tehtiin UC030 ultrasuoatatuskalvolla (valmistaja Microdyn-Nadir, selluloosamembraanini, katkaisuluku 30 000 g/mol). Katkaisuluvulla tarkoitetaan sitä moolimassaa, jonka kokoinen yhdiste erottuu membraanilla 90-prosenttisesti. Nanosuodatuskalvoina käytettiin GE Water:n valmistamaa Desal-5 DK kalvoja ja DOW:n valmistamaa NF270 kalvoa. Kalvojen katkaisulukuarvot ovat 200–300 g/mol. Käänteisosmoosikalvoina tutkittiin DOW:n valmistamia meriveden suolanpoistoon soveltuvaa SW30-kalvoa ja murtovesien suolanpoistoon soveltuvaa BW30-kalvoa. Kaikki suodatukset tehtiin neutraalissa pH:ssa ilman pH:n säätöä. Kalvojen erotuskykyä mitattiin säätämällä kaikilla kalvoilla permeaattivuon arvoksi noin 30 L/(m²h).

Näytteiden sähköjohtokyky mitattiin Knick Konduktometer 703-mittarilla 25 °C lämpötilassa (SFS 3022) ja happamuutta Metrohm 744 pH-mittarilla. Orgaanisten liuennneiden yhdisteiden pitoisuutta mitattiin hiilipitoisuutena Shimadzu TOC-L kokonaishiiliianalyysatorilla kiintoainevapaista näytteistä. Näytteistä poistettiin ennen hiilianalyysiä kiintoaine joko sentrifugoinnilla (10 min, 3500 rpm) tai suodattamalla 0,45 μ m nailonsuodattimella. Liuennun typen kokonaismäärä mitattiin samalla laitteella kuin hiilen kokonaispitoisuus. Fosforin kokonaismäärän analysoinnissa käytettiin Spectroquant®-testipakkauksia fosforille ja näytteet analysoitiin Spectroquant Nova 60 -spektrofotometrillä (menetelmä 14729, kokonaisfosfori). Lääkeaineiden analyysia varten näytteet käsiteltiin ensin kiinteäfaasiuutolla ja analyysi suoritettiin nestekromatografiaan kytketyllä massaspektrometrillä (standardit EPA 1694 and EPA 539 muokattuna). Lääkeaineanalyysit tehtiin akkreditoidussa laboratoriossa (Eurofins Environment Testing Finland Oy). Analyysitulosten tarkastelussa on käytetty erotustehokkuutta, joka on laskettu yhtälöllä (1).

$$\begin{aligned} \text{Erotustehokkuus} &= 1 - (C_{\text{sisään}}/C_{\text{ulos}}) \\ C_{\text{sisään}} & \text{ yhdisteen pitoisuus ennen} \\ & \text{puhdistusprosessia} \\ C_{\text{ulos}} & \text{ yhdisteen pitoisuus} \\ & \text{puhdistusprosessin jälkeen} \end{aligned} \quad (1)$$

Lääkeaineita erotustehokkuutta tarkastellaan tässä tutkimuksessa sekä yhdisteryhmittäin että yksittäisinä yhdisteinä. Yhdisteryhmät olivat seuraavat:

beetasalpaajat (atenoli, bisprololi, propranololi, metoprololi, sotaloli), diureetit (furosemiidi, hydroklooritiatsidi), tulehdus- ja kipulääkkeet (ibuprofeeni, diklofenaakki, ketoprofeeni, naprokseeni), epilepsia- ja masennuslääkkeet (karbamatsepiini, sitalopraami), systeemiset bakteerilääkkeet (tetrasykliini, trimetopriimi, sulfametoksatsoli, ofloksasiini, siprofloksasiini, doksisykliini), hormonit (17 β -estradioli, estrioli, estroni, progesteroni, testosteroni).

TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Puhdistetun yhdyskuntajäteveden lääkeainejäämien tehostettu poisto

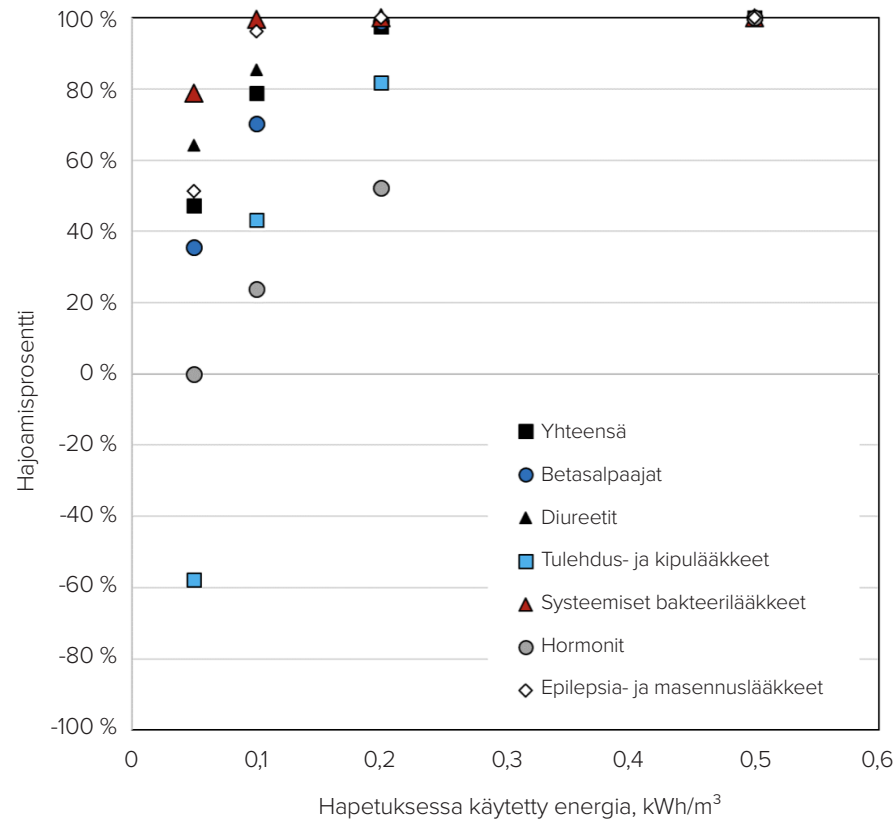
Nykyiset aktiivilietemenetelmään perustuvat jätevedenpuhdistusmenetelmät poistavat vain osan lääkeaineista jätevedestä. Puhdistuksen tehostamiseksi niiden perään voidaan kytkeä tertiäärinen puhdistusvaihe, jolla vedessä vielä jäljellä olevat epäpuhtaudet pyritään poistamaan. Hapetus osoittautui

