

4. konferenca z mednarodno udeležbo
Konferenca VIVUS – s področja kmetijstva, naravovarstva, hortikulture in floristike ter živilstva in prehrane
»Z znanjem in izkušnjami v nove podjetniške priložnosti«
20. in 21. april 2016, Biotehniški center Naklo, Strahinj 99, Naklo, Slovenija

4th Conference with International Participation

Conference VIVUS – on Agriculture, Environmentalism, Horticulture and Floristics, Food Production and Processing and Nutrition

»With Knowledge and Experience to New Entrepreneurial Opportunities«

20th and 21th April 2016, Biotechnical Centre Naklo, Strahinj 99, Naklo, Slovenia

Tehnologija elektrokemijske oksidacije za zmanjševanje odpadnih onesnažil v sledovih iz vode

Tinkara Rozina

Envit d.o.o., Slovenija, tinkara.rozina@envit.si

Anita Klančar

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za farmacijo, Slovenija, anita.klancar@ffa.uni-lj.si

Jurij Trontelj

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za farmacijo, Slovenija, jurij.trontelj@ffa.uni-lj.si

Robert Roškar

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za farmacijo, Slovenija, robert.roskar@ffa.uni-lj.si

Albin Kristl

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za farmacijo, Slovenija, albin.kristl@ffa.uni-lj.si

Andrej Meglič

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Slovenija, Andrej.Meglič@bf.uni-lj.si

Maša Čater

Arhel d.o.o., Slovenija, masa.cater@arhel.si

Neža Finžgar

Envit d.o.o., Slovenija, neza.finzgar@envit.si

Maja Zupančič Justin

Arhel d.o.o., Slovenija, maja.justin@arhel.si

Izveček

Nekateri ostanki zdravil in fitofarmaceutskih sredstev so zaradi svoje strukture v okolju biološko težko razgradljivi. Razlogi za pojavljanje izvornih učinkovin in njihovih bioaktivnih metabolitov so nenadzorovani izpusti iz industrije, ekskrecija, nepravilno odlaganje zdravil iz gospodinjstev in njihovo neučinkovito odstranjevanje v čistilnih napravah. V komunalnih čistilnih napravah se večkrat poleg primarne in sekundarne stopnje čiščenja izvaja tudi dezinfekcija vode s kloriranjem in UV-sevanjem, ki sta v primeru zdravil in fitofarmaceutskih sredstev neučinkovita. Namen naše raziskave je bil testirati razgradljivost osmih zdravil in dveh fitofarmaceutikov v postopku elektrokemijske oksidacije z uporabo z borom dopirane diamantne elektrode (BDD). Preizkus smo opravili pri dveh pretokih in dveh koncentracijah mešanice učinkovin (10 in 100 µg/L vsake učinkovine). Vsebnost amoksicilina, ciprofloksacina, metoprolola, imatiniba, bisoprolola, fluoksetina, karbamazepina in diklofenaka pri koncentraciji 10 µg/L posamezne snovi – koncentraciji, ki jo lahko pričakujemo v komunalnih odpadnih vodah, je po enournem tretiranju in gostoti toka 37,5 mA/cm² padla za več kot 80 %. Stopnja razgradnje pri višji koncentraciji je bila nižja, okrog 40 %. Primerjava pretokov je pokazala večjo razgradnjo pri hitrejšem pretoku (3,2 mL/s) kot pri počasnejšem (0,8 mL/s), kar je posledica boljšega odzračevanja in kontakta molekul onesnažil s hidroksilnimi radikali. Metoda

elektrokemijske oksidacije je pokazala obetavne rezultate in potencial za uporabo v končnih stopnjah čiščenja odpadnih voda.

