

УДК 544.1

*О. Шмичкова, В. Проценко, О. Веліченко***ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ: ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Виконано критичний аналіз літературних даних стосовно очищення стічних вод від фармацевтичних препаратів. Показано, що для очищення стічних вод, що містять лікарські, фармацевтичні та ветеринарні препарати, запропоновано багато різноманітних методів, які можна класифікувати на деструктивні та недеструктивні. Серед них виділяють традиційні методи очищення: біологічне оброблення, фільтрація та процеси коагуляції/флокуляції/седиментації, що є одними з найбільш розповсюджених на практиці технологій знезараження стічних вод, а також більш сучасні та прогресивні методи (засновані на процесах поглибленого окислення, електрохімічні, тощо). Використовувані методи слід умовно поділити на кілька груп: реагентні (додавання в систему гідроген пероксиду та/або інших окисників, наприклад, озону, натрію гіпохлориту разом із каталізаторами); фотокаталітичні та електрокаталітичні. Зазначається, що перспективними для використання є пероксеневі системи, де ефективним окисником є гідроксил-радикал, що утворюється з первинного окисника шляхом його каталітичного розкладання. Альтернативою реагентним є так звані умовно безреагентні методи, серед яких електрокаталітичні та фотохімічні, в яких під дією електричного струму або УФ-опромінення на відповідних каталізаторах утворюються оксигеновмісні радикали, що окиснюють забруднювачі. Додатковою перевагою електрохімічних методів є можливість прямого електрохімічного руйнування органічних речовин. Основними недоліками таких методів, як і інших гетерогенно-каталітичних систем, є висока чутливість до складу каталізатора, а також низька швидкість процесу за рахунок проблем із доставкою забруднювачів до міжфазної межі, де реалізується реакція.

Ключові слова: процеси поглибленого анодного окиснення, Фентон обробка, лікарняні стоки, кисень, хімічні та біологічні забруднювачі.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-4-31

Вступ

Проблема забруднення навколишнього середовища лікарськими препаратами гостро поставила останніми десятиліттями як в розвинутих країнах, так і в тих, що розвиваються [1,2]. До найбільш поширених фармацевтичних засобів, що потрапляють до довкілля, відносять анальгетики та протизапальні препарати, антибіотики, серцево-судинні препарати (β -блокатори та діуретики), гормональні препарати (естрогени), антиепілептичні засоби (наприклад, карбамазепін) та деякі інші [1,3]. Слід також додати, що стічні води лікарень, окрім токсичних і небезпечних хімічних компонентів, містять, як правило, патогенну мікрофлору (збудники різнома-

нітних захворювань).

Різнманітні фармацевтичні речовини та лікарські і ветеринарні засоби, потрапляючи і накопичуючись в природних водоймищах, донних відкладеннях, ґрунтах, живих організмах, спричиняють вельми негативний вплив на стан екологічних систем, загрожують здоров'ю людей і суттєво погіршують екологічну безпеку.

Основні джерела потрапляння фармацевтичних препаратів у навколишнє середовище класифікують на два типи [1]: точкові джерела забруднення та дифузні, тобто розосереджені джерела забруднення. Точкові джерела – це окремі локалізовані одиничні об'єкти (стічні води фармацевтичних підприємств, лікарень, недо-

очищені води підприємств з очищення та знезараження стоків, відстійники, тощо). Вважається, що такі джерела забруднення піддаються математичному моделюванню та аналізу [4].

Прикладом дифузних джерел забруднення є сільськогосподарські стоки (землеробство, тваринництво), а також побутові стічні води домогосподарств. Більш шкідливими та небезпечними в загальному випадку слід розглядати саме точкові джерела забруднення, оскільки дифузні джерела зазвичай призводять до утворення менш концентрованих розчинів поллютантів, що здатні швидко знезаражуватися в екосистемах [5].

Одними з найнебезпечніших видів фармацевтичних засобів, що здатні забруднювати довкілля, є антибіотики [6,7]. Антибіотиками у широкому сенсі терміну вважають хімічні терапевтичні препарати, що здатні пригнічувати життєдіяльність, або знищувати такі мікроорганізми як бактерії, грибки, паразити та протозоа [6]. Антибіотики класифікують в залежності від їх хімічної структури та механізму дії. Існує декілька груп антибіотиків, серед яких можна виділити β -лактами, хінолони, тетрацикліни, макроліди, сульфонаміди, тощо.

Для бета-лактамних антибіотиків (β -лактами) притаманна наявність у структурі молекули β -лактамного кільця. До β -лактамів належать пеніциліни, цефалоспорини, карбапенеми та монобактами.

До хінолонів відносяться синтетичні антибіотики, що є похідними 4-хінолону та мають у складі піперазиновий цикл. Фторхінолонами називають такі препарати, що мають у складі атом фтору. Типовими представниками хінолонів є налідоксова кислота, оксолінова кислота, піромідієва кислота, тощо.

В основі хімічної структури тетрациклінів – ядро октагідронафтацену. Представниками цього класу антибіотиків є тетрациклін, окситетрациклін, хлортетрациклін, доксициклін, метациклін та інші.

У хімічній структурі макролідів макроциклічне лактонне кільце (макролідне кільце) пов'язане із вуглеводними залишками. До макролідів відносяться еритроміцин, спіраміцин, тощо.

Сульфаніламідні препарати є похідними амідів сульфанілової кислот. Типовими представниками антибіотиків цього класу є фталазол, сульфадимезин, сульфадиметоксин, сульфален та інші.

Були проведені численні систематичні дослідження, присвячені моніторингу наявності

антибіотиків у довкіллі (природних водоймищах, ґрунтах, стоках очисних споруд), а також їх транспортуванню та перетворенням у екосистемах і потенційним екологічним небезпекам [8–14], зокрема, і на прикладах забруднень в низці конкретних країн і регіонів: Німеччини [15], США [16–18], Іспанії [19], Великої Британії [20,21], Швейцарії [22], Італії [23], Південної Кореї [24], Японії [25], В'єтнамі [26], Австралії [27], Індії [28], Ефіопії [29].

У нещодавньому огляді [30] показано, що госпітальні стоки у багатьох країнах світу за такими фізико-хімічними параметрами, як біологічна потреба кисню (БПК), хімічна потреба кисню (ХПК) і деякими іншими у два-три рази перевищують відповідні показники муніципальних стічних вод. Однак, бактеріальне забруднення є дещо нижчим унаслідок розбавлення стоків за рахунок високої витрати води, а також через наявність у стоках антибіотиків, що пригнічують патогенну мікрофлору. Втім, у деяких працях, навпаки, стверджується, що у випадку ентеровірусів біологічне забруднення стоків лікарень вище у 2–3 рази [31]. Окрім того, госпітальні стічні води часто містять у помітній кількості деякі метали та металоїди (Gd, Pt, I) [30,32]. Стабільно підвищена кількість антибіотиків може мати наслідком утворення мікроорганізмів, резистентних до фармацевтичних препаратів [33].

Зазначається [34], що залишки фармацевтичних засобів та продуктів їх метаболізму зазвичай фіксуються у навколишньому середовищі в слідових кількостях, однак навіть за дуже низьких концентрацій (мкг/л та нг/л) вони є токсичними та спричиняють шкідливу дію на довкілля. Зокрема, антибіотики та стероїди викликають резистентність природних бактеріологічних популяцій і ендокринні порушення (у випадку потрапляння до організму людини).

Специфічні особливості стічних вод лікарень порівняно з муніципальними стічними водами розглянуті у низці публікацій [23,35–38]. Зокрема, показано, що характеристики стоків лікарень залежать від масштабу закладу (середня концентрація фармацевтичних забруднювачів у середньому вища у невеликих за розміром лікарнях), а також від пори року (концентрація фармацевтичних засобів у стоках має тенденцію до зростання взимку) [23]. Найвищий вміст був зафіксований для таких препаратів як офлоксацин, кларітроміцин, ранітідін, аторвастатін, метронідазол; загалом, найбільший внесок становлять антибіотики, анальгетики та протиза-

пальні засоби, а також гіполідемічні засоби [23,35]. У зв'язку зі значним потенційним ризиком забруднення довкілля та шкоди для здоров'я людей рекомендовано проводити окрему обробку стічних вод лікарень перед їх скиданням у міські каналізаційні мережі з використанням як хімічних так і біологічних методів очищення [36].

Проблема забруднення стічних вод лікарень фармацевтичними препаратами, патогенною мікрофлорою та формування резистентних до лікарських засобів мікроорганізмів особливо загострилася у контексті пандемії коронавірусного захворювання SARS-CoV-2 (COVID-19) [39,40]. Надзвичайна небезпека для здоров'я та життя людей, спричинена захворюванням на COVID-19, та величезне навантаження на систему лікарень та госпіталів практично всіх країн світу потребують пильної уваги до проблем знезараження та дезінфекції стічних вод лікарень та до розробки відповідних високоефективних методів їх обробки.

Методи очистки стічних вод від залишків лікарських препаратів

Для очищення стічних вод, що містять лікарські, фармацевтичні та ветеринарні препарати, запропоновано багато різноманітних методів, які можна класифікувати на деструктивні (що супроводжуються розкладенням молекул забруднювачів) і недеструктивні (без хімічного перетворення молекул забруднювачів) [41]. Серед них виділяють традиційні методи очищення: біологічна обробка, фільтрація та процеси коагуляції/флокуляції/седиментації [41,42], що є одними з найбільш розповсюджених на практиці технологій знезараження стічних вод, а також більш сучасні та прогресивні методи (засновані на процесах поглибленого окислення, електрохімічні, тощо). Далі будуть більш детально охарактеризовані основні методи очищення стічних вод (їх фізико-хімічна сутність, можливості і обмеження).

Біологічна обробка

В біологічній обробці широко використовують технології активованого мулу (маси, що складається зі дрібних твердих частинок і мікроорганізмів, і в якій відбувається окиснення органічних сполук). Для цього можуть використовуватися як аеробні, так і анаеробні системи. Однак, висока токсичність багатьох забруднювачів-лікарських засобів запобігає широкому та ефективному використанню методу біологічної очистки, оскільки відповідні стоки з високим вмістом забруднювачів призводять до швид-

кої загибелі мікроорганізмів активованого мулу.

Досліджено [43] процес біоочищення стічних вод від деяких фармацевтичних препаратів. Ступінь очищення варіювався в широких межах від незначного (<10% для кармазепіну) до високого (>90% для ібупрофену). Втім, не вдалося встановити зв'язок між хімічною структурою та складом, з одного боку, та ступенем біоочищення, з іншого.

Показано [44], що під час аеробної обробки активованим мулом вдається суттєво знизити вміст у стічних водах таких фармацевтичних препаратів як карбамазепін, діазепам, ібупрофен, напроксен, роксітроміцин, сульфаметоксазол та іопромід, а також гормонів (естрон, 17 β -естрадіол і 17 α -етинілестрадіол). Зниження концентрації в залежності від природи забруднювача варіюється в межах від 40 до 65%. Однак зафіксовано зростання концентрації естрону внаслідок часткового окислення 17 β -естрадіолу в аеротанку.

Втім, детальне дослідження біохімічної очистки різноманітних фармацевтичних препаратів (вибірка містила 35 сполук різної хімічної природи та складу) показало [45], що така схема обробки стічних вод не може забезпечити ефективну деструкцію забруднювачів: вміст тільки 4 з досліджених 35 сполук вдається знизити більше, ніж на 90%, тоді як 17 сполук видаляються менше, ніж на 50%.

Зазначається [46], що технологія біологічного очищення за допомогою активованого мулу забезпечує достатньо високу ефективність очищення стічних вод від лікарських препаратів, але підкреслюється, що дана методика не приводить до деструкції (мініралізації) забруднювачів, а лише до їх накопичення в активованому мулі, що потенційно створює додаткові ризики і небезпеки.