erittäin tehokkaaksi tertiääripuhdistukseksi hajotamaan lääkeainemolekyylejä membraanibioreaktorilla (MBR) puhdistetusta yhdyskuntajätevedestä. Membraanibioreaktorissa biologinen puhdistus on yhdistetty membraanisuoatukseen. Hapetukseen tullessaan tämä vesi oli jo erittäin puhdasta ja sisälsi lääkeaineita, jotka kyettiin analysoimaan vain noin 30 $\mu\text{g/L}$ ja liuenneen hiilen määrä oli 7 mg/L . Kuten kuvasta 1 havaitaan hapetukseen käytetyn energian määrän kasvaessa yhdisteiden hajoaminen kasvaa mutta ei lineaarisesti vaan hidastuen hapetukseen edetessä. Hapetukseen käytetyn energian ollessa 0,5 kWh kaikki yhdisteet olivat pilkkoutuneet alle määritysrajan. Tutkimuksessa ei kuitenkaan mitattu hapetuksessa syntyviä lääkeaineiden hapetustuotteita ja näin ollen lääkeaineiden mineralisointumista ei voida vahvistaa. Hapetustuotteet kuitenkin altistuvat samoille hapettimille ja aiemmissa karbamatsepiinilla tehdyissä kokeissa hajoamistuotteiden havaittiin

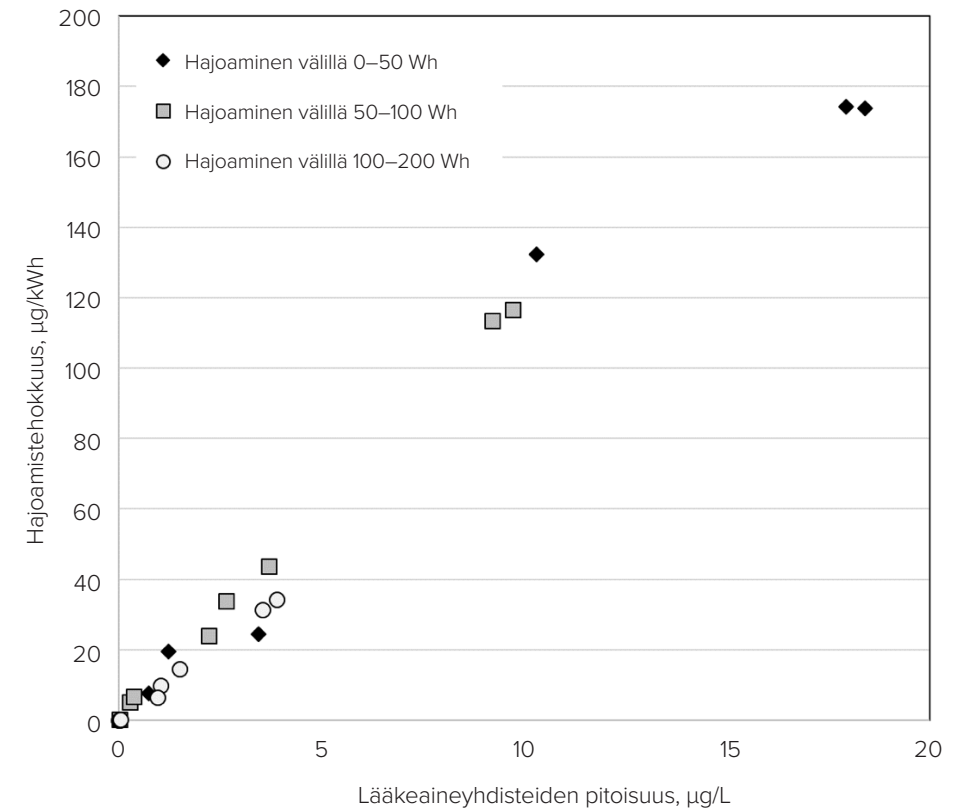
hajoavan samanaikaisesti lähtöaineiden kanssa (Ajo 2016). Tulosten perusteella voisi myös päätellä, että eri lääkeaineyhdisteet hajoaisivat merkittävästi eri nopeudella. Eri lääkeaineiden pitoisuudet olivat kuitenkin merkittävästi erilaiset, ja tällä on myös vaikutusta hajoamisnopeuteen. Tämän osoittamiseksi on kuvassa 2 esitetty lääkeaineryhmien yhdisteiden hajoamismäärät ($\mu\text{g/kWh}$) hapetuksen aikana, kun hapetusta tarkasteltiin jaksoittain (0-0,05 kWh, 0,05-0,1 kWh ja 0,1-0,2 kWh). Hajoaminen käytettyä energia-annosta kohden korreloi voimakkaasti yhdisteiden pitoisuuden kanssa ja tuloksen perusteella ei eri yhdisteiden hajoamisnopeudessa ole merkittäviä eroja, kun käsiteltävä vesi oli hapetukseen tullessaan jo hyvin puhdasta.

