



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

ESTROGEENIEN VAIKUTUKSET YMPÄRISTÖÖN JA POISTAMINEN JÄTEVEDESTÄ

Aino Rautio

YMPÄRISTÖTEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

Kandidaatintyö

Helmikuu 2020

TIIVISTELMÄ

Estrogeenien vaikutukset ympäristöön ja poistaminen jätevedestä

Aino Rautio

Oulun yliopisto, Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2020, 37 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: Tiina Rytönen FM ja Minna Tiainen Dosentti

Orgaanisten mikrosaasteiden esiintyminen ympäristössä on noussut nopeasti maailmanlaajuisesti keskustelunaiheeksi. Saasteiden päästölähteistä, poistokeinoista ja pitoisuuksista ympäristössä on pyritty keräämään mahdollisimman paljon tietoa niiden kokonaisvaltaisten vaikutusten ymmärtämiseksi. Paljon tutkittavaa on vielä jäljellä, mutta vaikutusten vähentämiseksi keksittyjen ratkaisujen osalta on edistytty jo monia askelia eteenpäin.

Työn tarkoituksena on esitellä orgaanisiin mikrosaasteisiin kuuluvien estrogeenien ympäristövaikutuksia ja poistokeinoja jätevedestä. Ympäristövaikutusten ymmärtämiseksi käsitellään ensin mitä estrogeenit käytännössä ovat ja mitä kautta ne päätyvät ympäristöön. Jotta estrogeenien poistoprosessi jätevedestä voidaan ymmärtää, tulee tiedostaa ensin esimerkiksi niiden fysikaaliskemialliset ominaisuudet. Tämän hetkiset jätevedenkäsittelyprosessit eivät ole ideaaleja estrogeenien ja yleisesti orgaanisten mikrosaasteiden puhdistamisen kannalta, joten työn lopuksi verrataan Suomessa yleisesti käytettyä aktiivilieteprosessia membraanibioreaktoriprosessiin (MBR). Vertailussa keskitytään pääasiassa teknologisiin eroihin ja siihen, miten ne vaikuttavat estrogeenien poistumaan jätevedestä.

Työn lopuksi pohditaan vielä miten tavallinen ihminen voi omalla toiminnallaan vaikuttaa ympäristöön päätyvään estrogeenimäärään sekä millaisia mikrotason parannuksia tarvittaisiin, jotta tulevaisuudessa estrogeenien kuormitus luonnossa vähenisi.

Avainsanat: estrogeeni, ympäristövaikutukset, jätevedenkäsittely

ABSTRACT

Environmental impacts of estrogens and their removal from wastewater

Aino Rautio

University of Oulu, Programme of Environmental Engineering

Bachelor's thesis 2020, 37 pp.

Supervisors at the university: Tiina Rytönen MSc and Minna Tiainen Docent

The occurrence of organic micropollutants in the environment has quickly become a worldwide topic of debate. Efforts have been made to collect as much information as possible about the sources of pollution and wastewater treatment technologies in order to understand overall environmental impacts of estrogens. Much remains to be done, but many steps have already been taken with the invented solutions to reduce the impact of estrogens.

The purpose of this work is to present the environmental effects of estrogens, which are part of organic micropollutants and ways of removing them from wastewater. To understand the environmental effects, we must first discuss what estrogens practically are and how they end up in the environment. In order to understand the process of estrogen removal from wastewater, one must first know, for example, their physicochemical properties. Current wastewater treatment processes are not ideal for the purification of estrogens and generally organic micropollutants, so at the end of the work we compare the activated sludge process commonly used in Finland with the membrane bioreactor process (MBR). The comparison focuses mainly on technological differences and how those differences effect estrogen removal from wastewater.

At the end of the thesis, we will consider how ordinary people can influence the amount of estrogen released into the environment and what kind of micro-level improvements are needed to reduce the amount of estrogens in nature in the future.

Keywords: estrogen, environmental impact, wastewater treatment

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	4
ABSTRACT.....	5
LYHENTEET.....	2
1 JOHDANTO	6
2 ESTROGEENIT	8
2.1 Luonnolliset ja synteettiset estrogeenit	8
2.2 Päästölähteet ja kulkeutumisreitit.....	9
3 YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET.....	12
3.1 Hormonihäiritsijät	12
3.2 Estrogeenien vaikutukset ympäristöön.....	13
4 ESTROGEENIEN POISTAMINEN JÄTEVESISTÄ.....	15
4.1 Estrogeenien fysikaaliskemialliset ominaisuudet	15
4.2 Estrogeenien hajoaminen ja puoliintumisaika	16
4.3 Estrogeenien muuttuminen toisiksi estrogeeneiksi	17
4.4 Jäteveden puhdistaminen aktiivilieteprosessilla	19
4.5 Membraanibioreaktori (MBR).....	21
5 YHTEENVETO	24
LÄHDELUETTELO	26

LYHENTEET

E1	estroni
E2	17 α -estradioli ja 17 β -estradioli
E3	estrioli
EE2	17 α -etinyliestradioli
k_{ow}	n-oktanoli-vesi-jakautumiskerroin
k_{biol}	biologinen hajoamisvakio
MBR	membraanibioreaktori

1 JOHDANTO

Orgaanisten mikrosaaiteiden esiintyminen ympäristössä on noussut isoksi huolenaiheeksi ympäri maailmaa viime vuosikymmenten aikana. Orgaanisiksi mikrosaaiteiksi luokitellaan muun muassa lääkeaineet, hygieniatuotteet, teollisuuskemikaalit, torjunta-aineet ja PAH-yhdisteet (Grandcément ym. 2017). Ne aiheuttavat muun muassa estrogeenisia ja mutageenisia vaikutuksia, vaurioittavat perimää ja häiritsevät luonnollista hormonitoimintaa (Wijekoonaa ym. 2013). Tässä työssä keskitymme orgaanisista mikrosaaiteista juuri estrogeeneihin.

Suomen jätevedenpuhdistuslaitokset on suunniteltu pääasiassa puhdistamaan kiintoaineita ja ravinteita, mutta estrogeenien puhdistus on jäänyt toissijaiseksi (Välitalo 2016a). Taulukossa 1 on esitetty kahdeksan Suomen jätevedenkäsittelylaitoksen estrogeenipitoisuudet sekä niiden määrittämissä rajat. <LOQ -merkintä ilmaisee, että tulos on alle määrittämissä rajan. E1, E2, E3, ja EE2 ovat eri estrogeenimuotoja. Tilanteissa, jossa pitoisuuden huomataan olevan alle määrittämissä rajan, voitaisiin ajatella, että määrittämissä ainetta ei ole näytteessä tai sen haittavaikutukset ovat olemattomat pitoisuuden ollessa niin pieni. Vaikka estrogeenit esiintyvät hyvin pieninä pitoisuuksina jätevedessä, ovat nämä vähäisetkin määrät haitallisia ympäristölle ja ihmisille. Taulukosta voi huomata, että estrogeenien pitoisuudet ovat usein niin pieniä, että niiden määrittäminen on hyvin vaikeaa nykyisilläkin analyysimenetelmillä. (Välitalo 2016a) Estrogeenien pienet pitoisuudet jätevesissä ovat osoittautuneet suureksi haasteeksi niiden tehokkaan poistamisen kannalta. Pitoisuuksien määrittämissä keinoja olisi hyvä kehittää tarkemmaksi, jotta jätevesissä esiintyviä varsinaisia määriä voitaisiin selvittää, ja näin estrogeenien päästöarvoja olisi mahdollista arvioida tarkemmin tulevaisuudessa. Ymmärtämällä jätevesissä esiintyvät todelliset estrogeenimäärät, tiedettäisiin kuinka paljon tehokkaammaksi tämän hetkisiä poistokeinoja tulisi kehittää.

Taulukko 1. Estrogeenipitoisuuksien määrittämissä rajat (ng/l) ja Suomen jätevedenkäsittelylaitosten estrogeenipitoisuuksia (ng/l) (mukaillen Välitalo ym. 2016b)

	E1	E2	E3	EE2
Määrittämissä rajat	1	5	3	10
Pitoisuudet	3-27	<LOQ-7	<LOQ	<LOQ

Kandidaatin työssä nousevat esille seuraavat kysymykset: ”Mistä estrogeenit ovat peräisin?”, ”Mitä haittaa estrogeeneista on ympäristössä?”, ”Millä keinoilla estrogeenien kuorimitusta luonnossa pyritään vähentämään?” ja ”Miten estrogeeneja voidaan poistaa jätevedestä nykyisiä käytäntöjä tehokkaammin?” Toisin sanoen tässä työssä käsitellään kirjallisuuteen perustuen, miten estrogeenien pitoisuuksien kasvuun ja sitä myötä ympäristövaikutuksiin on teknologisten ratkaisujen avulla reagoitu ja miten nämä ratkaisut edistävät estrogeenien poistamista jätevesistä aiempia käytäntöjä tehokkaammin.

2 ESTROGEENIT

Estrogeenit eli naishormonit ovat kolesterolista lähtöisin olevia biologisesti aktiivisia steroidihormoneja, joita erittyy munasarjoista, istukasta, kiveksistä ja lisämunuaisesta (Adeel ym. 2017). Vaikka estrogeeneja kutsutaan naishormoneiksi, esiintyy niitä pieninä pitoisuuksina myös miesten elimistössä, ja ovat välttämättömiä esimerkiksi kasvussa ja kehityksessä. Estrogeeneja löytyy ihmisten ja eläinten lisäksi myös kasveista ja sienistä. Näitä kutsutaan fyto- ja mykoestrogeeneiksi. Kasvi- ja sieniestrogeeneihin lukeutuvat esimerkiksi daitseiini, genisteiini ja zearalenoni. (Hamid ym. 2012) Tässä työssä keskitytään eläimistä ja ihmisistä erittyviin estrogeeneihin.

2.1 Luonnolliset ja synteettiset estrogeenit

Estrogeenit jaetaan luonnollisiin ja synteettisiin estrogeeneihin. Luonnollisiksi estrogeeneiksi luokitellaan ihmisten ja eläinten elimistön tuottamat estrogeenit, joihin sisältyvät muun muassa estroni E1, estradioli E2 eli 17β -estradioli, estrioli E3 ja testosteroni. (Hamid ym. 2012) Näitä estrogeeneja arvioidaan päätyvän ihmisten erittämänä 30 000 kg vuodessa vesistöihin (Adeel ym. 2017; Combalbert ym. 2010). E2 hormonia päätyy 15,3 kg/vuosi Suomessa jätevedenpuhdistuslaitoksille (Vieno 2014; Liu ym. 2009a; Johnson ym. 2004).

Synteettisiin estrogeeneihin kuuluvat muun muassa 17α -etinyyliestradioli eli EE2, jota käytetään yleisesti ehkäisyvalmisteissa; dietyylistilbestroli (DES) ja 19-noretindroni (Hamid ym. 2012). Synteettisistä estrogeeneista kulkeutuu maailmanlaajuisesti arviolta 700 kg vuodessa jo pelkästään ehkäisytablettien sisältämää EE2 estrogeenia (Adeel ym. 2017; Combalbert ym. 2010). Suomessa jätevedenpuhdistamoille päätyvän määrän on arvioitu olevan 0,55 kg/vuosi (Vieno 2014; Johnson ym. 2004). Luonnollisista ja synteettisistä estrogeeneista keskitytään käsittelemään E1, E2, E3 ja EE2 estrogeeneja.