Доведено [47], що ефективність методів біоочищення стічних вод лікарень від антибіотиків може бути суттєво підвищена шляхом використання гібридних систем, що передбачають оброблення активованим мулом на першій стадії та наступного використання біофільтру, що містить вулканічну жужіль. Так, наприклад, якщо одноступінчастий процес (активований мул) забезпечує видалення амоксициліну на рівні 70,36%, то додаткове використання біофільтру – 87,53%.

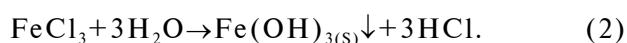
Фільтрація та коагуляція/флокуляція/седиментація

Фільтрація шляхом пропускання стічних вод через пористі фільтри та гранульовані мате-

ріали (пісок, активоване вугілля, кізельгур, тощо) може бути використана для затримання домішок твердих частинок. Фільтрування крізь пористі адсорбенти дозволяє також затримати на поверхні різноманітні лікарські препарати. Зокрема, пропускання стічних вод крізь фільтри, заповнені порошкоподібним активованим вугіллям, виявилось вельми ефективним шляхом очищення від низки антибіотиків [48,49]. Суттєвим недоліком цієї методики є концентрування забруднень у пористому матеріалі, тобто формування нової забрудненої субстанції, яка, у свою чергу, потребуватиме додаткового очищення [41].

Методика коагуляції/флокуляції/седиментації передбачає використання для оброблення стоків певних реагентів, що сприяють формуванню колоїдних частинок, їх агрегації та наступній седиментації. За таких умов частинки забруднень (фармацевтичні препарати) захоплюються частинками дисперсної фази, що осідають. Найчастіше з такою метою використовують вапняк, галун, солі заліза та полімери. Така обробка потребує наступної стадії відокремлення забруднень разом із коагулянтном (осадом) від очищеної води.

Запропонована методика очищення стічних госпітальних вод на основі коагуляції за допомогою залізо(III) хлориду [50]. Утворення золю залізо(III) гідроксиду в залежності від кислотності середовища відбувається за реакціями:



Використана методика коагуляції з наступною седиментацією, фільтруванням та хлоруванням дозволяє знизити значення ХПК на 250 мг/л.

Традиційні методи обробки (освітлення, коагуляція/флокуляція/седиментація, фільтрація) були апробовані для очищення стічних вод із вмістом макролідів, сульфонамідів, хінолонів та деяких інших лікарських препаратів [48,51,52]. Була показана відносно низька ефективність таких методик (ступінь вилучення антибіотиків зі стоків не перевищувала приблизно 30%). Через низьку ефективність традиційних методів та обмеження в їх застосуванні, розроблені та широко впроваджуються інші, сучасні методи очищення.

Адсорбційні процеси

Адсорбційні процеси широко застосовують у промисловості для очищення стічних вод від

органічних забруднень. В залежності від природи адсорбату та адсорбенту розрізняють фізичну адсорбцію і хемосорбцію. За фізичної адсорбції за взаємодію молекул (іонів) адсорбату і поверхні адсорбенту відповідають відносно слабкі сили Ван-дер-Ваальса. У випадку хемосорбції утворюються більш міцні зв'язки, пов'язані з перенесеннями електронів та формуванням хімічних зв'язків. Хемосорбція, зазвичай, є більш селективною та адсорбційна ємність адсорбенту обмежена утворенням адсорбованого моношару на поверхні.

Зазначено, що методика адсорбційного очищення стічних вод (недеструктивний метод) має перевагу порівняно з переважною більшістю деструктивних процесів, оскільки вона в принципі не може вести до утворення потенційно токсичних продуктів хімічної трансформації [49,53]. Однак, адсорбція часто не забезпечує задовільне видалення фармацевтичних препаратів зі стічних вод, а тільки сприяє перенесенню їх до іншої фази (на поверхні адсорбенту), де вони потребуватимуть подальшої обробки та знезараження. Втім, простота та дешевизна адсорбційної технології очищення пояснює сталий інтерес до неї. Так, було описано ефективне видалення тетрацикліну зі стічних вод шляхом їх адсорбційної обробки на адсорбентах різної природи (активоване вугілля, вуглецеві нанотрубки, оксид графену, тощо) [54].

Показано [55], що для очищення стічних вод від широкого спектру різноманітних антибіотиків (тетрацикліни, сульфонаміди, макроліди та хінолони) вельми ефективним та економічно доцільним є використання адсорбційних технологій із застосуванням вуглецевих матеріалів. Селективність активованого вугілля, яке широко використовується на практиці, є недостатньою. Тому для покращення властивостей адсорбентів на основі вуглецю рекомендовано використовувати вуглецеві нанотрубки та матеріали на основі графену, що легко піддаються модифікації.

Мембранні процеси

Мембранні процеси можуть бути успішно застосовані для видалення різноманітних лікарських та ветеринарних засобів зі стічних вод лікарень [56]. Ці методики є недеструктивними та забезпечують перенесення забруднювача крізь мембрану і, відповідно, концентрування токсичної домішки. До мембранних технологій очищення слід віднести зворотний осмос, нано- і ультрафільтрацію, а також іонний обмін [41].

Зворотний осмос є способом видалення великих молекул із розчину шляхом накладення підвищеного тиску з одного боку напівпроникної мембрани. Зворотний осмос був досліджений стосовно очищення стічних вод від антибіотиків у низці публікацій [57–59]. Ефективність очищення зворотним осмосом значною мірою визначається властивостями мембрани, що для цього використовуються. Окрім загальних вимог до механічної міцності, поруватості, можливості довготривалої експлуатації під підвищеним тиском, тощо, для очищення стічних вод від лікарських засобів додається ще вимога стійкості до хімічного та мікробіологічного руйнування. Найчастіше використовують різноманітні полімерні мембрани [41].

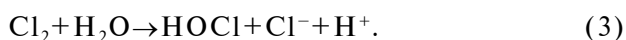
Нанofільтрацію та ультрафільтрацію також відносять до мембранних методів оброблення стічних вод, що можуть бути застосовані і для очищення від фармацевтичних препаратів [57–59]. В цьому випадку вдається видалити менші за розміром молекули, ніж при зворотному осмосі.

Показано, що ступінь видалення антибіотиків у разі застосування мембранних методів сягає 90% і вище [57–59], але в окремих випадках не перевищує 50–80% (тетрациклін) і 11–20% (сульфонаміди) [60]. Недоліком мембранних методів є використання вартісного обладнання, періодичне руйнування мембран та низька швидкість (продуктивність) процесу.

Хлорування

У зв'язку з відносно невисокою вартістю хлор та гіпохлорит широко використовуються для дезінфекції питної води на станціях водозабору та водопостачання. Іноді хлорування застосовують як фінішну стадію в традиційних процесах очищення стічних вод, що містять фармацевтичні та ветеринарні препарати, а також для забезпечення низького рівня бактеріологічного забруднення [50]. Однак, показано, що хлорування може бути ефективно використано для хімічного окислення лікарських засобів у стічних водах із метою переведення їх у менш токсичні та біодеградабельні продукти [41,61].

Серед частинок, що містять активний хлор, найбільша величина стандартного електродного потенціалу притаманна гіпохлориту ($E^0=1,48$ В), а у хлору стандартний потенціал дорівнює 1,36 В. У водних розчинах хлор легко гідролізується відповідно до реакції:



За $\text{pH} > 4$ гідроліз проходить практично повністю, і тому за такої кислотності середовища основними хлоровмісними частинками є гіпохлоритна кислота та гіпохлорит-іони [60]. Гіпохлоритна кислота являється вельми активним і ефективним окисником під час очищення стічних вод; руйнування молекул органічних забруднювачів відбувається за рахунок безпосереднього окиснення, а також реакцій приєднання до подвійного зв'язку та електрофільного заміщення [62]. Втім, слід враховувати, що хлоровмісні частинки здатні реагувати з ароматичними кільцями, амінами, ненасиченими зв'язками «вуглець–вуглець», продукуючи галогеновмісні органічні похідні, багато з яких є екологічно небезпечними та канцерогенними сполуками [61,63].

Встановлено, що хлор(VI) діоксид (стандартний електродний потенціал $E^0=0,95$ В) є більш селективним та безпечним хлоровмісним окисником, ніж інші частинки, оскільки під час взаємодії зі органічними молекулами ClO_2 не утворює трихлорметан, але активно реагує з фенолами та третинними амінами та їх похідними [63–65].

Досліджено процес розкладання антибіотиків (сульфонаміди, триметоприм і карбадокс) шляхом окислювальної обробки хлором (1 мг/л) [65]. Доведена висока ефективність видалення (>90%). Було виявлено утворення хлорованих побічних продуктів, що можуть бути більш токсичними, ніж вихідні речовини. Це є загальним недоліком процесів хлорування. Окрім того, хлорування може призводити до виникнення стійких до антибіотиків форм бактерій [66], що є надзвичайно небезпечним.

Втім, згідно з результатами, отриманими в роботі [67], утворення резистентних до антибіотиків штамів можна уникнути, якщо проводити дезінфекцію стічних вод лікарень методом електролізу (було використано алмазний анод, допований бором, на якому генерувалися гіпохлорит-іони і хлораміни) як попереднє оброблення перед скиданням у загальні каналізаційні стоки для подальшого оброблення традиційними методами.

Озонування

Різнманітні фармацевтичні препарати (включаючи антибіотики) можуть бути ефективно знешкоджені методом озонування [68–70], оскільки озон є вельми активним окисником (стандартний потенціал $E^0=2,07$ В). Озон може брати участь як в безпосередньому (прямому) окисненні органічних сполук, так і шляхом ге-

нерування гідроксил-радикалів (різновид поглиблених процесів окислення, описаний нижче).

Показано, що макроліди, сульфонаміди, естрогени, а також диклофенак, напроксен, індометацин можуть бути окиснені озоном (2 мг/л) на 90–99% [65]. У дослідженні [69] була порівняна швидкість окислення низки фармацевтичних препаратів (безафібрат, карбамазепін, диклофенак, сульфаметоксазол та інші) у питній воді методом озонування та методом поглибленого окиснення. Показано, що уявні константи швидкості руйнування лікарських засобів методом озонування були не менше $5 \cdot 10^4$ м³/моль·с, а за використання методу поглибленого окиснення – суттєво вищі (до $9,8 \cdot 10^9$ м³/моль·с). Таким чином, обидва досліджених методи забезпечують повне руйнування молекул фармацевтичних препаратів, але метод поглибленого окиснення ефективніший.

Літературні дані стосовно очищення стічних вод від лікарських препаратів методом озонування були охарактеризовані в огляді [70]. Відзначено, що озонування дозволяє очищувати стічні води від різноманітних лікарських препаратів, серед яких антибіотики, протисудомні та гормональні препарати. Такі фармацевтичні препарати, як правило, містять у структурі молекули одну або кілька специфічних функціональних груп (неароматичні подвійні зв'язки вуглець–вуглець, аміно-групи, ароматичні кільця, тощо). Втім, існують лікарські форми, що є відносно стійкими до озонування (клофібрінова кислота, діазепам, ібупрофен, тощо).

Детально вивчено [71] процес озонування стічних вод для видалення широко використовуваного антибіотика амоксициліну. Показано, для цього препарату характерний низький ступінь мінералізації навіть протягом тривалого часу озонування. Встановлено, що молекула озону в водному розчині атакує насамперед фенольне кільце молекули амоксициліну, що приводить до формування гідроксо-похідних інтермедіатів. На підставі кінетичних досліджень оцінена можливість як прямої взаємодії з озоном, так і руйнування амоксициліну у реакції з ОН радикалом.