Ključne besede: čiščenje odpadne vode, elektrolitska celica, zdravilne učinkovine, fitofarmaceutiki, hidroksilni radikali, mikroonesnažila, z borom dopirana diamantna anoda

Electrochemical oxidation technology for the reduction of refractory trace pollutants from water

Abstract

Some pharmaceuticals (P) and phytopharmaceuticals (PP) are due to their chemical structure slowly biodegradable pollutants in the environment. The reasons for occurrence of original molecules and their bioactive metabolites in waters include uncontrolled discharges from industry, excretion, improper disposal of medicines from households and ineffectiveness of wastewater treatment plants. Specifically disinfection of water with chlorination and UV radiation, which is carried out in sewage treatment plants in addition to primary and secondary wastewater treatment, is often ineffective for degradation of P and PP and their metabolites. The aim of our study was to examine the removal of eight P and two PP by using anode electrochemical oxidation with boron-doped diamond anode (BDD). Tests were carried out at two flows and two mixtures with different concentrations of active ingredients (10 in 100 $\mu\text{g/L}$ of each ingredient). The concentration of 10 $\mu\text{g/L}$ of amoxicillin, ciprofloxacin, metoprolol, imatinib, bisoprolol, fluoxetine, carbamazepine and diclofenac, which is typically expected in sewage, decreased by more than 80% after one-hour treatment using 37.5 mA/cm^2 current density. The removal efficiency at higher concentration was lower, around 40%. Higher degradation rate was observed in faster (3.2 mL/s) compared to slower flow rate (0.8 mL/s). This can be contributed to better de-aeration and contact of molecules with hydroxyl radicals. Electrochemical oxidation showed promising results and potential for application in the final steps of wastewater treatment.

Key words: boron doped diamond anode, electrolytic cell, hydroxyl radicals, micropollutants, pharmaceuticals, phytopharmaceuticals, wastewater treatment

1 Uvod

O odpornih (refraktornih) oziroma nerazgradljivih onesnažilih govorimo takrat, ko so le-ta biološko nerazgradljiva ali celo toksična za mikroorganizme. Po navadi gre za organske molekule z močnimi vezmi in aromatskimi obroči, kot so fitofarmaceutska sredstva (pesticidi, herbicidi), različne industrijske kemikalije, fenolne spojine in druge spojine ogljikovodikov s klorom. V uporabi je tudi vse več zdravil v humani medicini in veterini. Vse več poročil govori o pojavljanju ostankov zdravil (izvornih učinkovin in njihovih bioaktivnih metabolitov) v okolju. Do izpustov v okolje prihaja zaradi nepravilnega odlaganja viškov zdravil v gospodinjstvih in bolnišnicah, nenadzorovanih izpustov iz proizvodnje, ekskrecije z urinom in blatom po zaužitju pri ljudeh in živalih, uporabe zdravil v ribogojnicah in navsezadnje zaradi njihovega neučinkovitega odstranjevanja v čistilnih napravah. Danes govorimo o novo pojavljajočih se onesnažilih v okolju, saj so se mnoga pojavila v okolju šele nedavno, z začetkom njihove rabe v medicini. Eden od razlogov za njihovo pozno prepoznavo so omejitve analitskih metod, saj se le-ti pogosto pojavljajo v ekstremno nizkih koncentracijah. Zato jih imenujemo tudi mikroonesnažila.

Obstaja veliko poročil o prisotnosti zdravilnih učinkovin v iztokih komunalnih čistilnih naprav (Huerta-Fontela et. al., 2011; Richardson et al., 2014; Zuccato et al., 2011), kjer prihaja do njihove nepopolne odstranitve po procesih sorbcije, biorazgradnje, fotorazgradnje in ostalih procesih, ki se

izvajajo v fazah primarne in sekundarne stopnje čiščenja odpadnih voda (npr. koagulacija, izhlapevanje, adsorpcija, sedimentacija, filtracija). Danes je že splošno sprejeto, da lahko stalna povišana prisotnost antibiotikov v okolju povečuje rezistenco mikroorganizmov nanje (Lindberg et al., 2004). Nekatera zdravilne učinkovine delujejo kot endokrini motilci na ljudi in živali (Westerhoff et al., 2005). Poleg tega je zelo težko predvideti njihovo učinkovanje in strupenost ob njihovem pojavljanju v okolju v kompleksnih mešanica. Navedena dejstva kažejo potrebo po celoviti odstranitvi zdravil in njihovih metabolitov iz vode, da bi se izognili njihovim negativnim učinkom na zdravje.