Kuvassa 3 on esitetty analysoitujen lääkeaineiden karbamatsepiinin ja diklofenaakin pitoisuudet kunnalliselle jäteveden puhdistamolle tulevassa vedessä sekä jäteveden puhdistamolta (conventional activa-

ted sludge, CAS, neljän näytteen keskiarvo) ja MBR-prosessista (neljän näytteen keskiarvo) lähtevässä vedessä. Lisäksi kuvassa 3 on esitetty yhdisteiden pitoisuudet nanosuoatuksen ja käänteisosmoosisuoatusten jälkeen. Kuten aikaisemmissakin tutkimuksissa on raportoitu diklofenaakin ja karbamatsepiinin poistuminen aktiivilieteprosessiin pohjautuvalla kunnallisella jätevedenpuhdistamolla on varsin vähäistä. Diklofenaakia poistui noin 15 prosenttia sekä CAS- että MBR-prosesseissa. Tämä on hyvin lähellä 12 suomalaisen puhdistamon diklofenaakin keskimääräistä poistotehoa (Vieno 2014). Karbamatsepiinin pitoisuus vedessä jopa kasvoi (erotustehokkuus -80 %) sekä aktiivilietelaitoksella että membraanibioreaktorissa. Tämä poikkeaa 12 suomalaisen puhdistamon keskimääräisestä erotustehokkuudesta (12 %). Eri tutkimuksissa on karbamatsepiinin poistotehokkuudelle saatu hyvin vaihtelevia arvoja. Esimerkiksi ruotsalaisten puhdistamojen karbamatse-



Kuva 1. Analysoitujen ja eri lääkeaineryhmien hajoaminen käytetyn hapetusenergian funktiona hapetettaessa MBR-prosessissa puhdistettua yhdyskuntajätevettä.



Kuva 2. Lääkeaineiden hajoaminen käytettyä energiaa kohden hapetuksen aikana.

piinin erotustehokkuudet vaihtelivat -60 prosentista 10 prosenttiin (Falås 2012). Lääkeaineiden keskimääräinen poistuma oli sekä CAS- että MBR-prosessissa noin 70 prosenttia. Tähän vaikutti positiivisesti CAS-prosessin osalta korkea lieteikä ja hydraulinen viipymäaika (Arola ym. 2017).

Biologisen prosessin jälkikäsittelynä (MBR-prosessi) tehdyissä membraanisuodatuksissa saatiin myös karbamatsepiini ja diklofenaakki tehokkaasti poistettua. Käänteisosmoosikalvoilla sekä karbamatsepiiniin että diklofenaakkin erottuminen oli lähes täydellistä ja nanosuoatuksessakin saavutettiin karbamatsepiinille noin 80 prosentin ja diklofenaakille yli 95 prosentin erottuminen (Kuva 4). Nanosuoatuksessa käytettyjen membraanien katkaisulukuarvot olivat 200–300 g/mol. Diklofenaakkin parempi erottuminen selittyy sen suuremmalla moolimassalla (diklofenaakki 296,2 g/mol, karbamatsepiini 236,3 g/mol) sekä alhaisemmalla pK_a-arvolla 4,2 verrattuna karbamatsepiinin pK_a-arvoon 13,9. Käytetyillä nanosuoatustsmem-

braaneilla on neutraalissa pH:ssa negatiivinen pinta-varausta ja tästä syystä myös sähköiset hylkimisvoimat membraanin ja varautuneen molekyylin välillä parantavat diklofenaakkin erottumista. Nanosuoatuksessa käytettyjen kalvojen huokokset ovat varsin samankokoisia kuin lääkeainemolekyylit. Näin erottumiseen vaikuttavat myös monet muut tekijät, kuten yhdisteiden hydrofobisuus ja varausta. Tästä syystä moolimassaltaan lähes yhtä suurien yhdisteiden erottumisessa on suuria eroja nanosuoatuksessa. Nanosuoatuksessa alhaisen pK_a-arvon omaavat yhdisteet kuten ibuprofeeni (206,3 g/mol, pK_a 4,9) ja naprokseeni (230,3 g/mol, pK_a 4,2) erottuivat selvästi paremmin negatiivisesti varautuneella membraanilla kuin hieman suuremman moolimassan omaavat metoprololi ((267,4 g/mol) ja sotaloli (272,4 g/mol), joiden pK_a-arvot ovat 9,7 ja 8,4 (Kuva 4). Käänteisosmoosilla kaikki analysoidut yhdisteet erottuivat lähes sataprosenttisesti. Nanosuoatuksen etu on kuitenkin merkittävästi suurempi suodatuskapasiteetti, noin viisin-

kertainen, käänteisosmoosiin verrattuna, tai mikäli suodatus tehdään samalla kapasiteetilla, pienempi paineen tarve. Tämän takia nanosuoatust on usein edullisempi suodatustmenetelmä käänteisosmoosiin verrattuna, mikäli sen erotustehokkuus on riittävä.

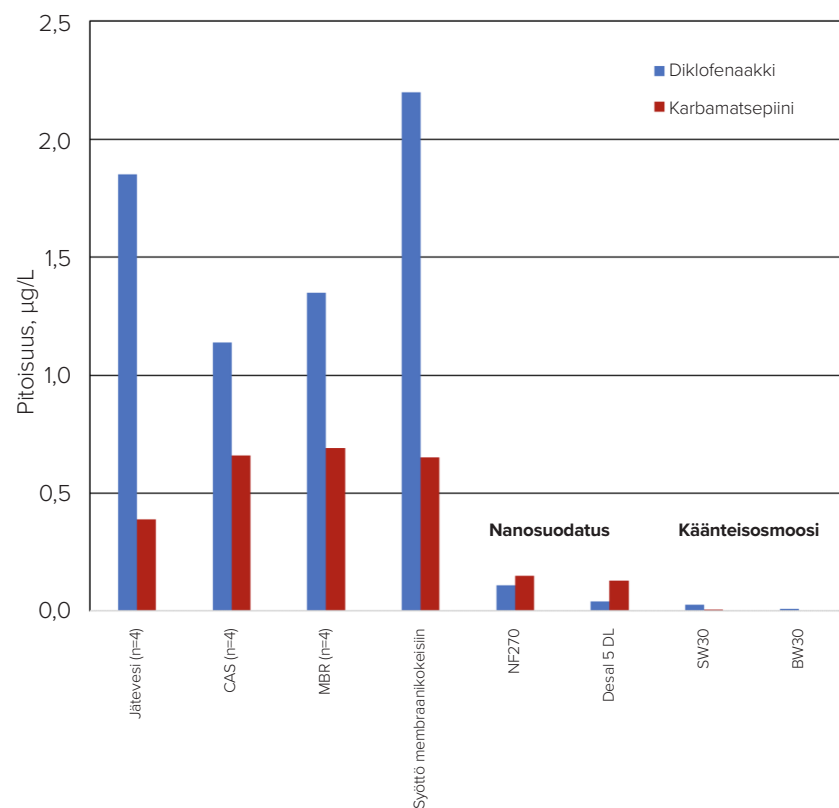
Lääkeaineiden poisto membraanikonentraatista hapetuksella