Taulukossa 2 on esitetty, kuinka paljon keskimäärin ihminen erittää päivässä kutakin estrogeenia. Estrogeenien eri muotojen eritysmäärät vaihtelevat riippuen esimerkiksi ihmisen iästä ja sukupuolesta. Korkeimpia määriä erittyy raskaana olevista naisista ja naisista,

joilla on vaihdevuodet ja saavat hormonikorvaushoitoa. Raskaana olevien naisten erittämät estrogeenimäärät ovat kuitenkin näistä kahdesta huomattavasti korkeammat. Vähiten eritystä tapahtuu nuorilla tytöillä ja pojilla.

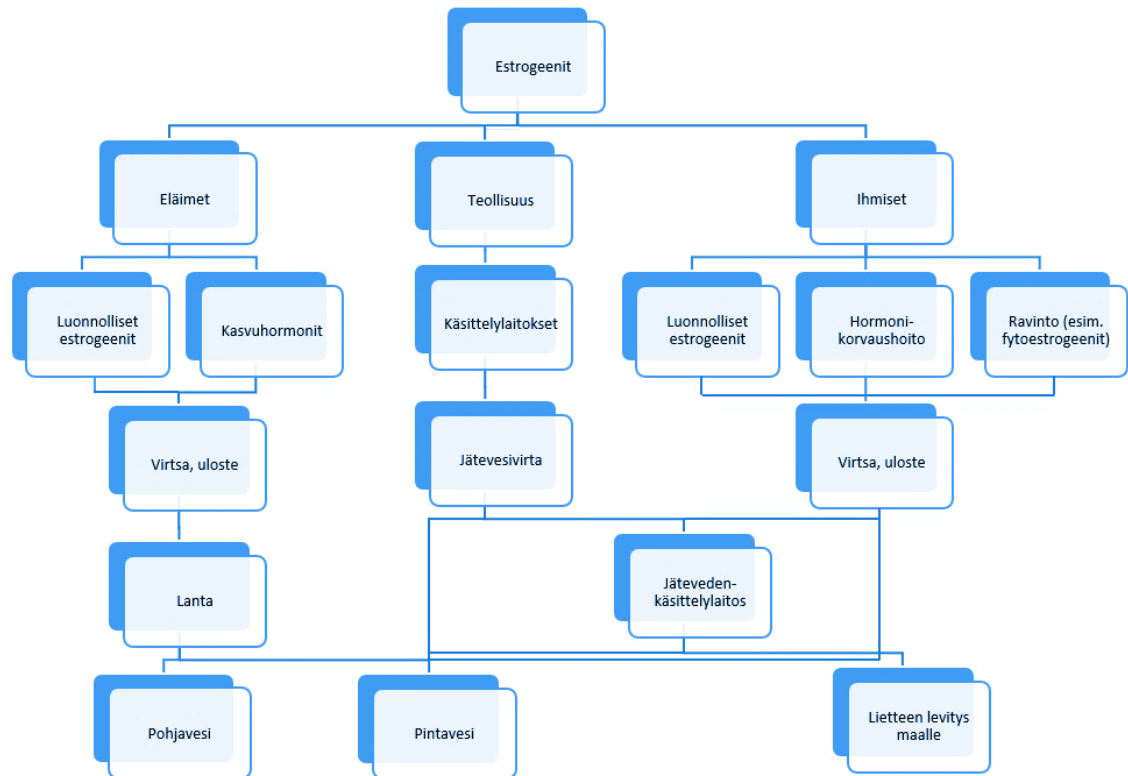
Taulukko 2. Keskimääräinen estrogeenien erityys per henkilö (µg/päivä). ETS, ei tietoa saatavilla. (mukaiillen Adeel ym. 2017; Hamid ym. 2012; Kostich ym. 2013; Laurensen ym. 2014)

	E1	E2	E3	EE2
Raskaana olevat naiset	787	277	9850	0
Naiset, joilla on vaihdevuodet	2.93	1.49	3.90	0
Naiset, joilla on vaihdevuodet ja saavat hormonikorvaushoitoa	31.50	59.20	90.70	0
Naiset, joilla on kuukautiset	3.5	8.00	4.80	ETS
Naiset	7.00	2.40	4.40	ETS
Aikuinen mies	3.50	1.83	3.21	ETS
Mies	1.60	3.90	1.50	ETS
Tyttö	0.60	2.50	0.92	0
Poika	0.63	0.54		0
Keskimääräinen erityys per henkilö	19.00	7.70	8100	0.41

2.2 Päästölähteet ja kulkeutumisreitit

Estrogeenien merkittävimmät päästölähteet ovat maatalous, teollisuus ja kotitaloudet (Adeel ym. 2017). Päästölähteitä ja kulkeutumisreittejä on havainnollistettu kuvassa 1. Maataloudesta peräisin olevat estrogeenit ovat lähtöisin karjalle syötetyistä kasvuhormoneista, jotka sisältävät sekä luonnollisia että synteettisiä estrogeeneja, sekä karjan tuottamista luontaisista estrogeeneista. Kasvuhormonit päätyvät karjan lannan mukana ravinteeksi pelloille ja huuhtoutuvat siitä eteenpäin vesistöihin ja päätyvät pahimmassa tapauksessa jopa pohjavesiin. Maatalous onkin suurin estrogeenien pistekuormittaja, jonka

kautta estrogeeneja päätyy luontoon. Maataloudesta peräisin olevien luontoon päätyvien estrogeenien määrän arvioidaan olevan 83 000 kg vuodessa Yhdysvalloissa ja Euroopassa, mikä on yli kaksinkertainen luontaisesti erittyvien estrogeenien määrään nähden. (Adeel ym. 2017)



Kuva 1. Estrogeenien päästölähteet ja kulkeutumisreitit. (mukaillen Hamid ym. 2012) (Kuva julkaistaan kustantamo Elsevier luvalla)

Teollisuuden estrogeenipäästöt muodostuvat muun muassa maito-, paperi ja lihan tuotannosta peräisin olevista jätevesistä. Jätevedenkäsittelylaitoksella käsiteltävistä vesistä saattaa suurin osa olla peräisin teollisuuden jätevesistä, riippuen laitoksen sijainnista. Jotkin jätevedenkäsittelylaitokset kuormittuvat voimakkaasti teollisuudesta peräisin olevista vesistä. Nämä teollisuusjätevettä vastaanottavat laitokset vastaavatkin suurimmaksi osaksi vesistöihin päätyvästä hormonihäirittäjä bisfenoli-A:sta (BPA), sillä teollisuuden jätevedet sisältävät usein korkeita pitoisuuksia BPA:ta. (Adeel ym. 2017) Tämän hormonihäirittäjän vaikutuksia ja poistokeinoja ei käsitellä tässä työssä.

Kotitalouksista peräisin olevat estrogeenit koostuvat pääasiassa ihmisistä erittyvistä estrogeeneista, joihin kuuluu sekä luonnollisia että synteettisiä estrogeeneja. Näihin lukeutuvat myös käyttämättömät estrogeeneja sisältävät lääkeaineet, joita voidaan esimerkiksi

huuhdella viemäriverkoston tai toimittaa kaatopaikalle, josta estrogeenit päätyvät maaperään ja sieltä edelleen huuhtoutuvat vesistöihin. (Välitalo ym. 2016b)

Muita estrogeenien päästölähteitä ovat esimerkiksi kaatopaikat ja sairaalat. Kaatopaikkojen suotovesiin on hyvin mahdollisesti liuennut orgaanista materiaalia, joka voi koostua suurimmaksi osaksi steroidihormoneista, joihin lukeutuvat myös estrogeenit. Kaatopaikoilta nämä estrogeenit voivat huuhtoutua pohjavesiin asti. Sairaaloiden jätevesinäytteissä on havaittu korkeita estrogeenipitoisuuksia, mikä on täysin oletettavaa sairaaloissa käytettyä lääkemäärää ajatellen. Käytetyt lääkeaineet kulkeutuvat jätevesiin kotitalouksien tavoin ihmisten virtsan ja ulosteen mukana. (Adeel ym. 2017)

Edellä mainitut estrogeenit kulkeutuvat suurimmilta osin yhdyskuntajätevesien käsittelylaitoksille, ja siitä edelleen pienempinä pitoisuuksina vesistöihin. Maatalouden ollessa suurin estrogeenien pistekuormittaja, mielletään käsittelylaitokset suurimmaksi estrogeenien päästölähteeksi, sillä näistä laitoksista estrogeenit lasketaan puhdistetun veden mukana lopulta luontoon. Jätevedenkäsittelylaitoksilla tuotettu liete käytetään hyväksi esimerkiksi peltojen lannoituksessa maataloudesta peräisin olevan lannoitteen tavoin, mistä estrogeenit huuhtoutuvat edelleen ympäristöön. (Adeel ym. 2017)

3 YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET

Estrogeenien vaikutukset ympäristöön ovat aiheuttaneet huolta, sillä niiden vaikutukset ekosysteemeihin ja niiden kertyminen ravintoketjuissa ei ole vielä täysin ymmärretty. Luonnolliset ja synteettiset estrogeenit voivat aiheuttaa vakavia ympäristövaikutuksia jo pieninäkin pitoisuuksina. Erityisesti vaikutukset vesiekosysteemeihin ovat huomattavia. (Hamid ym. 2012) Seuraavissa kappaleissa käsitellään miksi estrogeenit ovat vaarallisia ympäristölle, mitä kautta ne voivat vaikuttaa ympäristöön ja mahdollisesti myös ihmisiin sekä mitä varsinaiset altistumisesta aiheutuvat vaikutukset ovat.