V komunalnih čistilnih napravah velikokrat izvajajo poleg primarne in sekundarne stopnje čiščenja tudi dezinfekcijo vode pred njenim izpustom v okolje. V ta namen se uporabljata kloriranje in UV-sevanje, ki pa nista učinkovita pri razgradnji obstojnih organskih onesnažil, kot so ostanki zdravilnih učinkovin v vodah (Khetan in Collins, 2007; Suárez et al., 2008; Sires in Brillas, 2012). Za učinkovitejša sta se izkazala ozoniranje in uporaba naprednih oksidacijskih postopkov (AOP, ang. advanced oxidation processes). V okviru AOP govorimo o kemijskih, fotokemijskih in elektrokemijskih metodah, ki temeljijo na tvorbi pretežno hidroksilnih radikalov, ki nastajajo neposredno iz vode. Delujejo kot ključni oksidacijski agensi v razgradnji onesnažil. Hidroksilni radikali so zelo močni oksidanti, sposobni neselektivne reakcije z večino organskih spojin, ki lahko vodi preko hidroksilacije ali dehidrogenacije do njihove končne mineralizacije.

V prispevku smo predstavili rezultate laboratorijskih preiskav preizkusa razgradljivosti zdravilnih učinkovin in fitofarmaceutskih sredstev z elektrokemijsko oksidacijo. Testiranje je potekalo pri dveh različnih pretokih in dveh različnih koncentracijah mešanice izbranih spojin. Namen laboratorijskih testiranj je bil ovrednotiti potencial elektrolitske celice za njeno uporabo v zadnji stopnji čiščenja odpadne vode, v kateri so še vedno pričakovane povišane vrednosti zdravil. Predstavili smo osnovni potek reakcij v procesu elektrokemijske anodne oksidacije. Rezultati analiz predstavljajo pripravljalni del aktivnosti v okviru projekta LIFE PharmDegrade – Razgradnja zdravilnih učinkovin iz odpadnih voda domov za ostarele in bolnišnic.

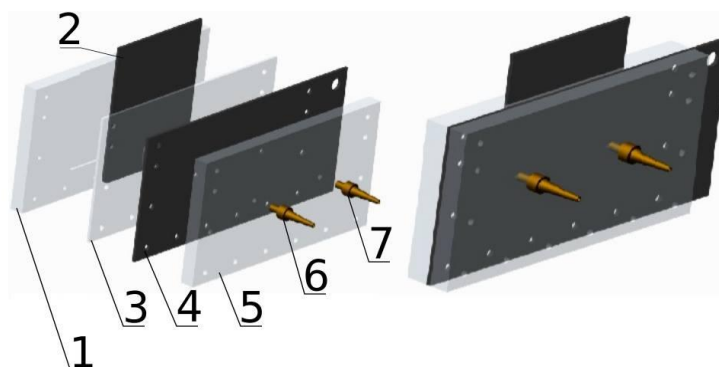
2 Materiali in metode

Laboratorijske poskuse smo izvajali z uporabo embalarane vode Dana[®], ki smo ji dodali izbrane koncentracije snovi, ki so jih v zadnjem času pogosto zaznali v vodnih telesih in odpadnih vodah. Uporabili smo standarde osmih aktivnih zdravilnih učinkovin: amoksicilin, ciprofloksacin (antibiotika), metoprolol, bisoprolol (beta-blokatorja), fluoksetin (antidepresiv), karbamazepin (antileptik), klofibrinska kislina (fibrat) in diklofenak (antirevmatik) dobaviteljev Sigma-Aldrich in AppliChem GmbH (oboje Nemčija) in Sequoia Researcher products (Velika Britanija) in dveh fitofarmaceutikov, atrazina in simazina (Sigma-Aldrich, Nemčija). Pripravili smo čiste raztopine analitov, pri čemer smo s precizno tehtnico (Mettler Toledo, ZDA) natehtali 5,0 mg posameznega analita in ga raztopili v 5,0 mL metanola do koncentracije 1 mg/mL. Z nadaljnjim redčenjem z vodo Dana[®] smo dosegli končne zelene koncentracije analitov: 10 in 100 µg/L.