Hapetuksen tehokkuutta arvioitiin myös hapettamalla nanosuoatustsella konsentroitua MBR-puhdistuksen läpi käynnystä jättevettä. Tässä vedessä lääkeaineiden kokonaismäärä oli yli 40-kertainen MBR:n permeaattiin verrattuna ja liuenneen orgaanisen hiilen pitoisuus lähes 300-kertainen. Konsentraatin hapetuksessa 0,5 kWh/m³ energia-annoksella lääkeaineista pilkkoutui 20 % ja 3,5 kWh/m³ annoksella 80 %. Konsentraatin hapetuksessa lääkeaineyhdisteryhmien väliset erot hapettumisessa myös korostuivat. Kuten kuvasta 5 havaitaan, beetasalpaajat hajosivat hapetuksessa selvästi hitaammin kuin diureetit

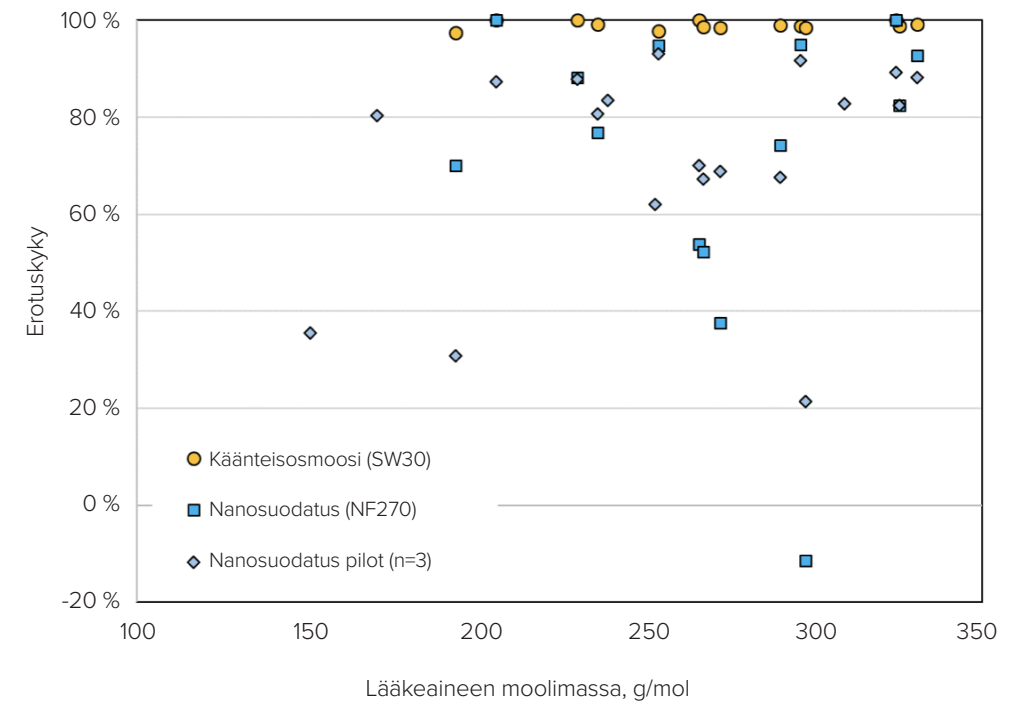
ja tulehduskipulääkkeet. Energia-annoksilla 0,3 ja 0,7 kWh/m³ tulehdus- ja kipulääkkeiden pitoisuudet pysyivät lähes alkuperäisinä. Tämä voi johtua näiden yhdisteiden metaboliittien hajoamisesta hapetuksen alussa. Vastaavasti hapettaessa MBR:n permeaattia (Kuva 1) analysoitujen tulehdus- ja kipulääkkeiden pitoisuus vedessä jopa kasvoi pienimmällä hapetuksen käytetyllä energia-annoksella, kunnes pieni hapetuksen edetessä. Konsentraatin hapetuksessa ei saavutettu täydellistä lääkeaineiden poistoa, vaikka suurin käytetty energia-annos oli 10 kWh/m³. Eriyisesti beetasalpaajien hapettuminen jäi keskinkertaiseksi (Kuva 5).

Sairaalajätevesien puhdistus

Lääkeaineiden pitoisuuksien voisi olettaa olevan sairaalan jätevesissä selvästi suuremmat kuin yhdyskuntien jätevesissä. Näin ollen lääkeaineiden poistaminen näistä vesistä voisi olla vaihtoehto pienentää puhdistamoille tulevaa lääkeainekuormaa ja tätä