3.1 Hormonihäiritsijät

Hormonihäiritsijöiksi kutsutaan sellaisia luonnollisia ja synteettisiä hormoneja, jotka häiritsevät ihmisten ja eläinten endokriinisen järjestelmän normaalia toimintaa (Hamid ym. 2010). Endokriininen järjestelmä eli umpieritysjärjestelmä muodostuu hormoneista ja hormoneja erittävistä umpieritysrauhaisista. Näihin rauhasiin kuuluvat munasarjat, istukka, kivekset ja lisämunuainen. (Ahola 2015; Leppäluoto ym. 2013) Edellä mainittujen hormonien lisäksi hormonihäiritsijöihin kuuluvat muun muassa kyseisten hormonien metaboliitteja, raskasmetalleja, teollisuusliuottimia, palonestoaineita, pinta-aktiivisia aineita, torjunta-aineita, muovin pehmittimiä ja joitakin farmasia ja hygieniatuotteita (Bergman ym. 2013; Caliman ym. 2009; Hamid ym. 2012). Useimmat näistä aineista ovat luonnoltaan estrogeenisia. Varsinkin ihmisten ja eläinten eritteiden sisältämällä hormoneilla eli endogeenisilla steroidihormoneilla on havaittu olevan voimakas estrogeeninen vaikutus. Näistä E2 ja EE2 estrogeeneilla on korkein vaikutus, mutta myös muilla esiintyy hormonihäiritsijälle ominaisia piirteitä. (Hamid ym. 2012; Folmar ym. 2002)

Hormonihäiritsijöiden pitoisuuksien ollessa luonnossa merkitsevän korkeat, voivat ne aiheuttaa haitallisia terveys- ja ympäristövaikutuksia (Hamid ym. 2012). Terveysvaikutuksiin kuuluvat esimerkiksi raskausaikana altistuttaessa sikiön kehityshäiriöt sekä hormonaalisten syöpien kuten eturauhassyöpään ja rintasyöpään sairastumisen riskin kasvaminen. Vaikutustavat, joilla hormonihäiritsijät vaikuttavat endokriinisen järjestelmän toimintaan ovat luonnollisten hormonien vaikutuksen estäminen, vaikutus kehon hormonipitoisuuksiin ja elimistön luonnollisten hormonien vaikutuksen jäljittelyminen. (Bergman ym. 2013; Porras ym. 2015)

3.2 Estrogeenien vaikutukset ympäristöön

Euroopan Unioni on julkaissut Euroopan Unionin virallisessa lehdessä täytäntöönpanopäätöksen nimeltä *Komission täytäntöönpanopäätös (EU) 2015/495* (Vella 2015). Päätökseen sisältyy lista saastumisen kannalta merkittävistä yhdisteistä, joita tulisi seurata Euroopan tasolla. Listaan kuuluvat yhdisteet ovat suuri riski vesiekosysteemeille. Näihin yhdisteisiin kuuluvat estrogeeneista E1, E2 ja EE2 (Schröder ym. 2016), joiden vaikutuksia käsitellään tässä kappaleessa. Estrogeenien kuormittaessa eniten vesistöjä, työssä käsitellään pääasiassa vesiekosysteemeihin kohdistuvia ympäristövaikutuksia, mutta sivutaan myös mielenkiinnon vuoksi niiden mahdollisia vaikutuksia ihmisiin.

Estrogeenien on havaittu aiheuttavan monia haitallisia vaikutuksia vesiekosysteemeihin, sillä estrogeenit kohdistavat vesistöihin suurimman kuormituksen. Mahdollisista vaikutuksista on kartoitettu runsaasti, mutta niitä on hankala rajata ainoastaan estrogeeneista johtuviin vaikutuksiin, sillä näiden lisäksi vesiekosysteemeihin vaikuttavat myös monet muut stressitekijät, kuten UV-valo, lämpötila, pH, saalistajat ja patogeenit. (Eggen ym. 2004; Eggen ym. 2014; Underwood ym. 2011; Fischer ym. 2013)

Estrogeenien on mahdollista rikastua ympäristössä. Tässä työssä rikastumisella tarkoitetaan estrogeenien kertymistä aina ylemmän tason saalistajien elimistöön. Rikastumista on mahdollista tapahtua sedimentteihin ja niistä edelleen ravintoketjuihin. Sedimentteihin rikastumisesta voi johtaa helposti pohjaveden saastumiseen, varsinkin estrogeenien rikastumisen ulottuessa syviin sedimenttikerrokseen asti (Labadie ym. 2007; Ying ym. 2002; Hohenblum ym. 2004). Pohjaveden saastumisen lisäksi estrogeenien rikastuminen sedimentteihin voi altistaa esimerkiksi pohjaeliöt, ja niitä syövät merikotilot estrogeenien vaikutuksille. Estrogeenien rikastuminen sedimentteihin aiheuttaa edelleen rikastumista ravintoketjuihin, niiden edetessä tässä esimerkkitapauksessa estrogeeneille altistuvista pohjaeliöistä merikotiloihin ja edelleen merikotiloita ravinnoksi käyttäviin eliöihin. (Langston ym. 2005; Langston ym. 1998)

Edellisessä kappaleessa *3.1 Hormonihäiritsijät* käsiteltiin tapoja, joilla estrogeenien on mahdollista vaikuttaa endokriiniseen järjestelmään. Nyt keskitytään itse vaikutuksiin, joita estrogeeneille altistumisesta voi aiheutua. Estrogeenien merkittävimmäksi vaikutukseksi on noussut niiden endokriiniseen järjestelmään kohdistuva vaikutus, mitä kautta ne voivat vaikuttaa vesieläiden, erityisesti kalojen kehitykseen ja lisääntymiseen (Ying

ym. 2002; Jobling ym. 1998). Kaloissa on havaittu kaksineuvoisuuden kehittymistä (Filby ym. 2007; Jobling ym. 1998), sekundaaristen sukupuoliominaisuuksien kehityshäiriöitä, hormonitasojen alentumista (Filby ym. 2007; Folmar ym. 1996) sekä sulusolujen tuotannon ja sitä kautta hedelmällisyyden vähentymistä (Filby ym. 2007; Jobling ym. 2002a; Jobling ym. 2002b). Esimerkiksi uroskaloissa on havaittu naaraskaloissa yleisesti havaittavan ruskuaispussin kehittymistä eli toisin sanoen feminisoitumista. Kalojen lisääntymiseen kohdistuvien vaikutusten lisäksi estrogeenit voivat aiheuttaa perimävaurioita (Filby ym. 2007; Gravato ym. 2003; Liney ym. 2006), immuunivasteen heikkenemistä (Filby ym. 2007; Hoeger ym. 2005; Liney ym. 2006; Price ym. 1997), vaikutuksia maksan ja munuaisten toimintaan (Filby ym. 2007; Gagne ym. 2006; Gravato ym. 2003; Hoeger ym. 2005) ja kasvun heikkenemistä (Filby ym. 2007; Smolders ym. 2002). Nämä vaikutukset aiheuttavat ketjureaktion. Esimerkiksi vastustuskyvyn heikkenemisen vuoksi kalat voivat altistua helpommin monille muille sairauksille ja näin niiden kunto heikkenee entisestään. Pahimmassa tapauksessa vaikutukset voivat olla niin radikaaleja, että esimerkiksi koko kalakanta voi menehtyä.

Ihmisiin kohdistuvien vaikutusten tutkimisessa tulevat vastaan samat ongelmat kuin vesiekosysteemien tukinnassa: Estrogeenien lisäksi on mahdollista, että samanaikaisesti vaikuttaa monta muuta vaarallista yhdistettä, joten ainoastaan estrogeenien vaikutusta on hankala arvioida. Ihmisiin kohdistuvista vaikutuksista ei ole tehty vielä riittävästi tutkimusta, mutta alustavien tutkimusten mukaan voi estrogeeneille altistuminen aiheuttaa esimerkiksi suurempaa riskiä sairastua esimerkiksi syöpään muun muassa rintasyöpä (Bergman ym. 2013; Travis ym. 2003), eturauhassyöpä (Bergman ym. 2013; Ellem ym. 2009; Huang ym. 2004; Prins ym. 2008), kohtusyöpä (Allen ym. 2008; Bergman ym. 2013; Jaakola ym. 2011) ja altistumisen on havaittu vaikuttavan myös aivojen toimintaan. Vaikutusten vakavuus riippuu siitä, missä kehityksen vaiheessa estrogeeneille altistuu. Nuoremmat ihmiset ovat alttiimpia estrogeenien vaikutuksille verrattuna aikuisiin. (Bergman ym. 2013; Herbstman ym. 2010; Vahter 2008)

4 ESTROGEENIEN POISTAMINEN JÄTEVESISTÄ

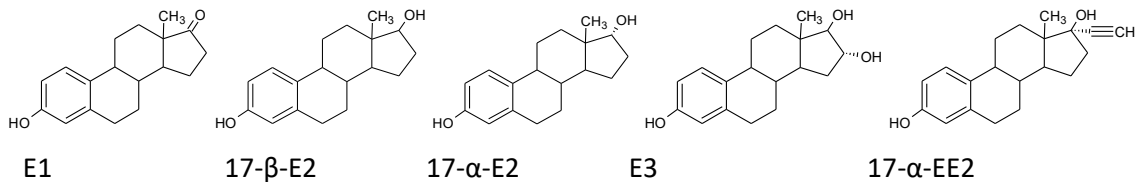
Yhteiskunnan on täytynyt kehittää erilaisia strategioita estrogeenien vähentämiseksi niiden pitoisuuksien kasvaessa ympäristössä. Estrogeeneja on havaittu erityisesti jätevedenpuhdistamoiden läheisyydessä sijaitsevassa maaperässä (Adeel ym. 2017; Andaluri ym. 2012), pohja- ja pintavesissä (Adeel ym. 2017; Kjær ym. 2007; Pal ym. 2010) ja maatalouden valumavesissä (Adeel ym. 2017; Kjær ym. 2007). Estrogeenien poistokeinojen kehitystä vesienkäsittelylaitoksilla on ajanut eteenpäin myös alati kasvava huoli niiden aiheuttamista vaikutuksista ihmisiin ja eläimiin. Estrogeenien poistaminen on huomattu kuitenkin haastavaksi niiden jätevedenkäsittelylaitoksilla olevien alhaisten konsentraatioiden vuoksi (Sipma ym. 2009).

Tässä kappaleessa käsitellään estrogeenien poistamisen kannalta olennaisia ominaisuuksia, estrogeenien hajoamis- ja muuntumisreittejä, estrogeenien poistamista Suomessa yleisesti käytetyn aktiivilieteprosessin avulla sekä verrataan aktiivilieteprosessin estrogeenien poistotehokkuutta membraanibioreaktoriin (MBR).

4.1 Estrogeenien fysikaaliskemialliset ominaisuudet

Estrogeenien käyttäytymisen ymmärtämiseksi on tiedettävä niiden fysikaaliskemiallisista ominaisuuksista. Tiedostamalla nämä ominaisuudet voidaan välttää kalliit ja aikaa vievät analysoinnit estrogeenien tehokkaiden poistokeinojen kehittämiseksi.

Kuvassa 2 on esitetty luonnollisten ja synteettisten hormonien rakennekaavat. Käytettäessä E2 lyhennettä, viitataan yleensä 17β -estradioliin. Kuvassa on esitetty E2 estrogeenin molemmat isomeerit. Kaikki kuvassa 2 esitetyt estrogeenit koostuvat pitkälti samalla tavalla fenoli renkaasta, kahdesta sykloheksaani renkaasta ja yhdestä syklopentaani renkaasta. Eroavaisuudet tulevat ilmi syklopentaani renkaan eri konfiguraatioista. (Hamid ym. 2012)



Kuva 2. Luonnollisten ja synteettisen estrogeenien rakennekaavat (mukaillen Adeel ym. 2017).