Analiza vzorcev je potekala na tekočinskem kromatografu ultravisoke zmogljivosti (UHPLC) Agilent Infinity 1290, sklopljenim z masnim detektorjem vrste trojni kvadrupol Agilent 6460 (Agilent Technologies, ZDA). Kromatografski pogoji so bili enotni za vse analite, nastavitve masnega analizatorja pa so se razlikovali glede na posamezni analit. Preostale osnovne fizikalno-kemijske parametre (pH, temperaturo) smo spremljali z Multi 3430 set F (WTW, Nemčija). Kemijsko potrebo po kisiku smo izmerili s pomočjo testa Nanocolor (Machery-Nagel, Nemčija).

Tretiranje vode je potekalo v enokomorni elektrolitski celici z ohišjem iz pleksi stekla (Arhel d.o.o., Slovenija). Elektrolitsko celico sta sestavljali dve elektrodi površine 8 cm², postavljeni 2 mm narazen (slika 1). Anodo je predstavljala z borom dopirana diamantna (BDD) elektroda (Diachem, Condias, Nemčija), katodo pa elektroda iz nerjavnega jekla. Delovni volumen elektrolitske celice je znašal 1,6

mL. Vsakokrat smo tretirali 0,5 L vzorca. Pretok (0,8 mL/s in 3,2 mL/s) smo uravnavali s pomočjo peristaltične črpalke Masterflex EW-07553-75 (Cole-Parmer, ZDA). Vir enosmernega električnega toka je bil napajalnik GPS-4303 (Gwinstek, Kitajska). Gostota toka je znašala 37,5 mA/cm². Poskusi so bili izvedeni pri sobni temperaturi. V prispevku so prikazani rezultati zmanjšanja koncentracije posamezne učinkovine v vzorcih vode, odvzetih po 10, 30 in 60 minutah tretiranja. Mešanico z nizko koncentracijo (10 µg/L) posamezne učinkovine smo tretirali pri pretoku 0,8 mL/s, mešanico z 10-krat višjo koncentracijo učinkovin pa pri pretoku 0,8 in 3,2 mL/s. Vsak poskus smo izvedli v dveh ponovitvah.



Slika 1: Na levi strani je prikazana skica razstavljenega elektrolitske celice z vidnim vtočnim (6) ter iztočnim cevnim priključkom (7), BDD (4) in nerjavno elektrodo (2) ter vmesnim distančnikom iz pleksi stekla (3), ki zagotavlja 2 mm razmik med elektrodama. Prednja (1) in hrbtna nosilna plošča (5) iz pleksi stekla predstavljata ohišje celice; na desni strani slike je prikazana elektrolitska celica v operativnem stanju.

3 Rezultati in razprava

3.1 Osnovni procesi elektrokemijske anodne oksidacije pri odstranjevanju kompleksnih organskih onesnažil

V zadnjem času je bilo opravljenih veliko raziskav, ki se nanašajo na ozonacijo vode in različne AOP pri obdelavi vode, obremenjene z obstojnimi organskimi onesnažili, kot so ostanki zdravil. AOP nastopajo v različnih kombinacijah, od kemijskih AOP (s kombinacijo uporabe O₃/H₂O₂ in Fentonovega reagenta (Fe²⁺/H₂O₂), ultrazvoka) in fotokemijskih AOP (z uporabo O₃/UV, H₂O₂/UV, foto-Fentonove reakcije (Fe²⁺/H₂O₂/UV) in UV/TiO₂ katalize), izvajanih samostojno ali v kombinaciji s fizikalno-kemijskimi in biološkimi metodami čiščenja vode. V prispevku predstavljamo rezultate elektrokemijskega AOP anodne oksidacije z uporabo BDD anode. Med preostala dva elektrokemijska AOP štejemo še elektro-Fentonov proces (EF) in foto-elektro-Fentonov proces (FEF) kot možna načina za odstranjevanje zdravilnih učinkovin. V zadnjih treh primerih gre za uporabo električne energije za razgradnjo oziroma oksidacijo onesnažil v vodi. Za razliko od slednjih poznamo tudi tehnologije elektro-separacije, ki omogočajo odstranitev molekul onesnažil iz vodnega medija brez spremembe njihove kemijske strukture, kot so npr. elektrodializa, elektrokoagulacija in interna mikro-elektroliza (Sires in Brillas, 2012).