Озонування лікарняних стічних вод дозволяє проводити очищення не тільки від хімічного, але і від біологічного забруднення [72]. Так, наприклад, у роботі [73] вивчено процес дезінфекції стічних вод лікарень. Показано, що для ефективного дезінфікування потрібні відносно високі концентрації озону. Різке зниження *T. coli* форм та *Ps. aeruginosa* спостерігалось за концент-

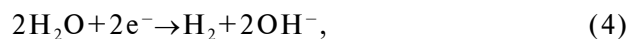
рації озону в стічній воді 4,0–7,0 та 3,0–5,0 мг/л, відповідно. Досягнута ефективність дезінфікування становила $0,518S^{-1,1}$ для *coli* форм, $0,509S^{-1,06}$ для синьогнійної палички і $0,254S^{-1,54}$ для загальної кількості.

Електрохімічні методи

Використання електрохімічних процесів для очищення стічних вод запропоновано ще наприкінці ХІХ–початку ХХ століття [74]. Наразі відомо багато різновидів електрохімічних методів очищення.

Електрокоагуляція – один із широко розповсюджених процесів очищення стічних вод, у якому коагулянти – іони алюмінію або заліза утворюються у результаті анодного розчинення відповідних металів. На катоді виділяється газоподібний водень. Підвищення рН у результаті електровиділення водню сприяє гідролізу іонів Al(III) або Fe(III) і подальшому утворенню колоїдних часточок гідроксидів, які затримують різноманітні неорганічні та органічні забруднення води. Відповідні електрохімічні та хімічні реакції, що відбуваються за електрокоагуляції, можуть бути записані наступним чином [74]:

на катоді:



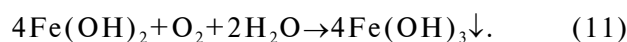
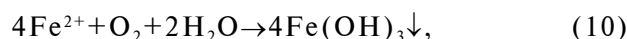
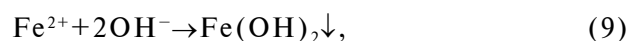
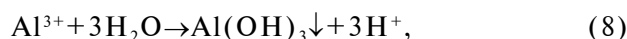
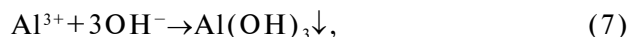
на алюмінієвому аноді:



на залізному аноді:



в розчині:



Недоліками такого методу очищення стічних вод із забруднювачами – фармацевтичними засобами є відносно високі витрати електроенергії, утворення значної кількості шламів, які містять токсичні речовини, що практично не зазнають хімічного руйнування, а отже по-

требують подальшого знезараження та дезінфекції.

Електрохімічне окиснення – важливий різновид електрохімічних методів очищення стічних вод. Забруднювачі можуть бути зруйновані або шляхом прямого анодного окиснення (молекула або іон політанта адсорбується на поверхні анода, а далі бере безпосередню участь в анодній електрохімічній реакції), або непрямим анодним окисненням, де частинки забруднювача руйнуються в навкооелектродному шарі або розчині електроліту в результаті хімічної взаємодії зі високоактивними інтермедіатами-окисниками, що утворилися на аноді [75,76].

Такі методи мають великі переваги для очищення води від широкого спектра органічних речовин різного типу, наприклад, фенольних сполук та пестицидів [77].

Визнано [78], що для складних реакцій із залученням органічних сполук матеріал електрода визначає загальний напрям реакції, а також природу проміжних сполук. Ці два способи каталітичної дії матеріалу електрода, а саме на швидкість та селективність багатьох реакцій, мають велике значення для практичного застосування таких реакцій в електролізі. Для більшості процесів існує проблема вибору оптимального матеріалу каталітичного електрода, який повинен відповідати низці вимог: а) мати електронну провідність; б) бути стійким до корозії в умовах процесів; в) не втрачати активність за тривалого використання і, перш за все, г) мати низьку вартість. Лише невелика кількість матеріалів, включаючи метал-оксидні каталізатори, відповідає переліченим вимогам [79].

Було показано [80], що електроліз розчину, що містить епірубіцин гідрохлорид, із використанням Pt-Ir електродів дозволяє зруйнувати молекули цього протипухлинного препарату, за цього продукти деструкції не проявляють цитотоксичного ефекту та мутагенної дії.

Електрохімічне окиснення антибіотиків офлоксацину та лінкоміцину було вивчено зі використанням різних типів анодних матеріалів (Ti-Pt, розмірно-стабільний анод, графіт, тощо) [81]. Виявлено, що офлоксацин ефективно окислюється на всіх типах досліджених анодів, тоді як електрохімічне руйнування лінкоміцину суттєво загальмоване унаслідок ускладненого депротонування його молекул, яке повинно передувати електрохімічній стадії. Кінетика електрохімічного руйнування досліджених антибіотиків суттєво залежить від природи використаного анодного матеріалу.

Електрохімічне окиснення ципрофлоксацину, норфлоксацину та офлоксацину (антибіотиків фторохінолонового типу) на алмазному електроді, допованому бором, проходить через стадію гідроксилювання та розщеплення піперізинілового кільця гідроксил-радикалами [82]. Продукти окиснення ципрофлоксацину та норфлоксацину зберігають антибактеріальні властивості, хоча і слабкіші, ніж вихідні речовини. У той же час, продукти окиснення офлоксацину не проявляють антибактеріальної активності.

У роботі [83] показано, що ефективність електрохімічного розкладення лінкоміцину знижується в наступному ряду анодних матеріалів: допований бором алмазний електрод > свинець(IV) оксид > платина. Ступінь деградації лінкоміцину та зниження кількості загального вуглецю зростають за підвищення густини струму. Електрохімічна обробка стічних вод може забезпечити практично повну мінералізацію лінкоміцину.

Також доведена висока ефективність електрохімічного руйнування цефтазидиму на композиційних електродах Ti/SnO₂-Sb і Ti/SnO₂-Cu (максимальна досягнута ступінь вилучення 97,5%) [84] та офлоксацину на Ti/RuO₂-електроді (ступінь вилучення приблизно 80%) [85].

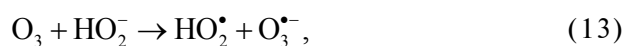
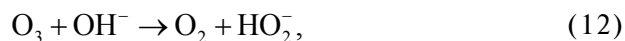
Процеси поглибленого окиснення

Серед різноманітних деструктивних методів очищення стічних вод від лікарських та ветеринарних засобів особливу увагу привертають до себе так звані процеси поглибленого окиснення (advanced oxidation processes, AOP). Вони характеризуються високими ефективністю та швидкістю, а також здатністю окислювати практично всі антибіотики та інші фармацевтичні препарати майже з їх повною мінералізацією [41,86–88].

В методах поглибленого анодного окиснення використовуються надзвичайно потужні окисники: гідроксил-радикали ($\cdot\text{OH}$), а також супероксид аніон-радикали ($\text{O}_2^{\cdot-}$) та гідропероксил-радикали ($\cdot\text{OOH}$). Стандартний редокс-потенціал гідроксил-радикалу дорівнює $E^0=2,8$ В, що суттєво перевищує величини, притаманні для «звичайних» окисників і тому забезпечує окислення переважної більшості органічних сполук [89]. Гідроксил-радикали та інші реакційноздатні частинки генеруються за участю інших окисників (озон, гідроген пероксид), а також за допомогою фотокаталізаторів, електрохімічним шляхом, тощо [41,86], що визначає існування різних типів поглибленого анодного окиснення, які будуть охарактеризовані нижче.

Озонування як різновид поглибленого анодного окиснення

Озон є сильним окисником і може руйнувати органічні молекули як прямими окисненням (у такому випадку процес не слід розглядати як різновид методів поглибленого окиснення, див. вище), так і непрямым шляхом з утворенням у водному середовищі гідроксил-радикалів відповідно до наступного реакційного механізму, в якому гідроксид-аніони є ініціаторами процесу [90]:



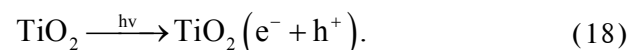
Використання озонування як різновиду поглибленого анодного окиснення (з генерацією $\cdot\text{OH}$ радикалів) для очищення стічних вод від фармацевтичних препаратів описано у низці публікацій [68,91–93]. Відзначено, що досягти покращення ефективності озонування можна одночасним комбінуванням O_3 з ультрафіолетовим випромінюванням [90], а також додаванням H_2O_2 [72].

Використання озонування та його різновидів є доцільним у разі флюктуючих швидкостей подачі стічних вод та вмісту в них шкідливих речовин. Втім, цей метод вимагає порівняно високої витрати озону (через дифузійні обмеження кінетики) [41]. Окрім того, в багатьох випадках ступінь мінералізації, що досягається, є невисоким, а екотоксичність у продуктів навіть вища, ніж у вихідних речовин. Швидкість процесу сильно залежить від кислотності (зростає за підвищення рН), тому методика озонування вимагає постійного контролю та коригування кислотності оброблюваних стоків.

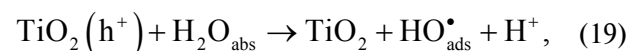
Фотокаталіз

Для фотокаталітичного генерування гідроксил-радикалів як фотокаталізатор використовується напівпровідник – діоксид титану, а кисень (зазвичай атмосферний) виступає як вихідна речовина для утворення окисника [94–97]. Процес проводять за опромінення поверхні TiO_2 (анатаз) ультрафіолетовими променями.

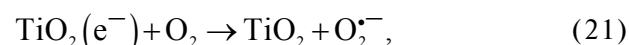
Поглинання кванту ультрафіолетового випромінювання з енергією, що перевищує ширину забороненої зони напівпровідника (3,2 eV для анатазу, що відповідає $\lambda \leq 387$ нм), викликає генерування електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні відповідно до рівняння реакції [89,90]:



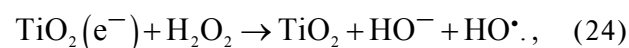
Утворені дірки є вельми активними частинками, здатними до формування гідроксил-радикалів при взаємодії з молекулами води або гідроксид-іонами, адсорбованими на поверхні фотокаталізатора:



Електрони, вивільнені у реакції (18), можуть взаємодіяти з киснем, розчиненим у електrolіті, формуючи супероксид аніон-радикали ($\text{O}_2^{\bullet-}$), які надалі можуть бути трансформовані в H_2O_2 :



Гідроген пероксид також взаємодіє з електронами, генеруючи гідроксил-радикали:



Гідроксил-радикал, як надзвичайно сильний окисник, взаємодіє з молекулами органічного забруднювача, призводячи до його повної мінералізації:



Адсорбовані молекули органічного забруднювача можуть також безпосередньо окиснюватися під час взаємодії з дірками.

Перевагами фотокаталітичного різновиду процесів поглибленого окиснення є можливість використання у ролі джерела випромінювання сонячних променів. Однак до недоліків слід віднести проблеми з проникненням променів крізь каламутні та забарвлені розчини, що підда-

ються обробці, а також складність регенерації суспензії діоксиду титану. Певною мірою ці проблеми можуть бути подолані за використання іммобілізованого TiO_2 (нанесеного на різноманітні тверді субстрати) [98].

Використання гетерогенного TiO_2/UV фотокаталізу неодноразово досліджувалося в контексті очищення стічних вод від лікарських і ветеринарних засобів і була підтверджена його висока ефективність [99–104]. Для прикладу, у роботі [104] було розглянуто закономірності фотокаталітичної деструкції амоксициліну, ампіциліну та клоксациліну з використанням TiO_2 і ультрафіолетового випромінювання (365 нм). Величина рН суттєво впливає на швидкість деградації, найвище значення досягнуто за рН 11. Додавання H_2O_2 приводить до прискорення деструкції та практично повного руйнування молекул антибіотиків впродовж 30 хв. Доведена повна мінералізація антибіотиків із утворенням NO_3^- , SO_4^{2-} і NH_3 . Таким чином, фотокаталітична TiO_2/UV деструкція є перспективною альтернативою традиційним технологіям очищення стічних вод від залишків лікарських препаратів [99].