Kaikki estrogeenien muodot ovat jossain määrin hydrofobisia eli veteen huonosti liukenevia yhdisteitä. Tämä johtuu niiden kohtalaisen korkeista $\log K_{ow}$ arvoista, jotka vaihtelevat välillä 2,5-4. Jakaantumiskerroin K_{ow} arvo kuvaa aineen jakautumista veden ja oktanolin välillä. Kertoimesta käytetään yleisemmin kymmenkantaista logaritimuotoa $\log K_{ow}$. Aineet, joiden $\log K_{ow}$ on korkeampi kuin 5 adsorboituvat helposti kiintoaineeseen. Kohtuullisen korkeiden $\log K_{ow}$ arvojen vuoksi estrogeenit adsorboituvat helposti kiintoaineeseen ja näiden arvojen avulla voidaan siten ennustaa kuinka suuri osa estrogeeneista jää lopulta liuenneena veteen. (Adeel ym. 2017; Hamid ym. 2012) Estrogeenien liukoisuusjärjestys pienimmästä suurimpaan on E2 (Hamid ym. 2012; Liu ym. 2009b; Nghiem ym. 2004), EE2 (Hamid ym. 2012; Liu ym. 2009b; Yoon ym. 2007), E1 (Hamid ym. 2012; Liu ym. 2009b; Chang ym. 2003), ja E3 (Hamid ym. 2012; Liu ym. 2009b; Yoon ym. 2007). Liukoisuuteen vaikuttaa vahvasti myös estrogeeneja sisältävän vesiliuoksen pH. (Adeel ym. 2017; Shareef ym. 2006)

Estrogeenien käyttäytymistä jätevedenpuhdistuksessa voidaan ennustaa myös biologisen hajoamisvakion k_{biol} avulla, jonka yksikkönä käytetään $lg^{-1}ssd^{-1}$. Biologiseen hajoamiseen vaikuttavat jäteveden viipymäaika reaktorissa ja kyseisen reaktorin lietepitoisuus. Hajoamista on mahdollista tehostaa kasvattamalla näiden tekijöiden suuruutta. Estrogeenien on havaittu olevan erityisen hyvin biohajoavia eli niiden k_{biol} arvo on suurempi kuin 5. Esimerkiksi E2 arvo on 800 ja E22 arvo on 9. Tulokset on saatu TOXCHEM-mallinnuksella. (Vieno 2014)

4.2 Estrogeenien hajoaminen ja puoliintumisaika

Estrogeenien hajoamiseen ja puoliintumisaikaan vaikuttavat tekijät on hyvä tuntea, jotta jätevedenpuhdistuksessa nämä tekijät on mahdollista optimoida hyvän puhdistusarvon saavuttamiseksi.

Estrogeenien on havaittu hajoavan parhaiten mikrobien läsnä ollessa eli biohajoamisen avulla. Jotkin mikrobit voivat hajottaa estrogeenit täysin harmittomiksi tuotteiksi. Biohajoamisen lisäksi tiettyjä estrogeenien muotoja voidaan hajottaa fotolyysin avulla. (Petrie et al., 2015; Writer et al., 2011) Fotolyysilla tarkoitetaan tässä työssä valon vaikutuksesta johtuvaa yhdisteen hajoamista. Fotolyysin vaikutus riippuu estrogeenien kemiallisesta rakenteesta. Esimerkiksi fotolyysin vaikutusta E22 puoliintumisaikaan tutkittiin aerobisissa olosuhteissa. Ilman fotolyysia puoliintumisaika oli 108 päivää, mutta luonnon valon ollessa läsnä puoliintumisaika laski 23 tuntiin. Fotolyysi vähensi huomattavasti puoliintumisaikaa E22 tapauksessa. (Adeel ym. 2017; Zuo ym. 2013)

Hapen läsnäolo ja estrogeenin sijainti vaikuttavat voimakkaasti estrogeenien hajoamisen nopeuteen ja puoliintumisajan pituuteen (Ying ym. 2003). Sijainnilla tarkoitetaan, onko estrogeeni esimerkiksi aerobisessa vai anaerobisessa maaperässä. Anaerobisessa maaperässä puoliintumisaika on huomattavasti pidempi, mikä tarkoittaa sitä, että estrogeenit hajoavat mieluummin hapen läsnä ollessa (Ying ym. 2005). Muita hajoamiseen ja puoliintumisaikaan vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa hydrofobinen jakautuminen, kovalenttinen sitoutuminen ja ligandin vaihto. (Adeel ym. 2017)

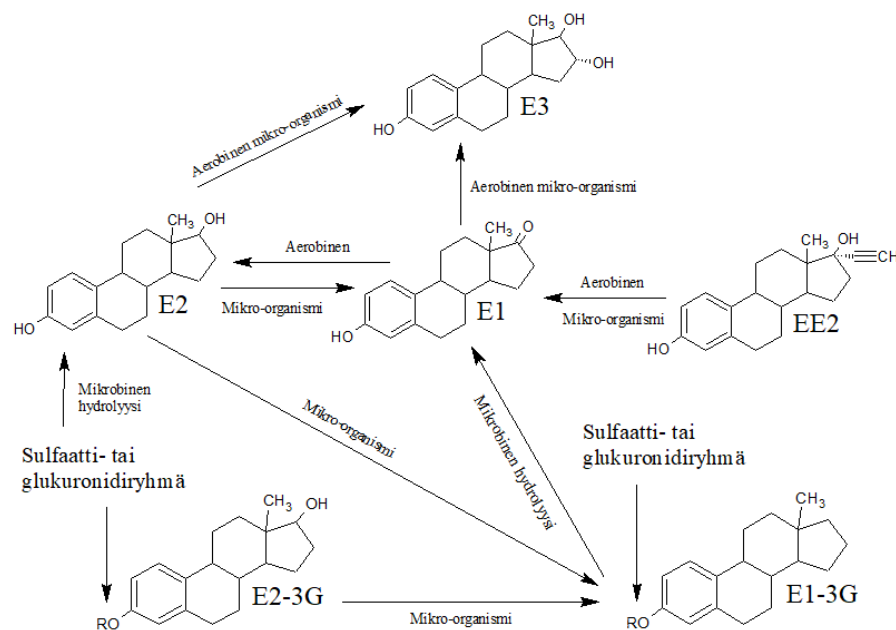
Mitä pidempi saasteen puoliintumisaika on, sitä pidemmän ajan se viipyy luonnossa. Ihmisistä ja eläimistä luonnollisesti erittyvien estrogeenien puoliintumisajat ovat onneksi lyhyitä. Tämä johtuu niiden hydrofobisuudesta, minkä vuoksi niiden konsentraatio laskee nopeasti vesifaasissa. Synteettiset estrogeenit kuten EE2 viiptyvät sinnikkäämmin luonnossa. (Adeel ym. 2017; Ying ym. 2002)

4.3 Estrogeenien muuttuminen toisiksi estrogeeneiksi

Ihmisistä ja eläimistä virtsan tai ulosteen mukana erittyvät estrogeenit ovat pääasiassa konjugoituneessa muodossa (Hamid ym. 2012; Adlercreutz ym. 1987). Konjugoituneiden estrogeenien (E2-3G ja E1-3G) rakenteeseen sisältyy sulfaatti tai glukuronidi ryhmä, kuten kuvasta 3 voidaan havaita. Konjugoituneet muodot eivät ole biologisesti aktiivisia ja ne ovat erittäin vesiliukoisia (Hamid ym. 2012). Näiden estrogeenien on mahdollista dekonjugoitua aerobisissa olosuhteissa mikro-organismien vaikutuksesta takaisin aktiiviseen muotoon ja myöhemmin aktiivisesta muodosta toiseen (Adeel ym. 2017; Ma ym. 2016). Muuntumista voi tapahtua myös anaerobisissa olosuhteissa, mutta todennäköisintä on estrogeenien muuttuminen hapen läsnä ollessa (Adeel ym. 2017; Czajka ym. 2006).

Muuntuminen alkaa heti estrogeenien päästessä viemäriverkostossa tekemisiin mikro-organismien kanssa. Sulfaatti ryhmän omaavat estrogeenit dekonjugoituvat huomattavasti glukuronidi-ryhmän omaavia hitaammin. Tämä voi johtaa siihen, että dekonjugoituminen tapahtuu vasta jätevedenpuhdistuksen aikana, mistä voi seurata se, että tiettyjen estrogeenien konsentraatiot ovatkin korkeammat puhdistuksen jälkeen. (Marti ym. 2013) Konjugoituneiden estrogeenien muuntuminen jätevedenpuhdistusprosessin aikana hankaloittaa estrogeenimuotojen puhdistusmäärien tarkkaa arvioimista (Ben ym. 2017). Tässä työssä ei käsitellä tarkemmin konjugoituneiden estrogeenien puhdistumisreittejä jätevedestä. Konjugoituneiden estrogeenien ja estrogeenien aktiivisten muotojen muuntumisreitit on kuitenkin hyvä tiedostaa, jotta voidaan ymmärtää estrogeenien lopullisten määrien arvot jätevedessä.

Kuvassa 3 on esitetty muuntumisreittejä toisiksi estrogeeneiksi. Merkittävin muuntuminen jäteveden puhdistuksen aikana on E2 estrogeenin muuntuminen E1 muotoon, sillä E1 on E2 estrogeenin pähajoamistuote (Adeel ym. 2017; Xuan ym. 2008). Tämä voidaan havaita tulevassa kappaleessa 4.4 *Jäteveden puhdistaminen aktiivilieteprosessilla*, missä E1 estrogeenin puhdistusprosentti on alhainen verrattuna muihin estrogeeneihin. Tämä johtuu E1 estrogeenin konsentraation kasvusta puhdistusprosessin aikana esimerkiksi E2 estrogeenin muuntuessa kyseiseksi muodoksi.

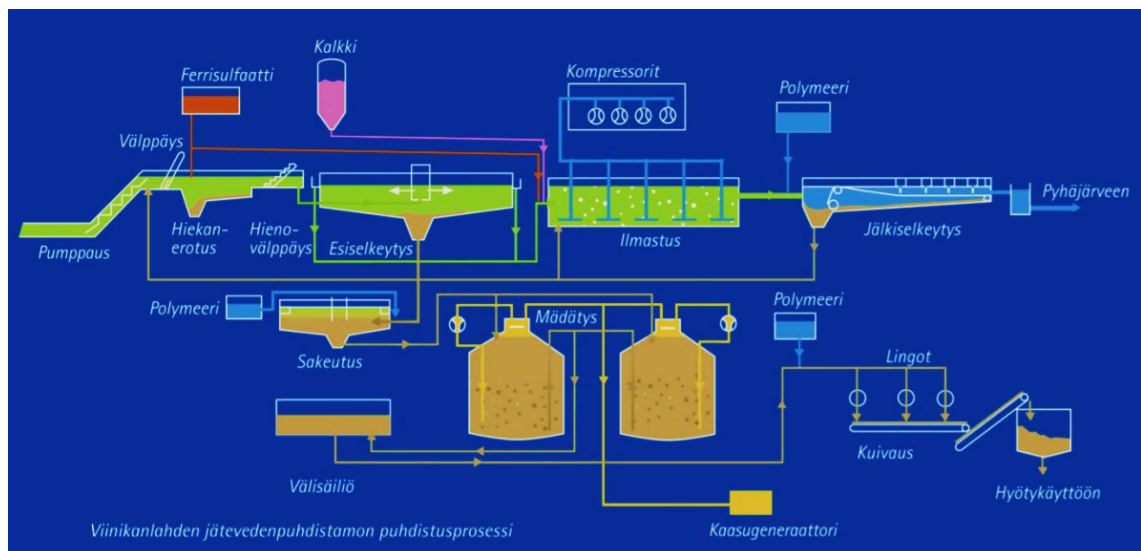


Kuva 3. Estrogeenien muuntumisreitit (mukailten Adeel ym. 2017) (Kuva julkaistaan kustantamo Elsevier luvalla)

4.4 Jäteveden puhdistaminen aktiivilieteprosessilla

Suomen jätevedenpuhdistusprosessi on suunniteltu pääasiassa taudinaiheuttajien, fosforin ja typen poistamiseen ja orgaanisten mikrosaaSTEIDEN HUOMIOIMINEN ON JÄÄNYT TOISSIJAISEKSI. Aktiiviliete on ensisijainen sekä Suomessa että ympäri maailman sijaitsevilla jätevedenpuhdistuslaitoksissa käytettävä tekniikka, joka tulee esille prosessin biologisessa puhdistuksessa. Aktiivilieteprosessi poistaa kuitenkin vaihtelevalla tehokkuudella estrogeeneja. (Välitalo ym. 2016b)

Suomen jätevedenkäsittelyprosessi, jonka perustana on aktiivilieteprosessi, jakautuu mekaaniseen, kemialliseen ja biologiseen puhdistukseen sekä jälkikäsittelyyn (Pelto-Huikko ym. 2009). Aktiivilietelaitosta on havainnollistettu kuvassa 4, jossa on Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon prosessikaavio.