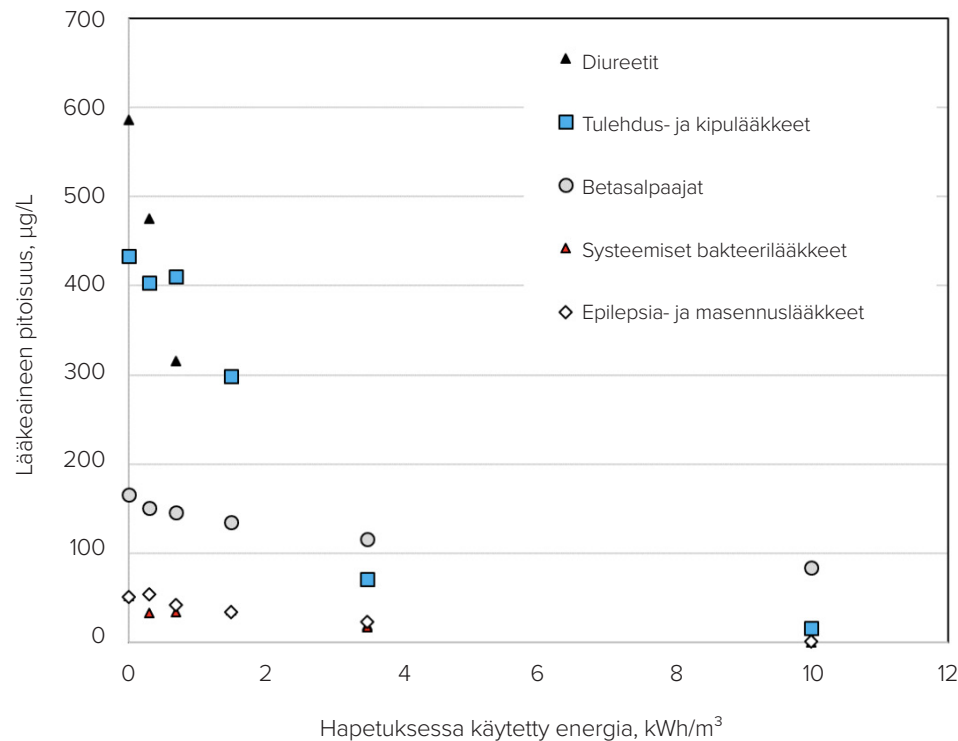
Kuva 3. Karbamatsepiinin ja diklofenaakkin pitoisuudet vedessä eri yhdyskuntajätevedelle tehtyjen käsittelyjen jälkeen (CAS= aktiivilieteprosessi, MBR=membraanibioreaktori).



Kuva 4. Lääkeaineen moolimassan vaikutus niiden erottumiseen nanosuoatustsessa ja käänteisosmoosisuoatustsessa suodatettaessa MBR:lla puhdistettua jättevettä (Nanosuoatust pilot on jätevedenpuhdistamolla spiraalimoduulilla tehdyn usean viikon suodatusts (kolme näytettä) erotustehokkuus, NF270 membraani).

kautta lääkeainepäästöjä. Sairaalasta tulevan jäteveden osuus kaikista puhdistamolle tulevasta jätevedestä on usein melko pieni, mutta jos tällaisella erilliskäsittelyllä voidaan poistaa niitä yhdisteitä, jotka eivät puhdistamoilla poistu, niin tällä on merkitystä lääkeainepäästöjen kannalta. Tutkimuksessa sairaalan poistoviemäristä otettiin kaksi noin 1 m³ kokoista näytettä, jotka käsiteltiin membraanisudatuksella ja hapetuksella. Analysoitujen lääkeaineyhdisteiden määrät (kofeiini mukaan laskettuna) olivat 1 150 ja 1 230 µg/L. Kunnalliselle puhdistamolle tulevassa vedessä yhdisteiden kokonaismäärät olivat 200 µg/L. Sairaalavesi sisältää lääkeaineyhdisteitä siis kuusinkertaisen määrän. Sekä yhdyskuntajätevedessä että sairaalasta tulevassa jätevedessä kofeiinin, ibuprofeenin ja parasetamolien osuus kaikista analysoiduista lääkeaineista ylitti 90 prosenttia. Nämä yhdisteet poistuvat kuitenkin lähes täydellisesti nykyisillä puhdistamoilla. Mikäli näiden yhdisteiden osuus poistetaan tarkastelusta, muiden lääkeaineiden kokonaispitoisuus oli samalla tasolla sekä sairaalasta tulevasta

jätevedessä (70 µg/L, kaksi näytettä) ja kunnalliselle puhdistamolle tulevassa jätevedessä (60 µg/L, 4 näytettä). **Taulukossa 1** on esitetty kunnallisen puhdistamon (CAS) ja membraanibioreaktorin (MBR) poistotehokkuudet tässä tutkimuksessa niille yhdisteille, joiden tiedetään poistuvan heikosti (alle 50 %) aktiivilieteprosessissa. Lisäksi **taulukossa 1** on esitetty samoille yhdisteille poistumat käsiteltäessä sairaalan jätevettä suoralla membraanisudatuksella ja hapetuksella. Suoralla membraanisudatuksella jätevesi suodatettiin ensin kiintoaineen laskeutuksen jälkeen ultrasudatuksella ja tämän jälkeen kiintoainevapaa vesi suodatettiin käänteisosmoosilla. Tällä yhdistelmällä jätevedestä saatiin poistettua aktiivilieteprosessissa heikosti poistuvista lääkeaineista 92–95 prosenttia. Samalla vedestä poistui liuennut orgaaninen aines sekä ravinteet, ja saavutettu permeaatti oli laadultaan hieman parempaa kuin aktiivilietelaitoksella saavutettava vesi. Permeaatin liuenneen hiilen määräksi mitattiin vain 2 mg/L. Membraanisudatuksen etuna on myös viruksista ja bakteereista vapaa vesi.



Kuva 5. Lääkeainepitoisuudet hapetuksessa käytetyn energian funktiona nanosudatuksen konsentraatissa.

Taulukko 1. Aktiivilieteprosessissa tunnetusti heikosti poistuvien yhdisteiden poistumat (%) tutkitulla kunnallisella puhdistamolla, MBR-prosessilla ja sairaalan jäteveden membraanisudatuksessa ja hapetuskäsittelyssä (hapetuksen osalta erotustehokkuudet on esitetty > xx% silloin kun analysoitu pitoisuus on alittanut määrittysrajan).