Фотоліз

Фотоліз – це розкладання хімічної сполуки під дією природного (сонячного) або штучного опромінювання. Розрізняють два типи фотолізу: прямий (поглинання ультрафіолетового випромінювання органічними молекулами, що призводить до їх руйнування) та непрямий (фоторозкладання під впливом фотосенсибілізаторів [105,106]). Слід зазначити, що фотолітичне розкладання відбувається також природним шляхом у екосистемах, забруднених лікарськими та ветеринарними препаратами [107,108].

Досліджено фотолітичне розкладання тетрацикліну [109] і показано, що переважна більшість молекул цього антибіотика трансформується в проміжні продукти без їх повної мінералізації. Проміжні продукти фотолізу проявляють помітну токсичність. У роботі [110] вивчено фотохімічну деструкцію протиастматичного лікарського засобу сальметеролу (SX) і виявлено, що внесок вільних радикалів в процес фотолізу збільшується в ряду: $^1\text{O}_2 < ^3\text{SX}^* < \cdot\text{OH}$, за цього на швидкість реакцій впливає наявність нітрат-, гідрогенкарбонат- та хлорид-іонів та фульвокислоти.

Було досліджено кінетичні закономірності та реакційні шляхи фотохімічної деструкції низки антибіотиків із класів сульфонамідів і фторхінолонів [111]. Виявлено близько 200 різнома-

нітних продуктів їх фотохімічної деструкції.

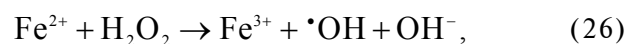
Хоча фотоліз сульфаметазину під дією ультрафіолетового випромінювання відбувається достатньо ефективно, але повної мінералізації не відбувається [112]. Детально розглянуто [113] механізм фотодеструкції дев'яти антибіотиків із класу сульфонамідів і виявлена наявність численних проміжних продуктів розкладу, які можуть зберігати екотоксичність та антибактеріальну активність на рівні зі вихідними формами.

Таким чином, порівняно з іншими різновидами поглибленого анодного окиснення, фотоліз є малоефективним і не гарантує повної мінералізації лікарських засобів.

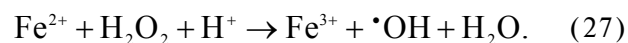
Фентон-процеси і їх різновиди

Історично першим і одним із найбільш відомих різновидів процесів удосконаленого окиснення є так звана реакція Фентона, базовий варіант якої ґрунтується на використанні суміші солі Fe(II) та гідроген пероксиду в водному середовищі [89,90,114]. Ще у 1894 році Фентон описав [115] хімічне окислення винної кислоти сумішшю H_2O_2 і Fe(II) , хоча згодом з'ясувалося що ця реакційна система може використовуватися для розкладання багатьох органічних сполук. Окиснення за механізмом Фентона може відбуватися як за гомогенним, так і гетерогенним механізмами [41].

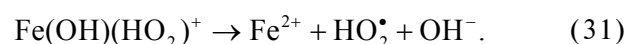
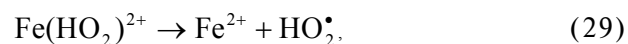
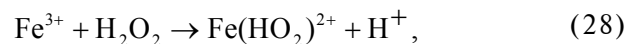
У випадку гомогенного окиснення за механізмом Фентона процес ініціюється в результаті генерації гідроксил-радикалів за реакцією:



або, оскільки процес зазвичай реалізується в кислому середовищі, рівняння (26) слід переписати наступним чином:



Іони заліза виконують роль каталізатора, вони регенеруються в наступних реакціях:



Ефективність процесу окиснення в Фентон-системах може бути суттєво підвищена за

одночасного поєднання з ультрафіолетовим опроміненням сонячним світлом (фото-Фентон, обробкою озоном (пероксенові системи), ультразвуковою обробкою та електрохімічними реакціями (електро-Фентон) [116,117].

Застосування Фентон-процесів для очистки стічних вод, що містять лікарські препарати, неодноразово описувалося в літературі [118,119]. Фентон-процес вигідно відрізняється від інших різновидів поглибленого окиснення використанням відносно дешевих та доступних реагентів та потенційною можливістю застосування як джерело енергії лише сонячного світла [118]. Втім, недоліком гомогенного Фентон-процесу являється утворення великої кількості залізовмісних шламів та дуже обмежені інтервали робочих величин рН. Ці недоліки можуть бути подолані у гетерогенних різновидах процесу Фентона.

Зазначається, що інтенсифікація Фентон-процесу можлива шляхом підвищення температури реакційної суміші, що забезпечує швидку мінералізацію феноловмісних забруднювачів, а також дезінфекцію лікарняних стічних вод [120]. Втім, із економічної точки зору більш дешевим варіантом замість нагрівання оброблюваних сумішей є опромінення їх ультрафіолетовим або видимим світлом.

Інтенсифікація процесів окиснення у фото-Фентон-системах ґрунтується на тому, що під дією електромагнітного випромінювання прискорюється регенерація іонів Fe(II) та додатково формуються гідроксил-радикали за рахунок процесу фотолізу комплексу FeOH²⁺:



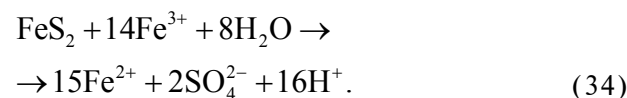
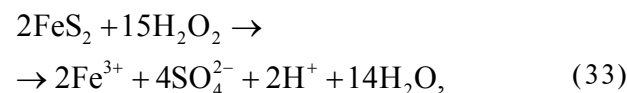
Слід зазначити, що за умов опромінення ультрафіолетовим світлом можливий також прямий H₂O₂/UV фотоліз, який генерує гідроксил-радикал (описано використання такого типу поглибленого окиснення для очищення стоків лікарень від метопрололу [121]). Застосування сонячного світла є значною перевагою фото-Фентон процесу, оскільки це суттєво зменшує експлуатаційні витрати.

У оглядовій статті [122] детально охарактеризовані наукові розробки останніх років, присвячені застосуванню Фентон-процесів для очищення стічних вод від фармацевтичних препаратів. У роботі [123] встановлено, що для ефективною попередньої обробки стоків лікарень, яка б забезпечила ефективне зниження концентрації органічних сполук та послаблення їх токсичності перед стадією біологічної очистки активованим

мулом, можна застосовувати фото-Фентон процес за певного дозування реагентів (COD:H₂O₂:Fe(II)=1:4:0,1) та рН 3. Вказані параметри є достатньо типовими для протікання Фентон- та фото-Фентон процесів. Взагалі, рН оброблюваних стічних вод є визначальним фактором [41]. За рН<3 сильно гальмується реакція (26), що в кінцевому випадку призводить до зниження кількості гідроксил-радикалів в розчині, окрім того гідроген пероксид є стійким у вельми кислому середовищі внаслідок утворення оксоніум-іону (H₃O₂⁺), що знижує швидкість його взаємодії з іонами заліза. За рН>4 відбувається осадження малорозчинних форм гідроксидних сполук заліза, що суттєво знижує ефективність Фентон-реакцій.

Описано використання Фентон-процесу та його різновидів (фото-Фентон та інші) для знезараження стічних вод, що містять антигіпертензивний каптоприл [124], карбамазепін [125], антипірин [126], фенотіазин-похідні лікарські препарати промазин, прометазин, хлорпромазин та тіорідазин [127], антираковий препарат флутамід [128], цефалексин [129]. Цікаво, що фото-Фентон процес придатний не тільки для очищення стічних вод лікарень від хімічних забруднень (лікарських засобів) але і дозволяє ефективно проводити дезінфекцію, серед іншого знешкоджуючи мікроорганізми, резистентні до антибіотиків [130].

Для подолання певних недоліків класичного Фентон-процесу запропоновано замість солей заліза Fe(II) (аква-комплекси), використовувати хелатні комплекси або нерозчинні мінерали. Так, досліджено розкладання діклофенаку з використанням піритного Фентон-процесу [131], в якому необхідні для синтезу гідроксил-радикалів іони Fe(II) утворюються в результаті наступних хімічних реакцій за участю твердого піриту:



При цьому, як і слід було очікувати для процесу за участю гетерогенних реакцій, швидкість руйнування молекул діклофенаку добре корелює зі швидкістю утворення іонів заліза під час розчинення піриту [131].

Замість традиційного для Фентон-процесу каталізатору на основі сполук заліза для генерування гідроксил-радикалів в методах поглибленого окиснення можуть використовуватися альтернативні каталізатори на основі інших хімічних елементів (хром, церій, мідь, кобальт, манган, рутеній) [132]. Стосовно таких процесів використовують термін «подібні до Фентона-процеси» (Fenton-like), який також часто охоплює різновиди із застосуванням заліза зі певними модифікаціями (електромагнітне опромінювання, ультразвукове та електрохімічне оброблення, тощо) [132]. Для ілюстрації наведемо схему утворення гідроксил-радикалів у системі, що містить церій [133]:

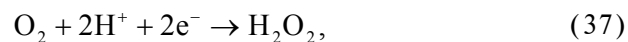


Прикладом використання подібних до Фентона процесів є застосування оксидів $\text{LaCu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (де $\text{M}=\text{Mn}, \text{Ti}; 0,0 \leq x \leq 0,8$) зі структурою перовскіту для розкладання парацетамолу за участю гідроген пероксиду (ступінь розкладення 80–97%), в якому каталізатором, що приводить до утворення гідроксил-радикалів, є редокс-пара $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ [134]. Порошкоподібний $\text{LaCu}_{0,5}\text{M}_{0,5}\text{O}_3$ зі структурою перовскіту використаний також для обробки стічних вод лікарень із підвищеною концентрацією антибіотику карбамазепіну [135]. Такі системи дозволяють здійснювати знезараження стоків за рН, близьких до нейтральних величин, з дуже високим ступенем видалення лікарських препаратів (вище 90–95%).

Методи очищення стічних вод, що містять органічні забруднювачі (включаючи фармацевтичні препарати), що передбачають електрохімічні трансформації на електродах, класифікують на такі, в яких руйнування молекул забруднювачів відбувається або безпосередньо на аноді, або шляхом Фентон-процесу, в якому окисник частково або повністю утворюється на електроді [136]. Найпопулярнішим методом є електро-Фентон процес, в якому гідроген пероксид генерується на катоді з кисню, а залізовмісні іони каталізатора додаються до забруднених стоків [116]. Відомі також комбіновані методи очищення, що охоплюють пероксокоагуляцію, фотоелектро-Фентон, сонячний фотоелектро-Фентон та катодну генерацію іонів $\text{Fe}(\text{II})$. Окремо виділяють електрохімічний Фентон-процес, в якому H_2O_2 додається до оброб-

люваного розчину, а також деякі інші варіації: електрохімічні пероксенові системи, біоелектро-Фентон, тощо [89,136].

У випадку електрогенерації гідроген пероксиду на катоді відбувається наступний процес:



далі молекули H_2O_2 беруть участь у традиційних перетвореннях (реакція (26) та інші).

Кисень барботується через розчин або у вигляді очищеного газу, або у вигляді повітря. Іони $\text{Fe}(\text{II})$ можуть електрохімічно регенеруватися або на катоді з $\text{Fe}(\text{III})$, або утворюватися під час анодного розчинення залізного анода [89]:



Використання цих реакцій прискорює розкладання органічних забруднювачів та знижує кількість залізовмісного шламу.