Kuva 4. Aktiiviliete tekniikkaa hyödyntävä Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon prosessikaavio (mukaillen Paronen 2012) (Kuva julkaistaan Viinikanlahden jätevedenkäsittelyn käyttöinsinööri Lasse Järvisen luvalla)

Mekaanisessa puhdistuksessa pyritään poistamaan suurin osa jäteveden sisältämästä kiintoaineesta. Tähän vaiheeseen kuuluvat välppäys, rasvan- ja hiekanerotus ja esiselkeytyks. Välppäyksessä tapahtuu suurimpien kiintoainepartikkeleiden poisto. Rasvan- ja hiekanerotuksessa rasva poistetaan sen kelluessa veden pinnalla ja hiekka poistetaan altaan pohjalta niiden laskeutuessa painavampana aineena alas. Viinikanlahden jätevedenpuh-

distamolla on käytössä hiekanerotus, mutta ei rasvanerotusta. Esiselkeytyksessä puhdistetaan etukäteen osa jäteveden sisältämästä eloperäisestä aineesta. Tämä aines valuu esiselkeytyksessä altaan pohjalle, josta se siirretään lietteen käsittelyyn ja puhtaampi osa jätevedestä siirtyy seuraavaan vaiheeseen. (Paronen 2012)

Estrogeenien poistumista jätevedessä tapahtuu mekaanisessa puhdistuksessa hyvin vähän, sillä prosessivaihe poistaa jätevedestä pääasiassa orgaanista ainesta. Se estrogeenimäärä, joka mahdollisesti poistuu mekaanisessa puhdistuksessa, adsorboituu lietteeseen tai erottuu rasvan mukana rasvan- ja hiekanerotuksessa jätevedestä. Erottuvaan määrään vaikuttavat muun muassa estrogeenin hydrofobisuus, lieteikä ja jäteveden lietemäärä. (Hamid ym. 2012)

Kemiallisessa puhdistuksessa keskitytään poistamaan fosforia lisäämällä veteen kemikaaleja, jotka saostavat fosforin lisäksi jätevedestä esimerkiksi eloperäistä ainetta. Saostuneet aineet vajoavat sitten altaan pohjalle, josta ne ohjataan lietteenkäsittelyyn. Veden sisältämää fosforia on mahdollista poistaa jopa 75-98%. Kemiallinen ja biologinen puhdistusvaihe suoritetaan yleensä samanaikaisesti kuten Viinikanlahden tapauksessa. (Pelto-Huikko ym. 2009)

Biologisessa puhdistuksessa käytetään aktiivilietemenetelmää. Siinä jätevettä ilmasteetaan, jotta vedessä olevat bakteerit lisääntyvät ja alkavat kuluttamaan vedessä olevia ravinteita, kuten typpeä ja eloperäistä ainesta. Tätä muodostuvaa lietettä kutsutaan aktiivilietteeksi. (Paronen 2012) Typpeä Suomen jätevedenpuhdistusprosesseissa saadaan puhdistettua keskimäärin 49% ja eloperäistä ainetta noin 96%. Viinikanlahden aktiivilieteprosessin tapauksessa typen poistuma on kuitenkin keskimäärin vain 26%. (Pelto-Huikko ym. 2009)

Biologinen puhdistus on estrogeenien poiston kannalta tärkein vaihe. Siinä estrogeenien poisto tapahtuu sekä adsorption että biologisen hajoamisen avulla. Adsorptio lietteeseen tapahtuu estrogeenien hydrofobisuuden vuoksi ja biologinen hajoaminen biologisten hajoamisvakioiden korkeiden arvojen vuoksi. Aktiivilietetekniikkaa käyttämällä poistumien on havaittu olevan E1, E2, E3, EE2 estrogeeneilla keskimäärin 61%, 87%, 95%, ja 85% (Baronti ym. 2000; Komori ym. 2004; Chimchirian ym. 2007; Tan ym. 2007; Furlong ym. 2010). E1 estrogeenin poistuman suuruus vaihtelee ja on usein alhainen johtuen

esimerkiksi E2 ja E3 estrogeenien muuntumisesta E1 muotoon. Esimerkiksi E2 estrogeenilla on taipumus muuttua E1 muotoon matkalla päästölähteeltä jätevedenkäsittelylaitokselle sekä itse jätevedenpuhdistusprosessin aikana, mikä vaikuttaa E1 estrogeenin poistuman arvoon sen kasvavan konsentraation vuoksi. Ilmastusaltaan ollessa avoimissa ulkoiloissa estrogeenien hajoamista voi tapahtua myös fotolyysin avulla, sillä jätevesi pääsee altistumaan jossakin määrin auringonvalolle (Sipma ym. 2009).

Jälkikäsittelyssä eli jälkiselkeytyksessä puhdistettu vesi ja aktiiviliete erotetaan toisistaan. Osa lietteestä palautetaan takaisin biologiseen puhdistukseen ja puhdistusprosessin alkuun. Jäljelle jäänyt liete ja muut prosessissa aikana erotetut lietteet sakeutetaan, mädätetään ja kuivataan linkoamalla, minkä jälkeen jäljelle jäänyt aines voidaan kompostoida ja käyttää hyödyksi esimerkiksi maataloudessa ja viherrakentamisessa. Mädätyksen aikana syntynyttä biokaasua voidaan käyttää sähköntuotantoon. (Paronen 2012) Hyötykäytettävän lietteen sisältäessä korkeita määriä estrogeeneja voivat ne kulkeutua pinta- ja pohjavesiin sijoitettaessa lietettä esimerkiksi lannoitteena pelloille. (Marti ym. 2013)

Estrogeenien adsorboitumiseen ja hajoamiseen lietteessä vaikuttavat fysikaaliset, kemialliset, biologiset ja mekaaniset muutokset, jotka tapahtuvat lietteen käsittelyn aikana. Varsinkin mädätyksen yhteydessä estrogeenien määrä voi kasvaa huomattavasti tai jopa kaksinkertaistua anaerobisten olosuhteiden vuoksi. Lietteen kuivauksen on huomattu myös lisäävän sen estrogeenipitoisuutta varsinkin hydrofobisimpien estrogeenien E2 ja EE2 tapauksessa. (Hamid ym. 2012) Anaerobisia olosuhteissa tapahtuvaa käsittelyä parempi vaihtoehto olisi käsittely aerobisissa olosuhteissa. Tämä poistaisi estrogeeneja tehokkaammin lietteestä, minkä jälkeen sitä olisi mahdollista käyttää turvallisemmin esimerkiksi maataloudessa. Näin vältettäisiin maaperän ja vesistöjen kuormitus suurella määrällä estrogeeneja. Aerobisten olosuhteiden huono puoli on kuitenkin pitkät lieteiät ja korkeammat käyttökustannukset. (Marti ym. 2013)

4.5 Membraanibioreaktori (MBR)

Membraanibioreaktorin (MBR) käytöstä jätevedenpuhdistuksessa on kiinnostuttu todella paljon sen teknisten parannusten ja siinä käytettyjen membraanien hinnan jyrkän laskeamisen vuoksi (Sipma ym. 2009). MBR:ssa yhdistyvät perinteisen aktiivilieteprosessin ja kalvosuodatuksen käyttö (Pirhonen 2016).

MBR tarjoaa monia etuja verrattuna aktiivilieteprosessiin. Näihin etuihin kuuluvat toimiminen korkealla lietekuormalla, ylenmääräisen lietteen tuotannon vähentäminen, äärimmäisen alhainen kiintoainekonsentraatio käsitellyssä vedessä, tehokas patogeenien ja virusten eliminointi ja käsitellyn veden erinomainen laatu. (Sipma ym. 2009) MBR-prosessi itsessään eroaa aktiivilieteprosessista pääasiassa puhdistuksen loppupäässä, jossa jälkiselkeydeltään sijaan MBR:ssa käytetään kalvosuodatusyksikköä. (Pirhonen 2016) Ilmastusallas on myös pienempi MBR:ssa, koska sen biologinen puhdistus on aktiivilieteprosessia tehokkaampaa, minkä vuoksi isompaa allasta ei tarvita. Ilmastusallas voi olla jopa 70% pienempi kuin aktiivilieteprosessin ilmastusallas. (Pirhonen 2016)

Membraanibioreaktorin on havaittu vähentävän jäteveden estrogeenisuutta perinteistä aktiivilieteprosessia enemmän (Välitalo ym. 2016b; Maletz ym. 2013). Kaikkien estrogeenimuotojen poistuma on yli 95% MBR-reaktorissa (Wijekoona ym. 2013). Tämän lisäksi mikrobien, ravinteiden ja kiintoaineiden poistaminen on huomattavasti aktiivilieteprosessia tehokkaampaa (Pirhonen 2016). Aktiivilieteprosessin ja membraanibioreaktorin tärkeitä parametreja ja puhdistusprosentteja on vertailtu taulukossa 3. Tärkeimmät puhdistukseen vaikuttavat parametrit MBR:ssa on reaktorin pitkä lieteikä ja lietekuorman suurempi arvo, jotka edesauttavat biohajoamista ja tehostavat adsorptiota lietteeseen. Korkea lietekuorma lisää estrogeenien kontaktia mikro-organismien kanssa, mikä edistää niiden biohajoamista. (Sipma ym. 2009) Pitkä lieteikä mahdollistaa bakteerien hitaan kasvun, mikä johtaa niiden monipuolisuuteen reaktorissa ja näin myös parempaan biohajoamiseen (Wijekoona ym. 2013).