	Yhdyskuntajätevesi		CAS		MBR		Sairaalan jätevesi		UF		UF + RO		UF+PCD 0,1 kWh/m ³		UF+PCD 0,5 kWh/m ³		UF+PCD 1 kWh/m ³		
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	
Bisoprololi	1,2	1,2	4 %	0,7	40 %	0,8	0,7	12 %	0,06	93 %	0,6	31 %	<0,10	>88%	<0,10	>88%			
Diklofenaakki	1,6	1,3	16 %	1,4	14 %	0,6	0,7	-13 %	0,04	93 %	0,4	38 %	<0,05	>92%	<0,05	>92%			
Furosemiidi	16,0	9,5	40 %	11,7	27 %	11,0	7,3	34 %	0,61	95 %	4,2	62 %	<0,50	>95%	<0,50	>95%			
Hydroklooritiatsidi	9,0	11,5	-28 %	7,7	15 %	4,2	4,2	0 %	0,25	94 %	3,8	10 %	2,2	48 %	0,6	86 %			
Karbamatsepiini	0,4	0,7	-86 %	0,7	-78 %	0,4	0,4	6 %	0,02	95 %	0,3	20 %	<0,05	>86%	<0,05	>86%			
Metoprololi	1,9	1,5	21 %	1,5	21 %	0,4	0,4	0 %	0,03	92 %	0,4	0 %	0,1	74 %	<0,05	>86%			
Sitalopraami	0,3	0,2	30 %	0,3	25 %	0,2	0,2	22 %	0,01	95 %	<0,10	>91%	<0,10	>56%	<0,10	>56%			
Trimetopriimi	0,6	0,2	58 %	0,7	-12 %	1,2	1,2	0 %	0,09	92 %	0,1	21 %	0,01	99 %	<0,01	>99%			

Haasteena jäteveden membraanisudatuksessa on kalvojen likaantuminen ja tästä aiheutuva suodatuskapasiteetin lasku. Tämä oli merkittävä erityisesti ultrasudatuksessa, jossa vuo laski 3,5 bar paineessa 80 L/(m²h) noin 14 L/(m²h), kun syöttöliuoksesta oli 90 prosenttia saatu suodatettua permeaattiksi. Vaikka permeaattivuo laski erittäin merkittävästi suodatuksen aikana kalvojen likaantumisen arvioimiseksi mitatut puhtaan veden läpäisevyydet ennen jätevesisuodatuksia ja jätevesisuodatusten jälkeen eivät muuttuneet. Kokeet tehtiin suodattimella, jolla virtausnopeus kalvon pinnalla oli alle 1 m/s. Tämä ei kokeissa riittänyt pitämään membraanin pintaa puhtaana, mistä johtui vuon merkittävä aleneminen suodatuksen aikana. Tämä ongelma voidaan välttää käyttämällä laskeutetun jäteveden membraanisudatuksen korkean leikkausvoiman moduuliratkaisuja.

Ultrasudatuksen permeaatilla tehdyssä käänteisosmoosisuodatuksessa vuo laski 48:sta noin 33 L/(m²h) 27 bar suodatuspaineella. Kyseisessä suodatuksessa 85 prosenttia syöttöliuoksesta suodatettiin permeaattiksi. Näin ollen vuon lasku johtui osittain liuoksen sisältämien yhdisteiden konsentraation kasvusta suodatuksen aikana, mikä aiheuttaa osmoottisen paine-eron kasvua ja alentaa siis tehollista painetta ja suodatuskapasiteettia. Tätä johtopäätöstä vahvistaa membraanin puhtaan veden läpäisevyyksiin perustuva arvio membraanin likaantumisesta, joka oli noin 17 prosenttia. Tämä on noin puolet siitä, mitä kalvon vuo aleni suodatuksen aikana. Kalvo siis likaantui hieman jäteveden suodatuksen aikana

toisin kuin selluloosasta valmistettu ultrasuodatuskalvo, jolla ei likaantumista havaittu.

Sairaalajäteveden hapetus oli myös tehokas menetelmä yhdisteiden hajottamiseen. Energia-annoksen ollessa 1 kWh/m³ lähes kaikkien yhdisteiden pitoisuudet jäivät alle määrittysrajan.

POHDINTA

Lääkeaineet erittyvät elimistöä erilaisina metaboliitteina, joita voi lääkeainetta kohden olla useita. Tässä tutkimuksessa seurattiin vain alkuperäisten yhdisteiden poistumista. Muutamien yhdisteiden pitoisuuksien nousu biologisessa puhdistusprosessissa tai hapetuksessa on selkeä viite metaboliittien olemassaolosta. Alkuperäisessä muodossaan erittyvän lääkeaineen osuus voi olla alle 10 prosenttia käytetystä lääkkeestä (Sikanen ym. 2020). Tutkimuksessa ei siis seurattu näiden metaboliatuotteiden ja niiden hajoamistuotteiden poistumista. Käytettyjen menetelmien, erityisesti käänteisosmoosin ja hapetuksen, voidaan kuitenkin olettaa poistavan myös näitä yhdisteitä, sillä menetelmien tehokkuus erityisesti hyvin pitkälle puhdistetulla jätevedellä oli melko riippumatonta lääkeainemolekyylisestä. Metaboliitit ovat usein vesiliukoisempia kuin alkuperäiset lääkeaineet ja tästä syystä niiden poistuminen adsorptiotekniikoilla (esim. aktiivihiilellä) voi olla vähäisempää kuin alkuperäisten lääkeaineiden.

Yhtenä haasteena eri menetelmiä verrattaessa on lääkeaineiden analyysitarkkuus ja sen riippuvuus näyttematriisista. Esimerkiksi **Taulukossa 1** hape-

tuksen jälkeisissä näytteistä määritysrajat olivat selvästi korkeammat kuin membraanisuo datuksen jälke en otetuista näytteistä.