Najpogosteje uporabljeni elektrokemijski pristop v remediaciji odpadne vode je elektrokemijska oksidacija, poimenovana tudi anodna oksidacija, katere rezultate predstavljamo v nadaljevanju. V procesu prihaja do oksidacije onesnažila v elektrolitski celici z (i) neposrednim prehajanjem elektronov na anodo in (ii) s posredno povzročeno oksidacijo preko heterogene skupine reaktivnih oksidativnih spojin (ROS), ki nastajajo ob razpadu vode na anodi, kot so fizisorbirani hidroksilni radikali (•OH) (fizikalna vezava •OH na elektrodo) ali kemisorbirani (kemijsko vezan) »aktivni kisik« (Sires in Brillas, 2012). Tvorba ROS tako omogoča delno pretvorbo obstojnih organskih molekul v

lažje razgradljive oblike kot tudi njihovo popolno mineralizacijo. Razlike v nastajanju fizisorbiranih in kemisorbiranih oblik si razlagamo z modelom »aktivnih« in »neaktivnih« anod (Comninellis, 1994; Sires in Brillas, 2012). Tako so Pt, IrO₂, in RuO₂ predstavnice aktivnih, PbO₂, SnO₂ in BDD pa »neaktivnih« anod. V obeh primerih elektrod (označeno z M v formulah) prihaja z oksidacijo vode do tvorbe fizisorbiranih hidroksilnih radikalaov (M(•OH)) v reakciji (1). Pri »aktivnih« anodah prihaja nadalje do močne interakcije •OH s površino elektrode in do njegove pretvorbe v »aktivni kisik« oziroma superoksid (označen MO v reakciji (2)). Organska molekula (R) tako reagira s kemisorbiranim aktivnim kisikom na aktivni elektrodi, kot je označeno v formuli (3).



Pri »neaktivnih« anodah, kot je BDDA, je interakcija •OH s površino anode zelo šibka, zaradi česar lahko adsorbirani •OH neposredno reagirajo z organskimi molekulami do njihove končne mineralizacije.

V anodni oksidaciji nastajajo tudi druge ROS, kot sta H₂O₂ in O₃ (formuli 4 in 5), peroksodisulfat, peroksodikarbonat in peroksodifosfat ob prisotnosti sulfatov, karbonatov in fosfatov v vodi, pri čemer je fizisorbiran •OH najmočnejši oksidant. BDD anoda je poznana kot najmočnejša »neaktivna« elektroda z najvišjim potencialom tvorbe •OH.



Če odpadna voda vsebuje kloridne ione, prihaja v procesu anodne oksidacije tudi do tvorbe aktivnih klorovih spojin, kot so Cl₂, HClO, ClO⁻ in ClO₂⁻, ki lahko razgrajujejo organske spojine skupaj s preostalimi ROS (Panizza in Cerisola, 2009; Sires in Brillas, 2012). Proces se v tem primeru imenuje elektrooksidacija z aktivnim klorom. Ravnovesje med hipoklorovo kislino (HClO) in hipokloritnim ionom (ClO⁻) je pH odvisno. Možnost nastanka in akumulacije derivatov klora, trihalometanov in kloroaminov predstavlja eno od omejitev uporabe elektrooksidacijske metode ob prisotnosti aktivnega klora, oziroma potrebo po njihovi odstranitvi pred izpustom v okolje oziroma nadaljnjo rabo vode. Nastajanje ROS v procesu anodne oksidacije je tako še posebej pri odpadni vodi z vsebnostjo različnih snovi zelo kompleksno. Stopnja razgradnje posamezne organske molekule je tako odvisna od pH vode, temperature, mešanja, koncentracije prisotnega onesnažila in navsezadnje gostote dovedenega električnega toka in časa izpostavitve elektrokemijski oksidaciji.