Запропоновано також наступну умовну класифікацію організації та проходження електрохімічних різновидів поглибленого окиснення [137]:

а) генерування іонів заліза з використанням «жертвового» аноду та додаванням «зовнішнього» гідроген пероксиду. Для таких систем у випадку, якщо використовується реактор без розділення електродних просторів, всі реакції відбуваються в одному реакційному просторі [138]. У випадку розділених електродних просторів процес називають обробкою Фентона [137];

б) генерування іонів заліза та гідроген пероксиду *in situ* на аноді та катоді, відповідно. Такий процес називають перокси-коагуляцією. Певна частина органічного забруднювача окислюється гідроксил-радикалами, утвореними за схемою Фентона, а інша зв'язується в коагульований осад-шлам разом із заліза гідроксидом;

в) додавання обох реагентів до розчину та регенерація іонів $\text{Fe}(\text{II})$ за реакцією (38). Такий процес називають Ферред-Фентон, його здійснюють у електролізері без розділення електродних просторів [139];

г) генерування гідроген пероксиду та регенерація іонів $\text{Fe}(\text{II})$, початково доданих як каталізатор. Цю обробку називають електро-Фентон. Цей процес є найбільш поширеним і найбільш дослідженим.

Відзначається, що ефективність електрохі-

мічних методів поглибленого окиснення можна суттєво підвищити, застосовуючи комбіновані схеми обробки, наприклад, поєднання зі біологічним очищенням [137].

Проведено порівняння швидкості деструкції антибіотику цефалексину методами електрохімічного окиснення на RuO_2/Ti аноді, поглибленого анодного окиснення з електрохімічною генерацією H_2O_2 і електро-Фентон процесом [140]. Виявлено, що електро-Фентон-процес є найефективнішим.

Доведена доцільність попереднього електро-Фентон оброблення для подальшого традиційного біоочищення стічних вод, що містять тетрациклін [141], а також суміш фармацевтичних інгредієнтів у стічних водах реального фармацевтичного виробництва (містять суміш гліклазиду, агомелатину, амлопідину, індапаміду, діосміну, тіпірацилу, тощо) [142].

Описано методику удосконалення традиційного електро-Фентон процесу шляхом використання модифікованого вуглецево-фетрового ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH-CF) катоду [143], який дозволяє очищувати стічні води від антибіотику офлоксацину за нейтральних величин показника кислотності середовища.

Досліджено процес очищення госпітальних лікарських стоків від органічних забруднювачів та стійких до антибіотиків бактерій за рахунок електро-пероксенової обробки [144]. Механізм такого процесу передбачає, що гідроген пероксид, утворюваний *in situ* на катоді, реагує з озonom, що пропускається крізь розчин, формуючи гідроксил-радикали, які далі руйнують (окиснюють) молекули органічних забруднювачів [145]. Перевагами цього процесу, окрім високої ефективності та екологічної привабливості, є відсутність використання сторонніх реагентів та токсичних і шкідливих продуктів оброблення [146]. Показано, що електро-пероксенова оброблення суттєво знижує кількість генів, стійких до антибіотиків під час очищення лікарняних стічних вод [144].

Вивчено закономірності деструкції фармацевтичних препаратів – бета-блокаторів атенололу, метопрололу тартрату та пропранололу гідрохлориду за допомогою електро-Фентон процесу та сонячного фото-електро-Фентон процесу [147]. За цього використано Pt/вуглецево-тканинні та доповані бором алмазні повітряно-дифузійні електроди в реакторі зі сонячним параболічним колектором. Показано, що суто електрохімічна обробка приводить до не дуже високої мінералізації, але використання комбінова-

ної методики (сонячний фото-електро-Фентон) суттєво покращує досягнуті результати за рахунок додаткового продукування гідроксил-радикалів унаслідок швидкої регенерації іонів Fe^{2+} .

Використання електрохімічних різновидів поглибленого анодного окиснення описано також для очищення стічних вод, що містять сульфаметазин [148,149], сульфаклоропіридазин [150], сульфаніламід [151], триметоприм [152], сульфаметоксазол [153], пара-аміносаліцилову кислоту [154,155], низку ветеринарних антибіотиків (бромгексин, триметоприм, триссульфін) [156].

Основні тенденції і тренди останніх років

Характеризуючи тенденції розвитку процесів очищення стічних вод лікарень від фармацевтичних препаратів, що намітилися протягом кількох останніх років, можна зазначити, насамперед, що у роботі [157] відзначаються зміни парадигми підходів до проблеми очищення стоків. Якщо раніше стічні води лікарень розглядалися тільки як токсичні відходи, які слід знешкодити та дезінфікувати (інші задачі не ставилися), то наразі вони розглядаються, насамперед, як вторинне джерело водних ресурсів, що повинно бути першочергово враховано для розробки нових методів очистки. Постійний моніторинг складу стічних вод стає важливою складовою технологій оброблення стічних вод; за цього його дані не тільки є основою для раціонального керування процесами очищення, але і стають важливим джерелом інформації стосовно епідеміологічної ситуації та стану здоров'я людської популяції. Крім того, підприємства з очищення госпітальних стічних вод мають стати невід'ємним елементом сучасного безвідходного виробництва, в якому технології оброблення стічних вод забезпечують виготовлення цінних продуктів (рідкісні та дорогоцінні метали, біопаливо, тощо).

Велика увага приділяється знешкодженню так званих резистом (сукупності генів антибіотикорезистентності у мікроорганізмів), які є надзвичайно небезпечними і формування яких безпосередньо пов'язане з проблемою забруднення навколишнього середовища (природних вод, питної води, тощо) антибіотиками. Новітні методи обробки, такі як, наприклад, технології з використанням «суперкритичної» води (вода за температур, вищих за $374,1^\circ\text{C}$ і тиску, більшому ніж $22,1 \text{ МПа}$) [158], здатні вирішити цю проблему, але навряд чи знайдуть широке практичне застосування через складність обладнання та високі енерговитрати.

У цьому контексті вельми ефективними для

знешкодження та дезінфекції є різноманітні види поглибленого анодного окиснення, хоч вони не здатні забезпечити повного очищення та повинні комбінуватися з іншими методами обробки [159].

У роботі [160] показано, що для очищення лікарняних стічних вод від антибіотиків ефективними є озонування, яке, навіть є більш ефективним, ніж комбінований пероксеновий процес ($O_3+H_2O_2$). Серед семи досліджених методик обробки найбільш оптимальним виявилось озонування у комплексі з використанням мембранного біореактора очищення. Комбінація електро-Фентона та біохімічного очищення в реакторі періодичної дії (біоелектро-Фентон процес) забезпечує практично повне очищення стічних вод від фторурацилу та кофеїну [161].

На думку авторів оглядів [116,162], хоч для очищення госпітальних стоків можуть бути застосовані різні методи, все ж найбільш перспективним видається фото-Фентон процес для попереднього оброблення, за цього фінішне оброблення доцільно проводити з використанням мембранного біореактора. Взагалі, поглибленого анодного окиснення процеси є достатньо дієвими для видалення фармацевтичних препаратів різних типів. Для знешкодження контрастних речовин, що використовуються для рентгівської діагностики, перспективним є застосування ультрафіолетового опромінювання стоків.

Проблема очищення стічних вод, що містять лікарські препарати, набуває особливої гостроти та специфіки в умовах польових госпіталів, які розгортають у випадку екстремальних і надзвичайних ситуацій із великою кількістю постраждалих [163]. Одночасне лікування великої кількості пацієнтів на обмеженій площі за відсутності стаціонарного обладнання призводить до суттєвого накопичення токсичних стічних вод та можливого локального забруднення довкілля. Для обробки таких стоків доцільно розробляти пересувні пристрої (модулі), в яких, на думку авторів [163], найбільш доцільно використовувати комбінацію мікробіологічного реактора та Фентон-процесів.

Виконано порівняння особливостей оброблення стічних вод лікарень і «звичайних» муніципальних стічних вод методом біологічного очищення активованим мулом [164]. Показано, що фармацевтичні препарати різних типів (бета-блокатори, нестероїдні протизапальні засоби, антибіотики, анальгетики і протисудомні засоби) видаляються достатньо ефективно (за виключенням карбамазепіну). Більш високий вміст антибіотиків у госпітальних стічних вод приводить

до меншого мікробіологічного розмаїття в активному шламі та меншої загальної кількості біомаси. Підкреслюється необхідність окремого очищення стічних вод лікарень перед скиданням їх в загальні міські каналізаційні системи.

Відзначається [165], що унаслідок відмінностей у законодавчих обмеженнях та стандартах, прийнятих у різних країнах світу, іноді важко коректно порівнювати переваги та недоліки розроблених методів очищення стічних вод лікарень. У той же час, існує потреба у встановленні жорстких вимог до організації таких процесів, оскільки стічні води лікарень містять токсичні сполуки в високих концентраціях, які здатні сприяти формуванню стійких до антибіотиків штамів мікроорганізмів (зі стійкими генами). Проблема є особливо гострою для країн, що розвиваються, унаслідок, як правило, неконтрольованих і нормативно не обмежених викидів стічних вод, що містять лікарські та фармацевтичні препарати, у довкілля. Важливим є як здійснення постійного моніторингу наявності фармацевтичних та аналогічних засобів у стічних водах та природних об'єктах, поблизу яких розташовані лікарні, так і постійне удосконалення обладнання та методів, що застосовуються для очищення стічних вод. Не існує універсальних схем і методів обробки, хоча застосування комбінації кількох способів очищення є способом для задовільного розв'язання зазначеної проблеми.

Особлива увага в останні роки приділяється електрохімічним методам знезараження та дезінфекції стічних вод, забруднених фармацевтичними препаратами [166,167]. Такі процеси розглядаються як приваблива альтернатива іншим традиційним методам унаслідок розробки нових і високоефективних електродних матеріалів [168–171] та можливості їх гнучкого поєднання з відносно дешевими джерелами відновлюваної енергії. Два останніх чинники є основними трендами на шляху удосконалення існуючих електрохімічних методів обробки стічних вод, що містять залишки лікарських речовин. В цьому контексті надзвичайно ефективним і привабливим може стати розробка умовно безреагентних електрохімічних методів очищення стічних вод, що містять залишки фармацевтичних засобів.

Висновки

Розглянуто літературні дані з очищення стічних вод від залишків лікарських препаратів. Показано, що проблема забруднення стічних вод лікарень фармацевтичними препаратами, пато-

генною мікрофлорою та формування резистентних до лікарських засобів мікроорганізмів особливо загострилася у контексті пандемії коронавірусного захворювання. Надзвичайна небезпека для здоров'я та життя людей, спричинена захворюванням на COVID-19, та величезне навантаження на систему лікарень і госпіталів практично всіх країн світу потребують пильної уваги до проблем знезараження та дезінфекції стічних вод лікарень та до розробки відповідних високоефективних методів їх обробки.

Описано та проаналізовано методи очистки стічних вод від залишків лікарських препаратів. Показано, що для очищення стічних вод, що містять лікарські, фармацевтичні та ветеринарні препарати, запропоновано багато різноманітних методів, які можна класифікувати на деструктивні (що супроводжуються розкладенням молекул забруднювачів) і недеструктивні (без хімічного перетворення молекул забруднювачів). Серед них виділяють традиційні методи очищення: біологічне оброблення, фільтрація та процеси коагуляції/флокуляції/седиментації, що є одними з найбільш розповсюджених на практиці технологій знезараження стічних вод, а також більш сучасні та прогресивні методи (засновані на процесах поглибленого окислення, електрохімічні, тощо).

Літературні дані свідчать, що особлива увага в останні роки приділяється електрохімічним методам знезараження та дезінфекції стічних вод, забруднених фармацевтичними препаратами. Такі процеси розглядаються як приваблива альтернатива іншим традиційним методам унаслідок розробки нових і високоефективних електродних матеріалів та можливості їх гнучкого поєднання з відносно дешевими джерелами відновлюваної енергії. Два останніх чинники є основними трендами на шляху удосконалення існуючих електрохімічних методів обробки стічних вод, що містять залишки лікарських речовин. Зазначається, що перспективними для використання є пероксенові системи, де в якості ефективного окисника виступає гідроксил-радикал, що утворюється з первинного окисника шляхом його каталітичного розкладання. Показано, що застосування пероксенових систем різного типу є найбільш ефективним для обробки біологічних забруднювачів. Наявність оксигеновмісних радикалів у таких системах дозволяє повністю зруйнувати як бактерії (в тому числі і гени, що викликають їх резистентність до сучасних фармпрепаратів), так і віруси.