Taulukko 3. Aktiivilieteprosessin ja membraanibioreaktorin vertailu perustuen Hamid ym. 2012; Sipma ym. 2009; Wijekoona ym. 2013 tutkimuksiin

	Lieteikä (vrk)	Lietekuorma	Puhdistusprosentti (%)
Aktiivilieteprosessi	5-8	Alhainen	E1: 61
			E2: 87
			E3: 95
			EE2: 85
Membraanibioreaktori	26-88	Korkea	E1
			E2
			E3
			EE2

Estrogeenien poistuminen tapahtuu MBR-tekniikkaa käytettäessä aktiivilietteen tavoin kahdella tavalla: ne adsorboituvat lietteeseen tai ne biohajoavat vesiliuoksessa. Estrogeenien hydrofobisuus on kohtalaisen suuri, kuten kappaleessa *4.1 Estrogeenien fysikaalis-kemialliset ominaisuudet* mainittiin, mistä tulisi seurata adsorboituminen lietteeseen. Mielenkiintoista on kuitenkin se, että estrogeenien konsentraatioiden on havaittu olevan matalia lietteessä. On arvioitu, että 6-43% estrogeenien kokonaismäärästä adsorboituu lietteeseen. (Marti ym. 2013) Suuri vaihtelu riippuu siitä, mikä jätepuhdistuksen tyyppi on kyseessä. Esimerkiksi puhdistusprosessien prosessivaiheet eroavat toisistaan, mikä vaikuttaa puhdistusprosentin suuruuteen. Adsorboitumisen vähyys johtuu estrogeenien korkeista biohajoavuusarvoista, minkä vuoksi ne hajoavat ennemmin vesiliuoksessa, kuin adsorboituisivat lietteeseen. (Wijekoona ym. 2013)

5 YHTEENVETO

Makrotasolla yksittäisillä ihmisillä on mahdollista vaikuttaa ympäristöön päätyvään estrogeenimäärään. Tietenkin käyttämättömien lääkeaineiden keräystä ja erityisesti tiedotusta sekä kuluttajille että lääketieteen harjoittajille ja farmaseuteille tulisi lisätä toimenpiteenä estrogeeneja sisältävien lääkkeiden ylenmääräisen käytön ehkäisemiseksi. Mikrotasolla voitaisiin tutkia estrogeenien kehittämistä sellaiseen muotoon, jossa se hajoaisi tehokkaammin ympäristössä. Huomiota tulisi kiinnittää siis koko estrogeenia sisältävän tuotteen elinkaareen eli tuotteen valmistuksesta jätteenkäsittelyyn. Lääkkeiden lisäksi voitaisiin keskittyä myös yksittäisten suurten pistekuormittajien, kuten sairaaloiden jätevedenpuhdistukseen, mikä tekisi kunnallisten jätevedenpuhdistamoiden puhdistamisesta kustannustehokkaampaa, koska kuormitus orgaanisten mikrosaaiteiden osalta olisi vähäisempi. (Sikanen 2016) Mahdollisuuksia on monia ja ihmisten saadessa enemmän tietoa estrogeenien vaikutuksista, pyritään nämä keinot toteuttamaan tehokkaammin myös käytännössä.

Työn johtopäätöksenä voidaan todeta, että vaikka estrogeenien poistokeinoja on kehitetty, ei niidenkään avulla tällä hetkellä saada estrogeeneja poistettua täysin jätevedestä eikä lietteestä. Varsinkin estrogeenien lietteenkäsittelyyn tulisi kiinnittää entistä enemmän huomiota niiden korkeiden estrogeeni konsentraatioiden vuoksi. Tällä hetkellä tutkimuksista saatua tietoa ei ole tarpeeksi, minkä vuoksi lietteenkäsittelyyn keskittyminen on yksi tärkeistä kehityskohteista estrogeenien poistumaa ajatellen. Kehitettyjen poistokeinojen käyttöönotossa tulevat vastaan kuitenkin jätevedenkäsittelyn korkeat kustannukset ja resurssitarpeet. Joidenkin tekniikoiden, kuten MBR-tekniikan tapauksessa kustannusten ja resurssitarpeiden laskemista on tapahtunut ajan saatossa, mikä pätee toivottavasti myös tulevaisuudessa kehitettäviin puhdistustekniikoihin. (Sipma ym. 2009)

Estrogeenit aiheuttavat vakavia haittavaikutuksia pieninäkin pitoisuuksina, mikä edellyttäisi niiden kokonaisvaltaista poistamista jätevedestä (Sipma ym. 2009). Pieninä pitoisuuksina esiintymisen on havaittu olevan haaste estrogeenien tehokkaan havaitsemisen ja puhdistamisen kannalta. Jotta estrogeenien poistumisarvoja voitaisiin tutkia tarkasti, tulee itse poistokeinojen lisäksi nykyisiä pitoisuuksien määrittämiskeinoja kehittää, jotta pienetkin pitoisuudet jätevedessä olisi mahdollista havainnoida. Estrogeenien kokonaisvaltaisia vaikutuksia ympäristöön ja ihmisiin ei vielä täysin tiedetä, minkä vuoksi niiden tutkimista

sekä teknologisia ratkaisuja niiden poistamiseksi tullaan aktiivisesti ja monipuolisin keinoin jatkamaan vielä tulevaisuudessa täydellisen poistuman saavuttamiseksi.

LÄHDELUETTELO

Adeel M., Song X., Wang Y., Francis D., Yang Y., 2017. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review [verkkodokumentti]. *Environment International*, 99, S. 107–119. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016304494> [viitattu 26.11.2019]

Adlercreutz, H., Hockerstedt, K., Bannwart, C., Bloigu, S., Hämäläinen, E., Fotsis, T., Ollus, A., 1987. Effect of dietary components, including lignans and phytoestrogens, on enterohepatic circulation and liver-metabolism of estrogens and on sex-hormone binding globulin (SHBG) [verkkodokumentti]. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 27 (4-6), S. 1135 - 1144. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022473187902007> [viitattu 17.2.2020]

Ahola T., 2015. LH:n ja FSH:n näytemateriaalin verifiointi Etelä-Pohjanmaan sairaanhoitopiirin kliinisen kemian yksikössä [verkkodokumentti]. Tampere: Tampereen ammattikorkeakoulu, 47 s. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201502232479> [viitattu 5.12.2019]

Allen, N.E., Key, T.J., Dossus, L., Rinaldi, S., Cust, A., Lukanova, A., Peeters, P.H., Onland-Moret, N.C., Lahmann, P.H., Berrino, F., Panico, S., Larranaga, N., Pera, G., Tormo, M.J., Sanchez, M.J., Quiros, J.R., Ardanaz, E., Tjønneland, A., Olsen, A., Chang-Claude, J., Linseisen, J., Schulz, M., Boeing, H., Lundin, E., Palli, D., Overvad, K., Clavel-Chapelon, F., Boutron-Ruault, M.C., Bingham, S., Khaw, K.T., Bueno-De-Mesquita, H.B., Trichopoulou, A., Trichopoulos, D., Naska, A., Tumino, R., Riboli, E., Kaaks, R., 2008) Endogenous sex hormones and endometrial cancer risk in women in the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition (EPIC) [verkkodokumentti]. *Endocrine-Related Cancer*, 15(2), S. 485-497. Saatavissa: <https://erc.bioscientifica.com/view/journals/erc/15/2/485.xml> [viitattu 17.2.2020]

Andaluri, G., Suri, R.P., Kumar, K., 2012. Occurrence of estrogen hormones in biosolids, animal manure and mushroom compost [verkkodokumentti]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184 (2), S. 1197–1205. Saatavissa: <https://link.springer.com.pc124152.oulu.fi:9443/article/10.1007%2Fs10661-011-2032-8> [viitattu 17.2.2020]

Baronti, C., Curini, R., D’Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A., Samperi, R., 2000. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants

and in a receiving river water [verkkodokumentti]. *Environmental Science and Technology*, 34 (24), S. 5059 - 5066. Saatavissa:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es001359q> [viitattu 17.2.2020]

Ben W., Zhu B., Yuan X., Zhang Y., Yang M., Qiang Z., 2017. Transformation and fate of natural estrogens and their conjugates in wastewater treatment plants: Influence of operational parameters and removal pathways [verkkodokumentti]. *Water Research*, 124, S. 244–250. Saatavissa: <https://www-sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0043135417306383> [viitattu 22.1.2020]

Bergman, Å., Heindel, J.J., Jobling, S., Kidd, K.A., Zoeller, R.T., 2013. State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012. Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals. United Nations Environment Programme and the World Health Organization [verkkodokumentti]. WHO/UNEP, 296 s., ISBN 978-92-4-150503-1. Saatavissa: <https://www.who.int/ceh/publications/endocrine/en/> [viitattu 29.1.2020]

Caliman F.A., Gavrilesco M., 2009. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment – A review [verkkodokumentti]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 37 (4-5), S. 277 – 303. Saatavissa: <https://onlinelibrary-wiley-com.pc124152.oulu.fi:9443/doi/abs/10.1002/clen.200900038> [viitattu 15.2.2020]

Chang, S., Wait, D.T., Schafer, A.I., Fane, A.G., 2003. Adsorption of the endocrine-active compound estrone on micro-filtration hollow fiber membranes [verkkodokumentti]. *Environmental Science Technology*, 37 (14), S. 3158 – 3163. Saatavissa: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0261574> [viitattu 17.2.2020]

Chimchirian, R.F., Suri, R.P.S., Fu, H., 2007. Free synthetic and natural estrogen hormones in influent and effluent of three municipal wastewater treatment plants [verkkodokumentti]. *Water Environment Research*, 79 (9), S. 969 - 974. Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2175/106143007X175843?sid=nlm%3Apubmed> [viitattu 17.2.2020]

Combalbert S., Hernandez-Raquet G., 2010. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure [verkkodokumentti]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 86 (6), S. 1671 – 1692. Saatavissa: <https://link-springer-com.pc124152.oulu.fi:9443/article/10.1007%2Fs00253-010-2547-x> [viitattu 15.2.2020]

- Czajka, C.P., Londry, K.L., 2006. Anaerobic biotransformation of estrogens [verkkodokumentti]. *Science of The Total Environment*, 367 (2-3), S. 932 – 941. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969706000994> [viitattu 17.2.2020]
- Eggen, R.I.L., Behra, R., Burkhardt-Holm, P., Escher, B.I., Schweigert, N., 2004. Challenges in ecotoxicology [verkkodokumentti]. *Environmental Science and Technology*, 38 (3), S. 58A–64A. Saatavissa: <https://pubs-acsc-org.pc124152 oulu.fi:9443/doi/10.1021/es040349c> [viitattu 15.2.2020]
- Eggen R., Hollender J., Joss A., Schärer M., Stamm C., 2014. Reducing the Discharge of Micropollutants in the Aquatic Environment: The Benefits of Upgrading Wastewater Treatment Plants [verkkodokumentti]. *Environmental science & technology*, 48 (14), S. 7683–7689. Saatavissa: <https://pubs-acsc-org.pc124152 oulu.fi:9443/toc/esthag/48/14> [viitattu 29.2.2020]
- Ellem, S.J., Risbridger, G.P., 2009. The dual, opposing roles of estrogen in the prostate [verkkodokumentti]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1155 (1), S. 174–186. Saatavissa: <https://nyaspubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1749-6632.2009.04360.x> [viitattu 17.2.2020]
- Filby A., Neuparth T., Thorpe K., Owen R., Galloway T., Tyler C., 2007. Health impacts of estrogens in the environment, considering complex mixture effects [verkkodokumentti]. *Environmental Health Perspectives*, 115 (12), S. 1704–1710. Saatavissa: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.10443> [viitattu 29.1.2020]
- Fischer, B.B., Pomati, F., Eggen, R.I.L., 2013. The toxicity of chemical pollutants in dynamic natural systems: The challenge of integrating environmental factors and biological complexity [verkkodokumentti]. *Science of the Total Environment*, 449, S. 253–259. Saatavissa: <https://www-sciencedirect-com.pc124152 oulu.fi:9443/science/article/pii/S0048969713001216> [viitattu 15.2.2020]
- Folmar, L.C., Denslow, N.D., Rao, V., Chow, M., Crain, D.A., Enblom, J., Marcino, J., Guillette, L.J., 1996. Vitellogenin induction and reduced serum testosterone concentrations in feral male carp (*Cyprinus carpio*) captured near a major metropolitan sewage treatment plant [verkkodokumentti]. *Environmental Health Perspectives*, 104 (10), S. 1096–1101. Saatavissa: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.961041096> [viitattu 17.2.2020]