3.2 Rezultati tretiranja mešanice zdravilnih učinkovin v postopku elektrokemijske anodne oksidacije

Temperatura vzorcev se je med 60-minutnim tretiranjem v povprečju povišala za 5 °C, pH pa se je znižal za 0,5 (s 7,6 na 7,1). Z naraščanjem časa izpostavitve elektrokemijski oksidaciji se je zmanjševala koncentracija vseh opazovanih onesnažil pri obeh pretokih in koncentracijah. V primeru ciprofloksacina, diklofenaka in amoksicilina smo izmerili stodontni upad koncentracije. Po desetih minutah tretiranja v koncentracijskem območju 10 µg/L so bile njihove koncentracije skoraj nezaznavne, medtem ko je bil potreben daljši čas tretiranja za zmanjšanje koncentracij preostalih snovi. Pri fitofarmaceutskih sredstvih, atrazinu in simazinu je bila razgradnja pri pretoku 0,8 mL/s in koncentracijah učinkovin 10 µg/L tudi po 60 minutah le okoli 50 %, pri višjih koncentracijah (100 µg/L) pa je razgradnja še nižja. Podobno velja tudi za klofibrinsko kislino, kar potrjuje povezavo med strukturo in odpornostjo snovi proti razgradnji oziroma njihovem potencialu oksidacije. Iz dobljenih rezultatov je razvidno, da se delež zmanjšanja koncentracije posamezne snovi oziroma učinkovitost

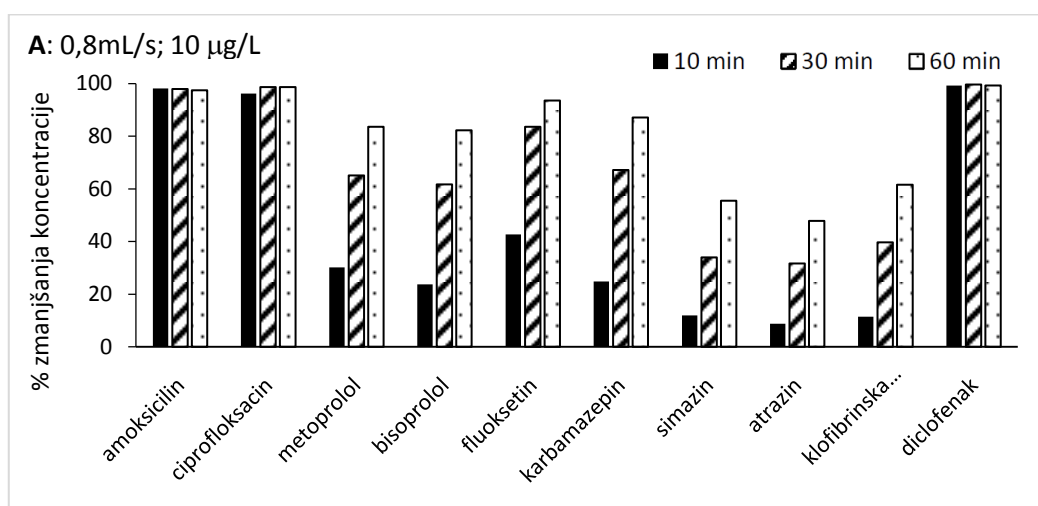
razgradnje razlikuje za vsako izbrano snov. Nekatere spojine so zelo reaktivne, medtem ko so druge zelo odporne proti oksidativni razgradnji.