В цьому контексті надзвичайно ефектив-

ним і привабливим може стати розробка умовно безреагентних електрохімічних методів очищення стічних вод, що містять залишки фармацевтичних засобів.

Подяки

Ця робота підтримувалась Національним фондом досліджень України [номер гранту 2020.01/0015, 2020].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Li W.C.* Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil // *Environ. Pollut.* – 2014. – Vol.187. – P.193-201.
2. *Presence of therapeutic drugs in the environment / Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R.* // *The Lancet.* – 2000. – Vol.355. – P.1789-1790.
3. *Kummerer K.* Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectant into wastewater by hospitals in relation to other sources // *Chemosphere.* – 2001. – Vol.45. – P.957-969.
4. *Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence / Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Ward R.S.* // *Environ. Pollut.* – 2012. – Vol.163. – P.287-303.
5. *Murray K.E., Thomas S.M., Bodour A.A.* Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment // *Environ. Pollut.* – 2010. – Vol.158. – P.3462-3471.
6. *Kummerer K.* Antibiotics in the aquatic environment: a review. Part I // *Chemosphere.* – 2009. – Vol.75. – P.417-434.
7. *Kummerer K.* Antibiotics in the aquatic environment – a review – part II // *Chemosphere.* – 2009. – Vol.75. – P.435-441.
8. *Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects / Pal A., Gin K.Y., Lin A.Y., Reinhard M.* // *Sci. Total Environ.* – 2010. – Vol.408. – P.6062-6069.
9. *Martinen S.K., Kettunen R.H., Rintala J.A.* Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates // *Sci. Total Environ.* – 2003. – Vol.301. – P.1-12.
10. *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review / Halling-Sorensen B., Nielsen S.N., Lanzky P.F., Ingerslev F., Lutzhoft H.C., Jorgensen S.E.* // *Chemosphere.* – 1998. – Vol.36. – P.357-393.
11. *Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river / Rodriguez-Mozaz S., Chamorro S., Marti E., Huerta B., Gros M., Sanchez-Melsio A., Borrego C.M., Barcelo D., Balcazar J.L.* // *Water Res.* – 2015. – Vol.69. – P.234-242.
12. *Heberer T.* Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data // *Toxicol. Lett.* – 2002. – Vol. 131. – P. 5-17.
13. *Kummerer K.* The presence of pharmaceuticals in the

environment due to human use – present knowledge and future challenges // *J. Environ. Manage.* – 2009. – Vol.90. – P.2354-2366.

14. *AOX-emissions* from hospitals into municipal waste water / Kummerer K., Erbe T., Gartiser S., Brinker L. // *Chemosphere.* – 1998. – Vol.36. – P.2437-2445.

15. *Occurrence* of antibiotics in the aquatic environment / Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K.-L. // *Sci. Total Environ.* – 1999. – Vol.225. – P.109-118.

16. *Karthikeyan K.G., Meyer M.T.* Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA // *Sci. Total Environ.* – 2006. – Vol.361. – P.196-207.

17. *Occurrence* of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico / Brown K.D., Kulis J., Thomson B., Chapman T.H., Mawhinney D.B. // *Sci. Total Environ.* – 2006. – Vol.366. – P.772-783.

18. *Batt A.L., Snow D.D., Aga D.S.* Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA // *Chemosphere.* – 2006. – Vol.64. – P.1963-1971.

19. *Occurrence* of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain / Lopez-Serna R., Jurado A., Vazquez-Sune E., Carrera J., Petrovic M., Barcelo D. // *Environ. Pollut.* – 2013. – Vol. 174. – P. 305-315.

20. *Ashton D., Hilton M., Thomas K.V.* Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom // *Sci. Total Environ.* – 2004. – Vol.333. – P.167-184.

21. *Thomas K.V., Hilton M.J.* The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries // *Mar. Pollut. Bull.* – 2004. – Vol.49. – P.436-444.

22. *Golet E.M., Alder A.C., Giger W.* Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley watershed, Switzerland // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol.36. – P.3645-3651.

23. *Hospital effluent: investigation* of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment / Verlicchi P., Al Aukidy M., Galletti A., Petrovic M., Barcelo D. // *Sci. Total Environ.* – 2012. – Vol.430. – P.109-118.

24. *Seasonal variations* of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea / Choi K., Kim Y., Park J., Park C.K., Kim M., Kim H.S., Kim P. // *Sci. Total Environ.* – 2008. – Vol.405. – P.120-128.

25. *Occurrence* and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in Japan and their effects on bacterial ammonia oxidation / Ghosh G.C., Okuda T., Yamashita N., Tanaka H. // *Water Sci. Technol.* – 2009. – Vol.59. – P.779-786.

26. *Occurrence*, fate and antibiotic resistance of

fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam / Duong H.A., Pham N.H., Nguyen H.T., Hoang T.T., Pham H.V., Pham V.C., Berg M., Giger W., Alder A.C. // *Chemosphere.* – 2008. – Vol.72. – P.968-973.

27. *The occurrence* of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water / Watkinson A.J., Murby E.J., Kolpin D.W., Costanzo S.D. // *Sci. Total Environ.* – 2009. – Vol.407. – P.2711-2723.

28. *Larsson D.G.J., de Pedro C., Paxeus N.* Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol.148. – P.751-755.

29. *Asfaw T.* Review on hospital wastewater as a source of emerging drug resistance pathogens // *J. Res. Environ. Sci. Toxicol.* – 2018. – Vol.7. – P.47-52.

30. *Occurrence*, sources and conventional treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: a critical review / Khan N.A., Ahmed S., Farooqi I.H., Ali I., Vambol V., Changani F., Yousefi M., Vambol S., Khan S.U., Khan A.H. // *Trends Anal. Chem.* – 2020. – Vol.129. – Article No. 115921.

31. *Hospital effluents management: chemical, physical, microbiological risks and legislation* in different countries / Carraro E., Bonetta S., Bertino C., Lorenzi E., Bonetta S., Gilli G. // *J. Environ. Manage.* – 2016. – Vol.168. – P.185-199.

32. *Bau M., Dulski P.* Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1996. – Vol.143. – P.245-255.

33. *Bouki C., Venieri D., Diamadopoulos E.* Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: a review // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2013. – Vol.91. – P.1-9.

34. *Environmental risk assessment* of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments / Hernando M.D., Mezcua M., Fernandez-Alba A.R., Barcelo D. // *Talanta.* – 2006. – Vol.69. – P.334-342.

35. *Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E.* Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – a review // *Sci. Total Environ.* – 2012. – Vol.429. – P.123-155.

36. *Hospital effluents* as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options / Verlicchi P., Galletti A., Petrovic M., Barcelo D. // *J. Hydrol.* – 2010. – Vol.389. – P.416-428.

37. *Hospital laundry wastewaters: a review* on treatment alternatives, life cycle assessment and prognosis scenarios / Lutterbeck C.A., Colares G.S., Dell'Osbel N., da Silva F.P., Kist L.T., Machado E.L. // *J. Clean. Prod.* – 2020. – Vol.273. – Article No. 122851.

38. *Monitoring*, removal and risk assessment of cytostatic drugs in hospital wastewater / Lenz K., Mahnik S.N., Weissenbacher N., Mader R.M., Krenn P., Hann S., Koellensperger G., Uhl M., Knasmuller S., Ferk F., Bursch W., Fuerhacker M. // *Water Sci. Technol.* – 2007. – Vol.56. – P.141-149.

39. *Disinfection* technology of hospital wastes and wastewater: suggestions for disinfection strategy during coronavirus disease 2019 (COVID-19) pandemic in China / Wang J., Shen J., Ye D., Yan X., Zhang Y., Yang W., Li X., Wang J., Zhang L., Pan L. // *Environ. Pollut.* – 2020. – Vol.262. – Article No. 114665.
40. *Mandal P., Gupta A.K., Dubey B.K.* A review on presence, survival, disinfection/removal methods of coronavirus in wastewater and progress of wastewater-based epidemiology // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2020. – Vol.8. – Article No. 104317.
41. *Homem V., Santos L.* Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – a review // *J. Environ. Manage.* – 2011. – Vol.92. – P.2304-2347.
42. *Occurrence*, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment / Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Cespedes-Sanchez R., Ventura F., Petrovic M., Barcelo D. // *Water Res.* – 2011. – Vol.45. – P.1165-1176.
43. *Removal* of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment / Joss A., Keller E., Alder A.C., Gobel A., Mc Ardell C.S., Ternes T., Siegrist H. // *Water Res.* – 2005. – Vol.39. – P.3139-3152.
44. *Behavior* of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant / Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llompарт M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Gomez M., Ternes T. // *Water Res.* – 2004. – Vol.38. – P.2918-2926.
45. *Biological* degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme / Joss A., Zabczynski S., Gobel A., Hoffmann B., Löffler D., Mc Ardell C.S., Ternes T.A., Thomsen A., Siegrist H. // *Water Res.* – 2006. – Vol.40. – P.1686-1696.
46. *Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.* The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters // *Water Res.* – 2009. – Vol.43. – P.363-380.
47. *The hybrid* system successfully to consisting of activated sludge and biofilter process from hospital wastewater: ecotoxicological study / Pirsahab M., Mohamadisorkali H., Hossaini H., Hossini H., Makhdoumi P. // *J. Environ. Manage.* – 2020. – Vol.276. – Article No. 111098.
48. *Removal* of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes / Adams C., Asce M., Wang Y., Loftin K., Meyer M. // *J. Environ. Eng.* – 2002. – Vol.128. – P.253-260.
49. *Removal* of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon / Rivera-Utrilla J., Prados-Joya G., Sanchez-Polo M., Ferro-Garcia M.A., Bautista-Toledo I. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol.170. – P.298-305.
50. *Gautam A.K., Kumar S., Sabumon P.C.* Preliminary study of physic-chemical treatment options for hospital wastewater // *J. Environ. Manage.* – 2007. – Vol.83. – P.298-306.
51. *Efficiency* of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds / Stackelberg P.E., Gibs J., Furlong E.T., Meyer M.T., Zaugg S.D., Lippincott R.L. // *Sci. Total Environ.* – 2007. – Vol.377. – P.255-272.
52. *Occurrence* of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant / Vieno N.M., Hrkki H., Tuhkanen T., Kronberg L. // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Vol.41. – P.5077-5084.
53. *Performance* of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics / Putra E.K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., Ismajli S. // *Water Res.* – 2009. – Vol.43. – P.2419-2430.
54. *A review* on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques Gopal G., Alex S.A., Chandrasekaran N., Mukherjee A. // *RSC Adv.* – 2020. – Vol.10. – P.27081-27095.
55. *Adsorptive* removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials / Yu F., Li Y., Han S., Ma J. // *Chemosphere.* – 2016. – Vol.153. – P.365-385.
56. *Nasirabadi P.S., Saljoughi E., Mousavi S.M.* Membrane processes used for removal of pharmaceuticals, hormones, endocrine disruptors and their metabolites from wastewaters: a review // *Desalin. Water Treat.* – 2016. – Vol.57. – P.24146-24175.
57. *Li S.-Z., Li X.-Y., Wang D.-Z.* Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics // *Sep. Purif. Technol.* – 2004. – Vol.34. – P.109-114.
58. *Removal* of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes / Kosutic K., Dolar D., Asperger D., Kunst B. // *Sep. Purif. Technol.* – 2007. – Vol.53. – P.244-249.
59. *Rejection* of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment / Radjenovic J., Petrovic M., Ventura F., Barcelo D. // *Water Res.* – 2008. – Vol.42. – P.3601-3610.
60. *Removal* of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes / Koyuncu I., Arıkan O.A., Wiesner M.R., Rice C. // *J. Membr. Sci.* – 2008. – Vol.309. – P.94-101.
61. *Kinetics* of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices / Acero J.L., Benitez F.J., Real F.J., Roldan G. // *Water Res.* – 2010. – Vol.44. – P.4158-4170.
62. *Deborde M., von Gunten U.* Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – kinetics and mechanisms: a critical review // *Water Res.* – 2008. – Vol.42. – P.13-51.
63. *Navalon S., Alvaro M., Garcia H.* Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: products study of the reaction of three β -lactams antibiotics with ClO_2 // *Water Res.* – 2008. – Vol.42. – P.1935-1942.
64. *Oxidation* of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide / Huber M.M., Korhonen S., Ternes T.A., von Gunten U. // *Water Res.* – 2005. – Vol.39. – P.3607-3617.