Folmar, L.C., Hemmer, M.J., Denslow, N.D., Kroll, K., Chen, J., Cheek, A., Richman, H., Meredith, H., Grau, E.G., 2002. A comparison of the estrogenic potencies of estradiol, ethynylestradiol, diethylstilbestrol, nonylphenol and methoxychlor in vivo and in vitro [verkkodokumentti]. *Aquatic Toxicology*, 60 (1), S. 101 – 110. Saatavissa:

<https://www-sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0166445X01002764> [viitattu 15.2.2020]

Furlong, E.T., Gray, J.L., Quanrud, D.M., Teske, S.S., Esposito, K., Marine, J., Ela, W.P., Stinson, B., Kolpin, D.W., Phillips, P.J., 2010. Fate of Estrogenic Compounds during Municipal Sludge Stabilization and Dewatering [verkkodokumentti]. United States of America: WERF. 04-HHE-6. Saatavissa: http://www.thermopileproject.com/wp-content/uploads/2014/06/WERF_EndocrineDisruptors.pdf [viitattu 17.2.2020]. 178 s.

Gagne, F., Blaise, C., André, C., 2006. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes [verkkodokumentti]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 64 (3), S. 329–336. Saatavissa:

<https://www-sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0147651305000825> [viitattu 17.2.2020]

Grandcément C., Seyssiecq I., Piram A., Wong-Wah-Chung P., Vanot G., Tiliacos N., Roche N., Doumenq P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review [verkkodokumentti]. *Water Research*, 111, S. 287–317. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135417300052?via%3Dihub> [viitattu 27.1.2020]

Gravato, C., Santos, M.A., 2003. Dicentrarchus labrax biotransformation and genotoxicity responses after exposure to a secondary treated industrial/urban effluent [verkkodokumentti]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55 (3), S. 300-306. Saatavissa: <https://www-sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0147651303000241> [viitattu 17.2.2020]

Hamid H., Eskicioglu C., 2012. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix [verkkodokumentti]. *Water Research*, 46 (18), S. 5813–5833. Saatavissa:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412005581> [viitattu 26.11.2019]

Herbstman, J.B., Sjodin, A., Kurzon, M., Lederman, S.A., Jones, R.S, Rauh, V., Needham, L.L., Tang, D., Niedzwiecki, M., Wang, R.Y., Perera, F., 2010 [verkkodokumentti]. Prenatal exposure to PBDEs and neurodevelopment. *Environmental Health Perspectives*, 118 (5), S. 712-719. Saatavissa:

<https://ehp.niehs.nih.gov/doi/full/10.1289/ehp.0901340> [viitattu 17.2.2020]

Hoeger, B., Hitzfeld, B., Kollner, B., Dietrich, D.R., van den Heuvel, M.R., 2005. Sex and low-level sampling stress modify the impacts of sewage effluent on the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) immune system [verkkodokumentti]. *Aquatic Toxicology*, 73 (1), S. 79–90. Saatavissa: <https://www.sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0166445X05000780> [viitattu

17.2.2020]

Hohenblum, P., Gans, O., Moche, W., Scharf, O., Lorbeer, G., 2004. Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria [verkkodokumentti]. *Science of the Total Environment*, 333 (1), 185-193.

Saatavissa: <https://www.sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0048969704003420> [viitattu 15.2.2020]

Huang, L.W., Pu, Y.B., Alam, S., Birch, L., Prins, G.S., 2004. Estrogenic regulation of signaling pathways and homeobox genes during rat prostate development [verkkodokumentti]. *Journal of Andrology*, 25(3), S. 330-337. Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/j.1939-4640.2004.tb02796.x?sid=vendor%3Adatabase> [viitattu

17.2.2020]

Jaakkola, S., Lyytinen, H.K., Dyba, T., Ylikorkala, O., Pukkala, E., 2011. Endometrial cancer associated with various forms of postmenopausal hormone therapy: a case control study [verkkodokumentti]. *International Journal of Cancer*, 128(7), S. 1644-1651.

Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ijc.25762> [viitattu 17.2.2020]

Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C.R., Brighty, G., Sumpter, J.P., 1998. Widespread sexual disruption in wild fish [verkkodokumentti]. *Environmental Science and Technology*, 32 (17), S. 2498-2506. Saatavissa: <https://pubs-acsc-org.pc124152.oulu.fi:9443/doi/full/10.1021/es9710870> [viitattu 15.2.2020]

- Jobling, S., Beresford, N., Nolan, M., Rodgers-Gray, T., Brighty, G.C., Sumpter, J.P., Tyler, C.R., 2002a. Altered sexual maturation and gamete production in wild roach (*Rutilus rutilus*) living in rivers that receive treated sewage effluents [verkkodokumentti]. *Biology of Reproduction*, 66 (2), S. 272–281. Saatavissa: <https://academic.oup.com/biolreprod/article/66/2/272/2723352> [viitattu 17.2.2020]
- Jobling, S., Coey, S., Whitmore, J.G., Kime, D.E., Van Look, K.J.W., McAllister, B.G., Beresford, N., Henshaw, A.C., Brighty, G., Tyler, C.R., Sumpter, J.P., 2002b. Wild intersex roach (*Rutilus rutilus*) have reduced fertility [verkkodokumentti]. *Biology of Reproduction*, 67 (2), S. 515–524. Saatavissa: <https://academic.oup.com/biolreprod/article/67/2/515/2683489> [viitattu 17.2.2020]
- Johnson A.C., Williams R.J., 2004. A model to estimate influent and effluent concentrations of estradiol, estrone, and ethinylestradiol at sewage treatment works [verkkodokumentti]. *Environmental science and technology*, 38 (13), S. 3649-3658. Saatavissa: <https://pubs-acrs-org.pc124152 oulu.fi:9443/doi/full/10.1021/es035342u> [viitattu 15.2.2020]
- Kjær, J., Olsen, P., Bach, K., Barlebo, H.C., Ingerslev, F., Hansen, M., Sørensen, B.H., 2007. Leaching of estrogenic hormones from manure-treated structured soils [verkkodokumentti]. *Environmental Science and Technology*, 41 (11), S. 3911–3917. Saatavissa: <https://pubs-acrs-org.pc124152 oulu.fi:9443/doi/10.1021/es0627747> [viitattu 17.2.2020]
- Komori, K., Tanaka, H., Okayasu, Y., Yasojima, M., Sato, C., 2004. Analysis and occurrence of estrogen in wastewater in Japan [verkkodokumentti]. *Water Science and Technology*, 50 (5), S. 93 - 100. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/8216753_Analysis_and_Occurrence_of_Estrogen_in_Wastewater_in_Japan [viitattu 17.2.2020]
- Kostich M., Flick R., Martinson J., 2013. Comparing predicted estrogen concentrations with measurements in US waters [verkkodokumentti]. *Environmental Pollution*, 178, S. 271-277. Saatavissa: <https://www-sciencedirect-com.pc124152 oulu.fi:9443/science/article/pii/S0269749113001437> [viitattu 15.2.2020]
- Labadie P., Cundy A., Stone K., Andrews M., Valbonesi S., Hill E., 2007. Evidence for the migration of steroidal estrogens through river bed sediments [verkkodokumentti].

Environmental Science and Technology, 41 (12), S. 4299–4304. Saatavissa: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es063062j> [viitattu 30.1.2020]

Langston, W.J., Bebianno, M.J., Burt, G.R., 1998. Metal handling strategies in molluscs [verkkodokumentti]. *Metal Metabolism in Aquatic Environments*, S. 219 – 283. Saatavissa: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4757-2761-6_8#citeas [viitattu 15.2.2020]

Langston W., Burt G., Chesman B., Vane C., 2005. Partitioning, bioavailability and effects of oestrogens and xeno-oestrogens in the aquatic environment [verkkodokumentti] *Journal of the Marine Biological Association of the UK*, 85 (1), S. 1–31. Saatavissa: http://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/18696/1/JMBA_review.pdf [viitattu 30.1.2020]

Laurenson J.P., Bloom R.A., Page S., Sadrieh N., 2014. Ethinyl estradiol and other human pharmaceutical estrogens in the aquatic environment: a review of recent risk assessment data [verkkodokumentti]. *The AAPS Journal*, 16(2), S. 299-310. Saatavissa: <https://link-springer-com.pc124152.oulu.fi:9443/article/10.1208%2Fs12248-014-9561-3> [viitattu 15.2.2020]

Leppäluoto, J., Kettunen, R., Rintamäki, H., Vakkuri, O., Vierimaa, H., Lähti, S., 2013. *Anatomia ja fysiologia: rakenteesta toimintaan*. Helsinki: WSOY Oppimateriaalit Oy, 502 s. ISBN 978-952-63-0105-1

Liney, K.E., Hagger, J.A., Tyler, C.R., Depledge, M.H., Galloway, T.S., 2006. Health effects in fish of long-term exposure to effluents from wastewater treatment works [verkkodokumentti]. *Environmental Health Perspectives*, 114 (1), S. 81–89. Saatavissa: https://ehp-niehs.nih.gov.pc124152.oulu.fi:9443/doi/full/10.1289/ehp.8058?url_ver=Z39.88-2003&rfr_id=ori:rid:crossref.org&rfr_dat=cr_pub%3dpubmed [viitattu 17.2.2020]

Liu Z., Kanjo Y., Mizutani S., 2009a. Urinary excretion rates of natural estrogens and androgens from humans, and their occurrence and fate in the environment: A review [verkkodokumentti]. *Science of the Total Environment*. 407 (18), S. 4975-4985. Saatavissa: <https://www-sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0048969709005567> [viitattu 15.2.2020]

Liu, Z.H., Kanjo, Y., Mizutani, S., 2009b. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment e physical means, biodegradation, and