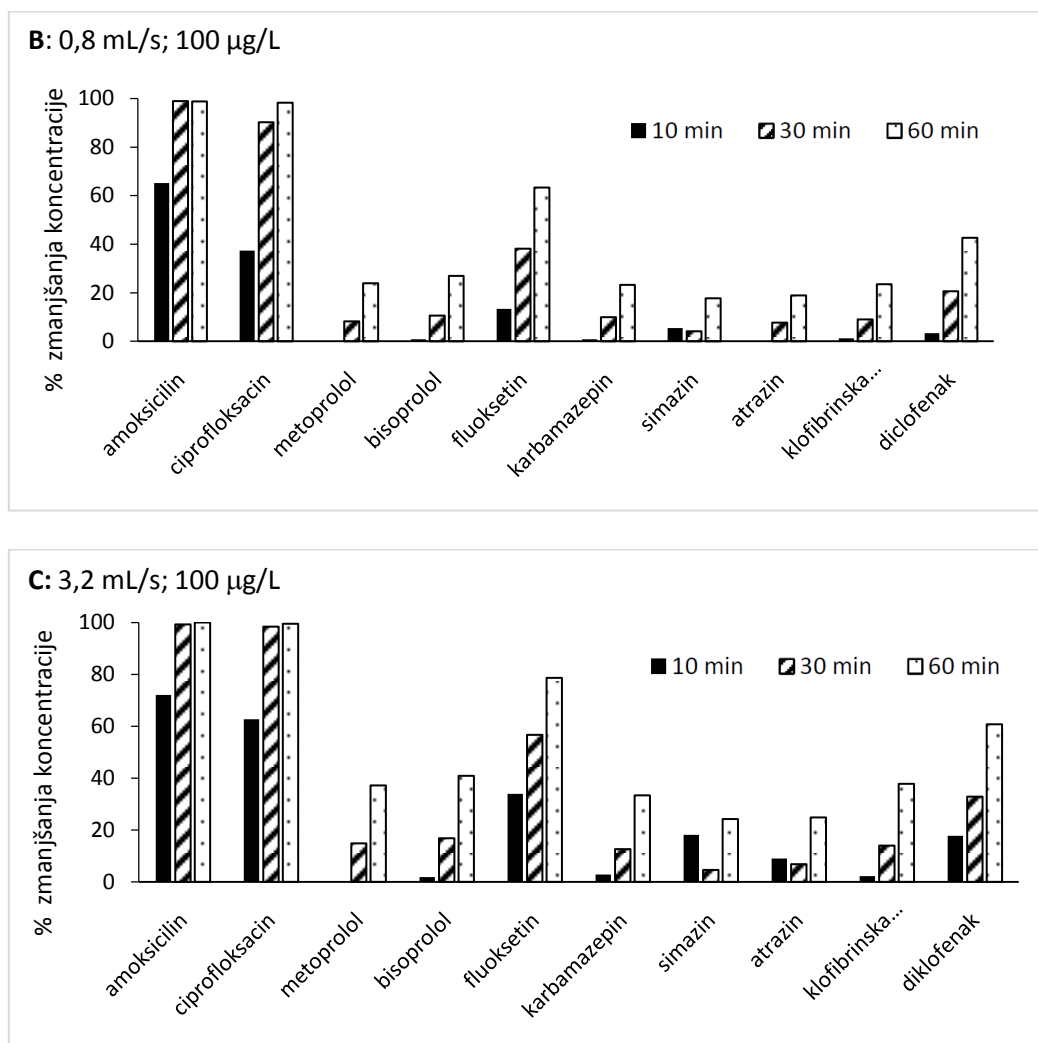
Za višji odstotek odstranitve bi potrebovali daljši čas tretiranja in/ali višjo gostoto toka, da bi proizvedli zadostno količino $\bullet\text{OH}$ oziroma ROS za razgradnjo molekul z močnimi vezmi. Mešanica s 100 $\mu\text{g/L}$ posamezne snovi je predstavljala zelo visoko kemijsko obremenitev vode, in sicer 1890 mg O_2/L , za oksidacijo katere dana količina nastalih $\bullet\text{OH}$ v okviru 60-minutnega poskusa ni zadostovala. Pri mešanici z 10 $\mu\text{g/L}$ posamezne snovi je bila kemijska obremenitev 200 mg O_2/L . Sposobnost doseganja zadovoljive razgradnje težko razgradljivih molekul z višjo gostoto toka in daljšim časom tretiranja so potrdili v študiji Sires et al. (2006), kjer so dosegli skoraj 100-odstotno razgradnjo klorofibrinske kisline po 260 minutah in gostoti toka 100 mA/cm^2 . Učinkovitost razgradnje so povečali tudi z dodatkom H_2SO_4 kot elektrolita (Polcaro et al., 2005). Ob tem nastajajo persulfatni ioni, ki so sicer šibkejši, vendar dolgoživ oksidant.