65. Sharma V.K. Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl_2 , ClO_2 , O_3 , and Fe(VI) : kinetics assessment // *Chemosphere*. – 2008. – Vol.73. – P.1379-1386.
66. *Inactivation* and reactivation of antibiotic-resistant bacteria by chlorination in secondary effluents of a municipal wastewater treatment plant / Huang J.-J., Hu H.-Y., Tang F., Li Y., Lu S.-Q., Lu Y. // *Water Res.* – 2011. – Vol.45. – P.2775-2781.
67. *Removal* of antibiotic resistant bacteria by electrolysis with diamond anodes: a pretreatment or a tertiary treatment? / Herraiz-Carbone M., Cotillas S., Lacasa E., Canizares P., Rodrigo M.A., Saez C. // *J. Water Process. Eng.* – 2020. – Vol. 38. – Article No. 101557.
68. *Oxidation* of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study / Huber M.M., Gobel A., Joss A., Hermann N., Löffler D., McArdell C.S., Ried A., Siegrist H., Ternes T.A., von Gunten U. // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol.39. – P.4290-4299.
69. *Oxidation* of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes / Huber M.M., Canonica S., Park G.-Y., von Gunten U. // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol.37. – P.1016-1024.
70. Ikehata K., Naghashkar N.J., El-Din M.G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review // *Ozone Sci. Eng.* – 2006. – Vol.28. – P.353-414.
71. *Antibiotic* removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin / Andreozzi R., Canterino M., Marotta R., Paxeus N. // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – Vol.122. – P.243-250.
72. Balcioglu I.A., Otker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ processes // *Chemosphere*. – 2003. – Vol.50. – P.85-95.
73. *Disinfection* of hospital wastewater by continuous ozonation / Chiang C.-F., Tsai C.-T., Lin S.-T., Huo C.-P., Lo K.V. // *J. Environ. Sci. Health A.* – 2003. – Vol.38. – P.2895-2908.
74. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment // *Sep. Purif. Technol.* – 2004. – Vol.38. – P.11-41.
75. Panizza M., Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol.109. – P.6541-6569.
76. Anglada A., Urtiaga A., Ortiz I. Contributions of electrochemical oxidation to waste – water treatment: fundamentals and review of applications // *J. Chem. Tech. Biotech.* – 2009. – Vol.84. – P.1747-1755.
77. *Modified* lead dioxide for organic wastewater treatment: physicochemical properties and electrocatalytic activity / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Dmitrikova L., Velichenko A. // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2019. – Vol.84. – P.187-198.
78. Trasatti S., Lodi G. Electrodes of conductive metallic oxides. Part B. – Amsterdam: Elsevier, 1981.
79. *Electrooxidation* of some phenolic compounds at Bi-doped PbO_2 / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Yakubenko A., Amadelli A., Velichenko A. // *Appl. Catal. B.* – 2015. – Vol.162. – P.346-351.
80. *Inactivation* of antineoplastics in clinical wastewater by electrolysis / Hirose J., Kondo F., Nakano T., Kobayashi T., Hiro N., Ando Y., Takenaka H., Sano K. // *Chemosphere*. – 2005. – Vol.60. – P.1018-1024.
81. *Electrochemical* removal of antibiotics from wastewaters / Jara C.C., Fino D., Specchia V., Saracco G., Spinelli P. // *Appl. Catal. B.* – 2007. – Vol.70. – P.479-487.
82. *Electrochemical* oxidation of fluoroquinolone antibiotics: mechanism, residual antibacterial activity and toxicity change / Zhu L., Santiago-Schubel B., Xiao H., Hollert H., Kueppers S. // *Water Res.* – 2016. – Vol.102. – P.52-62.
83. *Electrochemical* degradation of lincomycin in prepared and environmental aqueous matrices / Chen T.-S., Jheng J.-J., Huang K.-L., Cheng H.M. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2017. – Vol.12. – P.12112-12124.
84. *Enhanced* oxidation potential of Ti/SnO_2 -Cu electrode for electrochemical degradation of low-concentration ceftazidime in aqueous solution: performance and degradation pathway / Duan P., Hu X., Ji Z., Yang X., Sun Z. // *Chemosphere*. – 2018. – Vol.212. – P.594-603.
85. Kaur R., Kushwaha J.P., Singh N. Electro-oxidation of ofloxacin antibiotic by dimensionally stable Ti/RuO_2 anode: evaluation and mechanistic approach // *Chemosphere*. – 2018. – Vol.193. – P.685-694.
86. Wang J., Zhuang R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview // *Sci. Total Environ.* – 2020. – Vol.701. – Article No. 135023.
87. *Removal* of pharmaceuticals from wastewater of health care facilities / Mousel D., Bastian D., Firk J., Palmowski L., Pinnekamp J. // *Sci. Total Environ.* – 2021. – Vol.751. – Article No. 141310.
88. Elmolla E.S., Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution // *Desalination*. – 2010. – Vol.256. – P.43-47.
89. Wang J.L., Xu L.J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2012. – Vol.42. – P.251-325.
90. *Advanced* oxidation processes (AOP) for water purification and recovery / Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. // *Catal. Today*. – 1999. – Vol.53. – P.51-59.
91. Arslan-Alaton I., Caglayan A.E. Ozonation of procaine penicillin G formulation effluent. Part I: Process optimization and kinetics // *Chemosphere*. – 2005. – Vol.59. – P.31-39.
92. Arslan-Alaton I., Caglayan A.E. Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2006. – Vol.63. – P.131-140.
93. *Ozonation* of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products / Li K., Yediler A., Yang M., Schulte-Hostede S., Wong M.H. // *Chemosphere*. – 2008. – Vol.72. – P.473-478.

94. Oturan M.A., Aaron J.-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2014. – Vol.44. – P.2577-2641.
95. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol.107. – P.2891-2959.
96. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // *Surf. Sci. Rep.* – 2003. – Vol.48. – P.53-229.
97. *Electrodeposition* of composite PbO₂-TiO₂ materials from colloidal methanesulfonate electrolytes / Knysh V., Luk'yanenko T., Shmychkova O., Amadelli R., Velichenko A. // *J. Solid State Electrochem.* – 2017. – Vol.21. – P.537-544.
98. Shan A.Y., Ghazi T.I.M., Rashid S.A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review // *Appl. Catal. A.* – 2010. – Vol.389. – P.1-8.
99. *Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water* / Yang X., Chen Z., Zhao W., Liu C., Qian X., Zhang M., Wei G., Khan E., Ng Y.H., Ok Y.S. // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol.405. – Article No. 126806.
100. *Heterogeneous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals* / Rizzo L., Meric S., Guida M., Kassinos D., Belgiorno V. // *Water Res.* – 2009. – Vol.43. – P.4070-4078.
101. *Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol* / Chatzitakis A., Berberidou C., Paspaltsis I., Kyriakou G., Slaviadis T., Poullos I. // *Water Res.* – 2008. – Vol.42. – P.386-394.
102. *Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂* / Abellan M.N., Bayarri B., Gimenez J., Costa J. // *Appl. Catal. B.* – 2007. – Vol.74. – P.233-241.
103. *Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review* / Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., Ferro-Garcia M.A., Prados-Joya G., Ocampo-Perez R. // *Chemosphere.* – 2013. – Vol.93. – P.1268-1287.
104. *Elmolla E.S., Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis // Desalination.* – 2010. – Vol.252. – P.46-52.
105. *Giokas D.L., Vlessidis A.G. Application of a novel chemometric approach to the determination of aqueous photolysis rates of organic compounds in natural waters // Talanta.* – 2007. – Vol.71. – P.288-295.
106. *Reduction of nitroaromatics on cadmium sulfide: further probing the electrochemical model of semiconductor photocatalysis* / Velichenko A., Shmychkova O., Samiolo L., Amadelli R. // *J. Solid State Electrochem.* – 2021. – Vol.25. – P.85-92.
107. *Lin A.Y.-C., Reinhard M. Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water // Environ. Toxicol. Chem.* – 2005. – Vol.24. – P.1303-1309.
108. *Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic // Chemosphere.* – 2003. – Vol.50. – P.1319-1330.
109. *Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photocatalytic products to luminescent bacteria* / Jiao S., Zheng S., Yin D., Wang L., Chen L. // *Chemosphere.* – 2008. – Vol.73. – P.377-382.
110. *Photodegradation mechanism and influencing factors of asthma drug salmeterol under UV irradiation* / Li P., Ge P., Ping S., Lin W., Zhang X., Wei C., Ren Y. // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2021. – Vol.404. – Article No. 112944.
111. *Photolysis of antibiotics under simulated sunlight irradiation: identification of photoproducts by high-resolution mass spectrometry* / Baena-Nogueras R.M., Gonzalez-Mazo E., Lara-Martin P.A. // *Environ. Sci. Technol.* – 2017. – Vol.51. – P.3148-3156.
112. *Photolysis of sulfamethazine using UV irradiation in an aqueous medium* / Yi Z., Wang J., Tang Q., Jiang T. // *RSC Adv.* – 2018. – Vol.8. – P.1427-1435.
113. *The importance of reactive oxygen species on the aqueous phototransformation of sulfonamide antibiotics: kinetics, pathways, and comparisons with direct photolysis* / Ge L., Zhang P., Halsall C., Li Y., Chen C.-E., Li J., Sun H., Yao Z. // *Water Res.* – 2019. – Vol.149. – P.243-250.
114. *Brillas E., Garcia-Segura S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: a review on the relevance of phenol as model molecule // Sep. Purif. Technol.* – 2020. – Vol.237. – Article No. 116337.
115. *Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron // J. Chem. Soc.* – 1894. – Vol.65. – P.899-910.
116. *Sires I., Brillas E. Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes // Curr. Opin. Electrochem.* – 2021. – Vol.27. – Article No. 100686.
117. *Brillas E. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation // J. Clean. Prod.* – 2021. – Vol.290. – Article No. 125841.
118. *Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – a review* / Mirzaei A., Chen Z., Haghighat F., Yerushalmi L. // *Chemosphere.* – 2017. – Vol.174. – P.665-688.
119. *Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes // Environ. Int.* – 2009. – Vol.35. – P.402-417.
120. *Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of hospital wastewater: kinetics, ecotoxicity and disinfection* / Munoz M., Garcia-Munoz P., Pliego G., de Pedro Z.M., Zazo J.A., Casas J.A., Rodriguez J.J. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2016. – Vol.4. – P.4107-4112.