Tutkimuksessa keskityttiin vain yhteen kunnaliseen puhdistamoon ja sen yhteydessä tutkitulla membraanibioreaktorilla puhdistettuun veteen ja kahteen eri ajankohtana sairaalan poistoviemäristä kerättyyn vesinäytteeseen. Onkin oletettavaa, että varsinkin sairaalasta tulevan jäteveden laatu vaihtelee ajankohdan mukaan, ja tätä ei tässä tutkimuksessa kyetty täysin huomioimaan. Toisaalta menetelmien tehokkuus todennettiin useaan kertaan erilaisilla vesillä, ja näin ollen päähuomiot ovat yleistettävissä myös muun tyyppisille sairaalajätevesille tai kunnallisessa jätevedenpuhdistamossa puhdistetuille vesille. Hankkeen tulokset biologisen puhdistusprosessin osalta ovat varsin yhteneviä aikaisemmin julkaistuihin tuloksiin nähden. Heikosti biologisissa prosesseissa poistuvat yhdisteet ovat siis varsin hyvin tiedossa. Näiden poistaminen tutkituilla menetelmillä onnistui hyvin sekä biologisen prosessin jälkeen toteutettuna että suoraan sairaalajätevedelle ilman biologista jäteveden puhdistusta. Kaksivaiheinen membraanisuo datus osoittautui tässä mahdolliseksi tekniikkaksi jäteveden puhdistamiseen jopa parempilaatuiseksi kuin aktiivilieteprosessilla saavutetaan. Jäteveden suora puhdistus hyödyntämällä membraanitekniikkaa on siis lupaava menetelmä ihmisperäisen jäteveden käsittelyyn, vaikkakin lisätutkimusta tarvitaan kalvojen likaantumisen hallitsemiseksi ja prosessin optimoimiseksi.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Yhdyskuntajätevedet puhdistetaan lähes poikkeuksesta kemiallisella saostuksella tehostetulla biologisella puhdistusprosessilla, jossa orgaanisten yhdisteiden hajottaminen perustuu aktiivilietemenetelmään. Tässä tutkimuksessa keskityttiin selvittämään membraanisuo datuksen ja hapetuksen toimivuutta ja tehokkuutta tehostamaan yhdyskuntajätevesien puhdistusta. Tulokset osoittivat sekä täyden mittakaavan kunnallisen aktiivilieteprosessiin perustuvan puhdistamon että membraanibioreaktorilla tapahtuvan puhdistuksen poistavan noin 70 prosenttia kaikista niistä lääkeaineista, jotka ylittivät määritysrajan analyyseissä. Puhdistettu jätevesi sisälsi lääkeaineita alle 30 µg/L. Nämä saatiin hajotettua koronapurkausmenetelmään perustuvalla hapetuksella alle määritysrajojen energia-annoksella 0,5 kWh/m³, kun hapatettava jätevesi oli jo pitkälle puhdistettua membraanibioreaktorin permeaattia. Tällöin analysoiduista

lääkeaineista lähes 80 prosenttia poistui jo 0,1 kWh/m³ energia-annoksella. MBR:n permeaattia hapetettaessa ei havaittu merkittäviä eroja eri lääkeaineryhmien hapettumisnopeudessa, vaan nopeus riippuu selvästi niiden pitoisuudesta. Sen sijaan hapetettaessa vastaavaa jätevettä, jota oli ensin väkevöity membraanisuo dattamalla, havaittiin eroja eri yhdisteiden hapettumisessa. Erityisesti beetasalpaajat hapettuivat selvästi heikommin kuin muut yhdisteryhmät. Tässä nanosuo datuksen konsentraatissa lääkeaineiden kokonaismäärä oli yli 40-kertainen ja liunneen hiilen määrä (2 139 mg/L) lähes 300-kertainen MBR:n permeaatin verrattuna. Hapetuksessa saavutettiin 80 prosentin poistuma mitatuille lääkeaineille 3,5 kWh/m³ energia-annoksella, kun vastaavaan päästiin MBR:n permeaatin hapetuksessa 0,1 kWh/m³ energia-annoksella. Hapetus on siis energiatehokas vaihtoehto lääkeaineiden poistamiseen erityisesti jo pitkälle puhdistetuista yhdyskuntien jätevesistä. Hapetuksella ei ollut merkittävää vaikutusta liunneen hiilen määrään tai ravinteisiin. Näiden poistamiseen biologisen puhdistuksen läpikäyneestä jätevedestä soveltuu membraanisuo datus. Membraanisuo datuksella, kuten nanosuo datuksella tai käänteisosmoosilla, saadaan samalla myös poistettua lääkeaineet vedestä. Tulosten perusteella nanosuo datuksella saadaan noin 75 prosenttia lääkeaineista poistettua membraanibioreaktorilla puhdistetusta jätevedestä. Poikkeavana yhdisteenä on hydroklooritiatsidi, jota käytetyt nanosuo datuskalvot eivät erottaneet. Käänteisosmoosilla saavutettiin lähes 100 prosentin erotuskyky kaikille analysoiduille yhdisteille. Tulosten perusteella kaksivaiheisella membraanisuo datuksella voidaan puhdistaa jopa ainoastaan laskeutuksella esikäsiteltyä sairaalajätevettä niin, että saavutetun veden laatu ylittää aktiivilieteprosessilla saavutetun veden laadun.

Tulokset osoittavat tutkittujen tekniikoiden soveltuvan lääkeaineiden poistamiseen niin biologisen puhdistuksen läpi käyneestä vedestä kuin vain laskeutuksella käsitellystä sairaalan jätevedestä. Hapetus oli erittäin tehokasta erityisesti, kun vesi oli jo pitkälle puhdistettua, mutta myös sairaalajäteveden käsittelyssä hapetuksella saatiin lähes kaikki yhdisteet pilkottua alle määritysrajan. Hapetus ei kuitenkaan poistanut vedestä ravinteita tai vaikuttanut veden kemialliseen hapenkulutukseen. Kokonaisvaltainen veden puhdistus saadaan aikaiseksi membraanisuo datuksella, jolloin vedestä poistuvat niin bakteerit, virukset, ravinteet ja liunneet orgaaniset yhdisteet sekä torjunta- ja lääkeaineet.