- chemical advanced oxidation: a review [verkkodokumentti]. *Science of the Total Environment*, 407 (2), S. 731 - 748. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969708008942?via%3Dihub> [viitattu 17.2.2020]
- Ma, C., Qin, D., Sun, Q., Zhang, F., Liu, H., Yu, C.-P., 2016. Removal of environmental estrogens by bacterial cell immobilization technique [verkkodokumentti]. *Chemosphere* 144, S. 607–614. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515301016> [viitattu 16.2.2020]
- Maletz, S., Floehr, T., Beier, S., Klümper, C., Brouwer, A., Behnisch, P., Higley, E., Giesy, J.P., Hecker, M., Gebhardt, W., Linnemann, V., Pinnekamp, J., Hollert, H., 2013. In vitro characterization of the effectiveness of enhanced sewage treatment processes to eliminate endocrine activity of hospital effluents [verkkodokumentti]. *Water Research*, 47 (4), S. 1545 - 1557. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135412008755?via%3Dihub> [viitattu 17.2.2020]
- Marti E., Batista J., 2013. Impact of secondary treatment types and sludge handling processes on estrogen concentration in wastewater sludge [verkkodokumentti]. *Science of the Total Environment*, 470-471, S. 1056–1067. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971301214X> [viitattu 15.1.2020]
- Nghiem, L.D., Manis, A., Soldenhoff, K., Schäfer, A.I., 2004. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes [verkkodokumentti]. *Journal of Membrane Science*, 242 (1-2), S. 37–45. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738804003333> [viitattu 17.2.2020]
- Pal, A., Gin, K.Y-H., Lin, A.Y-C., Reinhard, M., 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects [verkkodokumentti]. *Science of the Total Environment*, 408 (24), S. 6062–6069. Saatavissa: <https://www-sciencedirect-com.pc124152 oulu.fi:9443/science/article/pii/S0048969710009873> [viitattu 17.2.2020]
- Paronen P., 2012. Viinikanlahden puhdistamon typenpoisto DN-prosessilla [verkkodokumentti] Tampere: Tampereen ammattikorkeakoulu, 50 s. Saatavissa: <https://www.theseus.fi/handle/10024/41237> [viitattu 16.1.2020]
- Pelto-Huikko A., Vieno N., 2009. Vesikoulu Tietopaketti jätevedestä, sen puhdistuksesta ja ympäristövaikutuksista Suomessa [verkkodokumentti]. Rauma: Vesi-instituutti

WANDER/Prizztech Oy, 16 s. Saatavissa: http://www.vesikoulu.fi/assets/docs/vesikoulu_tietopaketti_jatevedesta.pdf [viitattu 9.1.2020]

Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2015. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring [verkkodokumentti]. *Water Research*, 72, S. 3–27. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135414006307> [viitattu 17.2.2020]

Pirhonen H., 2016. MBR-teknologian energia- ja ympäristötehokkuutta mittaavien tunnuslukujen selvitys ja vertailu perinteiseen aktiivilieteprosessiin [verkkodokumentti]. Mikkeli: Mikkelin ammattikorkeakoulu, 63 s. Saatavissa: <https://www.theseus.fi/handle/10024/108381> [viitattu 11.1.2020]

Porras, S., Hyytinen, E., Koponen, M., Heinälä, M., Santonen, T., 2015. Hormonitoimintaa häiritseville kemikaaleille altistuminen työpaikoilla: esiselvitysprojekti [verkkodokumentti]. Helsinki: Työterveyslaitos, 101 s. ISBN 978-952-261-522-0. Saatavissa: http://www.julkari.fi/bitstream/handle/10024/125875/Hormonitoimintaa_hairitseville_kemikaaleille_altistuminen_web.pdf?sequence=1&isAllowed=y [viitattu 9.12.2019]

Price, M.A., Jurd, R.D., Mason, C.F., 1997. A field investigation into the effect of sewage effluent and general water quality on selected immunological indicators in carp (*Cyprinus carpio*L.) [verkkodokumentti]. *Fish and Shellfish Immunology*, 7 (3), S. 193–207. Saatavissa: <https://www-sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S1050464896900741> [viitattu 17.2.2020]

Prins, G.S., Korach, K.S., 2008. The role of estrogens and estrogen receptors in normal prostate growth and disease [verkkodokumentti]. *Steroids*, 73(3), S. 233-244. Saatavissa: <https://www-sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0039128X07002103> [viitattu 17.2.2020]

Schröder P., Helmreich B., Škrbić B., Carballa M., Papa M., Pastore C., Emre Z., Oehmen A., Langenhoff A., Molinos M., Dvarioniene J., Huber C., Tsagarakis K., Martinez-Lopez E., Pagano S., Vogelsang C., Mascolo G., 2016. Status of hormones and painkillers in wastewater effluents across several European states—considerations for the EU watch list concerning estradiols and diclofenac [verkkodokumentti] *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (13), S. 12835–12866. Saatavissa:

<https://link-springer-com.pc124152.oulu.fi:9443/article/10.1007%2Fs11356-016-6503-x> [viitattu 30.1.2020]

Shareef, A., Angove, M.J., Wells, J.D., Johnson, B.B., 2006. Aqueous solubilities of estrone, 17 β -estradiol, 17 α -ethynylestradiol, and bisphenol A [verkkodokumentti]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51 (3), S. 879–881. Saatavissa: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je050318c> [viitattu 17.2.2020]

Sikanen T., 2016. Ympäristövaikutukset lääkkeen elinkaareissa [verkkodokumentti]. *Sic!*, 3, S. 37–39. Saatavissa: http://www.julkari.fi/bitstream/handle/10024/131112/3_16_37-39%20Ymp%20rist%20vaikutus%20l%20elinkaareissa.pdf?sequence=1&isAllowed=y [viitattu 20.1.2020]

Sipma J., Osuna B., Collado N., Monclús H., Ferrero G., Comas J., Rodriguez-Roda I., 2009. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge system [verkkodokumentti]. *Desalination*, 250 (2), S. 653–659. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916409010169?via%3Dihub> [viitattu 13.1.2020]

Smolders, R., Bervoets, L., De Boeck, G., Blust, R., 2002. Integrated condition indices as a measure of whole effluent toxicity in zebrafish (*Danio rerio*) [verkkodokumentti]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 21 (1), S. 87–93. Saatavissa: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etc.5620210113> [viitattu 17.2.2020]

Tan, B.L.L., Hawker, D.W., Mueller, J.F., Leusch, F.D.L., Tremblay, L.A., Chapman, H.F., 2007. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia [verkkodokumentti]. *Environment International*, 33 (5), S. 654 - 669. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016041200700013X> [viitattu 17.2.2020]

Travis, R.C., Key, T.J., 2003. Estrogen exposure and breast cancer risk [verkkodokumentti]. *Breast Cancer Research*, 5(5), S. 239-247. Saatavissa: <https://breast-cancer-research.biomedcentral.com/articles/10.1186/bcr628> [viitattu 17.2.2020]

Underwood, J.C., Harvey, R.W., Metge, D.W., Repert, D.A., Baumgartner, L.K., Smith, R.L., Roane, T.M., Barbel, L.B., 2011. Effects of antimicrobial sulfomethoxazole on

groundwater bacterial enrichment [verkkodokumentti]. *Environmental Science Technology*, 45, S. 3096–3101. Saatavissa: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es103605e> [viitattu 15.2.2020]

Vahter, M., 2008. Health effects of early life exposure to arsenic [verkkodokumentti]. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 102 (2), S. 204–211. Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1742-7843.2007.00168.x> [viitattu 17.2.2020]

Vieno N., 2014. Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla – hankkeen loppuraportti [verkkodokumentti]. Helsinki: Suomen Vesilaitosyhdistys ry, 279 s. ISBN 978-952-6697-02-4. Saatavissa: https://www.vvy.fi/site/assets/files/1617/haitalliset_aineen_jatevedenpuhdistamoilla_hankkeen_loppuraportti.pdf [viitattu 10.12.2019]

Vella K., 2015. Komission täytäntöönpanopäätös (EU) 2015/495 [verkkodokumentti]. Euroopan unionin virallinen lehti, 58 (L 78). Brysseli: Euroopan komissio, 40–42 s. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015D0495&from=EN> [viitattu 7.2.2020]

Välitalo P., 2016a. Hormonitoimintaa häiritsevät aineet puhdistetuissa jätevesissä [verkkodokumentti]. *Vesitalous*, 57 (5), S. 9–11. Saatavissa: https://www.vesitalous.fi/wp-content/uploads/2016/10/VT1605_lowres.pdf [viitattu 20.1.2020]

Välitalo P., Perkola N., Seiler T.H., Sillanpää M., Kuckelcorn J., Mikola A., Hollert H., Schultz E., 2016b. Estrogenic activity in Finnish municipal wastewater effluents [verkkodokumentti]. *Englanti: Water Research* 88, S. 740–749. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415303201> [viitattu 10.12.2019]

Writer, J.H., Ryan, J.N., Keefe, S.H., Barber, L.B., 2011. Fate of 4-nonylphenol and 17 β -estradiol in the Redwood River of Minnesota [verkkodokumentti]. *Environmental Science and Technology*, 46 (2), S. 860–868. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/51972260_Fate_of_4-Nonylphenol_and_17b-Estradiol_in_the_Redwood_River_of_Minnesota [viitattu 17.2.2020]

Wijekoona K., Haia F., Kangb J., Priceb W., Guoc W., Ngoc H., Nghiem L., 2013. The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment [verkkodokumentti]. *Biosource technology* 144, S. 247–254.

Saatavissa: <https://www.sciencedirect-com.pc124152 oulu.fi:9443/science/article/pii/S0960852413010250> [viitattu 13.1.2020]

Xuan, R., Blassengale, A.A., Wang, Q., 2008. Degradation of estrogenic hormones in a silt loam soil [verkkodokumentti]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (19), S. 9152–9158. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/23243924_Degradation_of_Estrogenic_Hormones_in_a_Silt_Loam_Soil [viitattu 17.2.2020]

Ying G., Kookana R., Rub Y., 2002. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment [verkkodokumentti]. *Environment International*, 28 (6), S. 545–551. Saatavissa: <https://www.sciencedirect-com.pc124152 oulu.fi:9443/science/article/pii/S0160412002000752> [viitattu 29.1.2020]

Ying, G.-G., Kookana, R.S., Dillon, P., 2003. Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material [verkkodokumentti]. *Water Research*. 37 (15), S. 3785–3791. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135403002616> [viitattu 17.2.2020]

Ying, G.G., Kookana, R.S., 2005. Sorption and degradation of estrogen-like-endocrine disrupting chemicals in soil [verkkodokumentti]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (10), S. 2640–2645. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/7500279_Sorption_and_Degradation_of_Estrogen-Like-Endocrine_Disrupting_Chemicals_in_Soil [viitattu 17.2.2020]

Yoon, Y.M., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C., Yoon, J., 2007. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes [verkkodokumentti]. *Desalination*, 202 (1-3), S. 16–23. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916406011908> [viitattu 17.2.2020]

Zuo, Y., Zhang, K., Zhou, S., 2013. Determination of estrogenic steroids and microbial and photochemical degradation of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in lake surface water, a case study [verkkodokumentti]. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 15 (8), S. 1529–1535. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/240309635_Determination_of_estrogenic_steroids_and_microbial_and_photochemical_degradation_of_17a-ethinylestradiol_EE2_in_lake_surface_water_a_case_study [viitattu 17.2.2020]