V sintetični mešanici s 100 $\mu\text{g/L}$ posamezne snovi smo zasledili v splošnem večji delež razgradnje pri hitrejšem pretoku (3,2 mL/s , slika 2 C) kot pri počasnejšem pretoku vode (0,8 mL/s , slika 2 B). Razlog lahko pripišemo večji turbulenci vodnega toka ob večjem pretoku in s tem večji možnosti stika raztopljenih molekul s $\bullet\text{OH}$, ki so v le rahli interakciji z BDD anodo (Sires in Brillas, 2012). Poleg tega se ob večjem pretoku bolje odstranjujejo plini, ki nastajajo v procesu elektrolize, ki sicer negativno vplivajo na učinkovitost razgradnje, ker zmanjšujejo delovno površino elektrod.

4 Zaključki

Laboratorijska testiranja učinkovitosti elektrolitske celice, opremljene z BDD anodo in katodo iz nerjavnega jekla, so pokazala obetavne rezultate za razgradnjo zdravilnih in fitofarmaceutskih učinkovin. Po 60 minutah tretiranja, gostoti toka 37,5 mA/cm^2 in koncentraciji posamezne snovi 10 $\mu\text{g/L}$, ki jo lahko pričakujemo tudi v odpadnih vodah, je koncentracija amoksicilina, ciprofloksacina, metoprolola, imatiniba, bisoprolola, fluoksetina, karbamazepina in diklofenaka padla za več kot 80 %. V nadaljnjih testiranjih elektrodnih materialov, pretokov, jakosti napajanja z električno energijo kot tudi stopnje in načina predčiščenja odpadne vode bomo optimizirali elektrolitsko razgradnjo tudi pri visoki kemijski obremenitvi vode.





Slika 2: Učinkovitost zmanjšanja koncentracije desetih zdravilnih učinkovin (FA) po 10, 30 in 60 minutah pretoka 0,5 L raztopine skozi elektrolitsko celico z delovnim volumnom 1,6 mL, opremljeno z borom dopirano diamantno anodo in katodo iz nerjavnega jekla, v treh eksperimentalnih pogojih: (A) pretok 0,8 mL/s; koncentracija FA 10 µg/L, (B) pretok 0,8 mL/s; koncentracija FA 100 µg/L in (C) pretok 3,2 mL/s; koncentracija FA 100 µg/L

ZAHVALA

Raziskave smo opravili v okviru projekta LIFE+: LIFE13 ENV/SI/000466 PharmDegrade: Degradation of pharmaceuticals in wastewaters from nursing homes and hospitals, <http://lifepharmdegrade.arhel.si/>. Tehničnemu delu ekipe Arhela se zahvaljujemo za pomoč pri izdelavi laboratorijske postavitve elektrolitske celice z napajalnikom.

Literatura in viri

Comninellis, C.H. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 1994, 39, 1857–1862.

Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122, 205–209.

Khetan, S. K., Collins, T.J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2319–2364.

Huerta-Fontela, M., Galceran M.T., Ventura, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, 2011, 45, 1432–1442.

Panizza, M., Cerisola, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.*, 2009, 109, 6541–6569.

Polcaro, A.M., Vacca, A., Mascia M., Palmas, S. Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines. *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 1841–1847.

Westerhoff, P., Yeomin, Y., Snyder, S., Wert, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 6649–6663.

Lindberg, R., Jarnheimer, P., Olsen, B. Johansson, M. Tysklind, M. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*, 2004, 57, 1479–1488.

Richardson, S. D., Ternes, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.*, 2014, 86, 2813–2848.

Sirés, I., Brillas, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*, 2012, 40, 212–229.

Sirés, I., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R. M., Arias, C., Brillas, E. Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation: Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, 2006, 52, 75–85.

Suárez, S., Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 2008, 7, 125–138.