SUMMARY

Technologies enabling removal of pharmaceuticals from municipal wastewaters

→ Mika Mänttari*

Prof., D.Sc. (Tech.), LUT University, Lappeenranta, Finland; mika.manttari@lut.fi

→ Kimmo Arola

D.Sc. (Tech.), Finnish Patent and Registration Office, Helsinki, Finland

→ Timo Vornamo

M.Sc. (Tech.), Outotec Ltd, Lappeenranta, Finland

→ Petri Ajo

D.Sc. (Tech.), Flowrox Ltd, Lappeenranta, Finland

→ Mari Kallioinen

Prof., D.Sc. (Tech.), LUT University, Lahti, Finland

*Correspondence

The aim of the study was to evaluate the feasibility of membrane filtration and oxidation on the removal of pharmaceutical compounds from three water streams which contained different amounts of pharmaceuticals and other impurities. A membrane bio-reactor (MBR) was used to purify municipal wastewater and the permeate from the MBR was further purified in this study with membrane filtration (nanofiltration and reverse osmosis) and oxidation. Oxidation of concentrate from nanofiltration was also studied. In addition, wastewater was collected from hospital and after sedimentation it was further purified with membrane filtration and oxidation. Pulsed corona discharge method was used for oxidation. It degraded very efficiently all pharmaceutical compounds from the MBR permeate and also effectively pharmaceuticals from the hospital wastewater. Energy needed for 80 % degradation of pharmaceutical

compounds was only 0.1 kWh/m³ when very pure permeate from MBR was treated. Oxidation did not significantly affect the amount of dissolved carbon or nutrients. Reverse osmosis retained almost 100 % of all the measured compounds and in nanofiltration the removal efficiency was 75 %. Two stage membrane filtration (ultrafiltration followed by reverse osmosis) purified hospital wastewater to higher level than was achieved in biological wastewater treatment. Dissolved organic carbon, nutrients, bacteria and viruses are also removed by reverse osmosis. The results showed that both oxidation and membrane filtration are potential technologies to remove or degrade pharmaceuticals after biological wastewater treatment or even before it.

Keywords: Wastewater, purification, pharmaceuticals, oxidation, membrane filtration, membrane filtration

SIDONNAISUUDET

Petri Ajo työskentelee nykyään Flowrox Oy:llä, joka kaupallistaa tutkimuksessa käytettyä koronapurkausmenetelmää. Mika Mänttari, Kimmo Arola, Timo Vornamo, Mari Kallioinen: Ei sidonnaisuuksia.

KIITOKSET

Kiitokset Parikkalan kunnalle ja Etelä-Karjalan liitolle jätevedenpuhdistamolla tehtyjen kokeiden mahdollistamisesta. Kiitokset myös tutkimuksen rahoituksesta Euroopan aluekehitysrahastolle, Business Finlandille (EPIC-projekti), LUT tutkimusallustalle (SAWE) ja Suomen Akatemialle (SUDDEN-projekti, rahoituspää-tös 320218).

KIRJALLISUUS

Ajo P, Preis S, Vornamo T ym.: Hospital wastewater treatment with pilot-scale pulsed corona discharge for removal of pharmaceutical residues. *J Env Chem Eng* 6: 1569-1577, 2018

Ajo P, Krzomyk E, Preis S ym.: Pulsed corona discharge oxidation of aqueous carbamazepine micropollutant. *Env Tech* 37: 2072-2081, 2016

Arola K, Hatakka H, Mänttari M ym.: Novel process concept alternatives for improved removal of micropollutants in wastewater treatment. *Sep Pur Technol* 186: 333-341, 2017

Arola K, Kallioinen M, Reinikainen, S-P ym.: Advanced treatment of membrane concentrate with pulsed corona discharge. *Sep Pur Technol* 198: 121-127, 2018

Brooks BW, Chambliss CK, Stanley JK ym.: Determination of select antidepressants in fish from an effluent-dominated stream. *Environ Tox Chem* 24: 464-469, 2005

Falås P, Andersen H R, Ledin A ym.: Occurrence and reduction of pharmaceuticals in the water phase at Swedish wastewater treatment plants. *Water Sci Technol* 66: 783-791, 2012

Fent K, Weston A A, Caminada D: Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76: 122-159, 2006

Kidd KA, Blanchfield PJ, Mills KH ym.: Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proc Natl Acad Sci USA* 104: 8897-8901, 2007

Mehinto AC, Hill EM, Tyler CR: Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Sci Technol* 44: 2176-2182, 2010

Michael I, Vasquez MI, Hapeshi E ym.: Metabolites and transformation products of pharmaceuticals in the aquatic environment as contaminants of emerging concern. Kirjassa: Transformation products of emerging contaminants in the environment: Analysis,

processes, occurrence, effects and risks. s. 425-469. Toim. Lambropoulou DA, Nollet LML, John Wiley and sons Ltd, Hoboken, New Jersey 2014

Oaks JL, Gilbert M, Virani MZ ym.: Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427: 630-633, 2004

Sikanen T, Karlsson S, Äystö L ym.: Systemaattinen lähestymistapa lääkaineiden metabolian huomioimiseksi ympäristötutkimuksissa. *Vesitalous* 1: 25-28, 2020

Tambosi JL, Yamanaka LY, José HJ ym.: Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Química Nova* 33: 411-422, 2010

Thielbault T, Boussafir M, le Milbeau C: Occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals in an urban wastewater treatment plant: mass balance, fate and consumption assessment. *J Environ Chem Eng* 5: 2894-2902, 2017

Valenti TvW, Gould GG, Berninger JP ym.: Human therapeutic plasma levels of the selective serotonin reuptake inhibitor (SSRI) sertraline decrease serotonin reuptake transporter binding and shelter-seeking behavior in adult male fathead minnows. *Environ Sci Technol* 46: 2427-2435, 2012

Vieno N: Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamolla -hankkeen loppuraportti, Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 34, Helsinki 2014

Vieno N, Äystö L, Mehtonen J ym.: Lääkejäämien vesistörisän arviointi Suomessa. *Vesitalous* 1: 9-12, 2020

Vieno N, Tuhkanen T, Kronbegr L: Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Research* 41: 1001-1012, 2007

Äystö L, Vieno N, Fjäder P ym.: Lääkaineiden kuorma jätevedenpuhdistamoille ja niiden primääripäästölähteet. *Vesitalous* 1: 5-8, 2020