121. *Combining* biological processes with UV/H₂O₂ for metoprolol and metoprolol acid removal in hospital wastewater / Jaen-Gil A., Buttiglieri G., Benito A., Mir-Tutusaus J.A., Gonzalez-Olmos R., Caminal G., Barcelo D., Sarra M., Rodriguez-Mozaz S. // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol.404. – Article No. 126482.
122. *Recent* advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants / Kumar A., Rana A., Sharma G., Naushad M., Dhiman P., Kumari A., Stadler F.J. // *J. Mol. Liq.* – 2019. – Vol.290. – Article No. 111177.
123. *Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N.* Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol.B138. – P.384-391.
124. *A comprehensive* study on the electrochemical advanced oxidation of antihypertensive captopril in different cells and aqueous matrices / dos Santos A.J., Cabot P.L., Brillas E., Sires I. // *Appl. Catal. B.* – 2020. – Vol.277. – Article No. 119240.
125. *Analysis* and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine / Mohapatra D.P., Brar S.K., Tyagi R.D., Picard P., Surampalli R.Y. // *Sci. Total Environ.* – 2014. – Vol.470-471. – P.58-75.
126. *Environmental* sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale / Foteinis S., Monteagudo J.M., Duran A., Chatzisyseon E. // *Sci. Total Environ.* – 2018. – Vol.612. – P.605-612.
127. *Wilde M.L., Schneider M., Kummerer K.* Fenton process on single and mixture components of phenothiazine pharmaceuticals: assessment of intermediaries, fate, and preliminary ecotoxicity // *Sci. Total Environ.* – 2017. – Vol.583. – P.36-52.
128. *Combination* of solar photo-Fenton and adsorption process for removal of the anticancer drug Flutamide and its transformation products from hospital wastewater / Della-Flora A., Wilde M.L., Thue P.S., Lima D., Lima E.C., Sirtori C. // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – Vol.396. – Article No. 122699.
129. *Treatment* of antibiotic cephalexin by heterogeneous electrochemical Fenton-based processes using chalcopyrite as sustainable catalyst / Drogue C., Salazar R., Brillas E., Sires I., Carlesi C., Marco J.F., Thiam A. // *Sci. Total Environ.* – 2020. – Vol.740. – Article No. 140154.
130. *O'Dowd K., Pillai S.C.* Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: process, parameter optimization and recent advances // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2020. – Vol.8. – Article No. 104063.
131. *Oral O., Kantar C.* Diclofenac removal by pyrite-Fenton process: performance in batch and fixed-bed continuous flow systems // *Sci. Total Environ.* – 2019. – Vol.664. – P.817-823.
132. Bokare A.D., Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – Vol.275. – P.121-135.
133. *Heckert E.G., Seal S., Self W.T.* Fenton-like reaction catalyzed by the rare earth inner transition metal cerium // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol.42. – P.5014-5019.
134. *Efficient* removal of paracetamol using LaCu_{1-x}M_xO₃ (M = Mn, Ti) perovskites as heterogeneous Fenton-like catalysts / Carrasco-Diaz M.R., Castillejos-Lopez E., Cerpa-Naranjo A., Rojas-Cervantes M.L. // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol.304. – P.408-418.
135. *Fenton-like* catalyst based on a reticulated porous perovskite material: activity and stability for the on-site removal of pharmaceutical micropollutants in a hospital wastewater / Del Alamo A.C., Gonzalez C., Pariente M.I., Molina R., Martinez F. // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol.401. – Article No. 126113.
136. *Brillas E., Sires I., Oturan M.A.* Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol.109. – P.6570-6631.
137. *Electrochemical* advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches / Ganzenko O., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2014. – Vol.21. – P.8493-8524.
138. *Pretreatment* of coking wastewater by acid out, micro-electrolysis process with in situ electrochemical peroxidation reaction / Liu W.-W., Tu X.-Y., Wang X.-P., Wang F.-Q., Li W. // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol.200-202. – P.720-728.
139. *Zhang H., Ran X., Wu X.* Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol.241. – P.259-266.
140. *Estrada A.L., Li Y.-Y., Wang A.* Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol.227-228. – P.41-48.
141. *Tetracycline* degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton pretreatment and a biological process / Ferrag-Siagh F., Fourcade F., Soutrel I., Ait-Amar H., Djelal H., Amrane A. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2013. – Vol.88. – P.1380-1386.
142. *Techno-economical* assessment of coupling Fenton/biological processes for the treatment of a pharmaceutical wastewater / Martinez F., Molina R., Rodriguez I., Pariente M.I., Segura Y., Melero J.A. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2018. – Vol.6. – P.485-494.
143. *Highly* efficient and stable Fe^{II}/Fe^{III} LDH carbon felt cathode for removal of pharmaceutical ofloxacin at neutral pH / Yang W., Zhou M., Oturan N., Bechelany M., Cretin M., Oturan M.A. // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – Vol.393. – Article No. 122513.
144. *Electro-peroxone* pretreatment for enhanced simulated hospital wastewater treatment and antibiotic resistance genes reduction / Zheng H.-S., Guo W.-Q., Wu Q.-L., Ren N.-Q., Chang J.-S. // *Environ. Int.* – 2018. – Vol.115. – P.70-78.

145. *Enhanced* amoxicillin treatment using the electro-peroxone process: key factors and degradation mechanism / Guo W., Wu Q.-L., Zhou X.-J., Cao H.-O., Du J.-S., Yin R.-L., Ren N.-Q. // *RSC Adv.* – 2015. – Vol.5. – P.52695-52702.
146. *Effective* degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment / Li Z., Yuan S., Qiu C., Wang Y., Pan X., Wang J., Wang C., Zuo J. // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol.102. – P.174-182.
147. *Degradation* of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector / Isarain-Chavez E., Rodriguez R.M., Cabot P.L., Centellas F., Arias C., Garrido J.A., Brillas E. // *Water Res.* – 2011. – Vol.45. – P.4119-4130.
148. *Electro-Fenton* and photoelectron-Fenton degradation of the antimicrobial sulfamethazine using a boron-doped diamond anode and an air diffusion cathode / El-Ghenemy A., Rodriguez R.M., Arias C., Centellas F., Garrido J.A., Cabot P.L., Brillas E. // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – Vol.701. – P.7-13.
149. *Biodegradability* improvement of sulfamethazine solutions by means of an electro-Fenton process / Mansour D., Fourcade F., Bellakhal N., Dachraoui M., Hauchard D., Amrane A. // *Water Air Soil Pollut.* – 2012. – Vol.223. – P.2023-2034.
150. *Electrochemical* degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode / Haidar M., Dirany A., Sires I., Oturan N., Oturan M.A. // *Chemosphere.* – 2013. – Vol.91. – P.1304-1309.
151. *Mineralization* of sulfanilamide by electro-Fenton and solar photoelectron-Fenton in a pre-pilot plant with a Pt/air-diffusion cell / El-Ghenemy A., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Arias C., Brillas E. // *Chemosphere.* – 2013. – Vol.91. – P.1324-1331.
152. *Degradation* of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode / Moreira F.C., Garcia-Segura S., Boaventura R.A.R., Brillas E., Vilar V.J.P. // *Appl. Catal. B.* – 2014. – Vol.160-161. – P.492-505.
153. *Electrochemical* abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water / Dirany A., Sires I., Oturan N., Oturan M.A. // *Chemosphere.* – 2010. – Vol.81. – P.594-602.
154. *Electro-Fenton* oxidation of para-aminosalicylic acid: degradation kinetics and mineralization pathway using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells / Oturan N., Aravindakumar C.T., Olvera-Vargas H., Sunil Paul M.M., Oturan M.A. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2018. – Vol.25. – P.20363-20373.
155. *The electrochemical* oxidation of salicylic acid and its derivatives on modified PbO₂-electrodes / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R., Dmitrikova L., Velichenko A. // *Bulletin of Dnipropetrovsk National University. Series Chemistry.* – 2017. – Vol.25. – No. 1. – P.36-44.
156. *Eleoterio I.C., Forti J.C., de Andrade A.R.* Electrochemical treatment of wastewater of veterinary industry containing antibiotics // *Electrocatalysis.* – 2013. – Vol.4. – P.283-289.
157. *Villarin M.C., Merel S.* Paradigm shifts and current challenges in wastewater management // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – Vol.390. – Article No. 122139.
158. *Treatment* of hospital wastewater by supercritical water oxidation process / Top S., Akgun M., Kipcak E., Bilgili M.S. // *Water Res.* – 2020. – Vol.185. – Article No. 116279.
159. *A critical* review on the occurrence of resistomes in the environment and their removal from wastewater using apposite treatment technologies: limitations, successes and future improvement / Anthony E.T., Ojemaye M.O., Okoh O.O., Okoh A.I. // *Environ. Pollut.* – 2020. – Vol.263. – Article No. 113791.
160. *Application* of advanced oxidation processes followed by different treatment technologies for hospital wastewater treatment / Khan A.H., Khan N.A., Ahmed S., Dhingra A., Singh C.P., Khan S.U., Mohammadi A.A., Changanani F., Yousefi M., Alam S., Vambol S., Vambol V., Khursheed A., Ali I. // *J. Clean. Prod.* – 2020. – Vol.269. – Article No. 122411.
161. *Bioelectro-Fenton:* evaluation of a combined biological – advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater / Ganzenko O., Trelu C., Papirio S., Oturan N., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2018. – Vol.25. – P.20283-20292.
162. *Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E.* What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? – An overview and a discussion on perspectives // *Sci. Total Environ.* – 2015. – Vol.514. – P.467-491.
163. *Field* hospital wastewater treatment scenario / Khan N.A., Ahmed S., Vambol S., Vambol V., Farooqi I.H. // *Ecol. Quest.* – 2019. – Vol.30. – P.57-69.
164. *Separate* treatment of hospital and urban wastewaters: a real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities / Chonova T., Keck F., Labanowski J., Montuelle B., Rimet F., Bouchez A. // *Sci. Total Environ.* – 2016. – Vol.542. – P.965-975.
165. *Smart* ways of hospital wastewater management, regulatory standards and conventional treatment techniques: a short review / Khan N.A., Khan S.U., Ahmed S., Farooqi I.H., Hussain A., Vambol S., Vambol V. // *Smart Sustain. Built Environ.* – 2019. – Vol.8. – No. 3. – P.15-25.
166. *Sires I., Brillas E.* Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review // *Environ. Int.* – 2012. – Vol.40. – P.212-229.
167. *Removal* of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review / Feng L., van Hullebusch E.D., Rodrigo M.A., Esposito G., Oturan M.A. // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol.228. – P.944-964.

168. *Electrosynthesis and catalytic activity of PbO₂-fluorinated surfactant composites* / Velichenko A., Luk'yanenko T., Shmychkova O., Dmitrikova L. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2020. – Vol.95. – No. 12. – P.3085-3092.

169. *Velichenko A., Luk'yanenko T., Shmychkova O. Lead dioxide-SDS composites: design and properties* // *J. Electroanal. Chem.* – 2020. – Vol.873. – Article No. 114412.

170. *Luk'yanenko T., Shmychkova O., Velichenko A. PbO₂-surfactant composites: electrosynthesis and catalytic activity* // *J. Solid State Electrochem.* – 2020. – Vol.24. – P.245-256.

171. *Composite electrodes PbO₂-Nafion® / Velichenko A., Luk'yanenko T., Nikolenko N., Shmychkova O., Demchenko P., Gladyshevskii R.* // *J. Electrochem. Soc.* – 2020. – Vol.167. – No. 6. – Article No. 063501.

Надійшла до редакції 15.02.2021

WASTEWATER TREATMENT FROM PHARMACEUTICALS: A REVIEW

O. Shmychkova, V. Protsenko, A. Velichenko *

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: velichenko@ukr.net

A critical analysis of literature data on wastewater treatment from pharmaceuticals was carried out. It was shown that many different methods have been proposed for the treatment of wastewaters containing drugs, pharmaceuticals and veterinary medicines; all these methods can be classified as destructive and non-destructive ones. The traditional methods of wastewater treatment include the following: biological treatment, filtration and coagulation/flocculation/sedimentation processes, they being the most common in sewage purification. Some up-to-date and advanced methods (advanced oxidation processes, electrochemical treatment, etc.) are also known. The used methods of wastewater treatment from pharmaceuticals can be conventionally divided into several following groups: (i) chemical treatment with the addition of hydrogen peroxide and/or other oxidants, such as ozone and sodium hypochlorite, together with catalysts to the system; (ii) photocatalytic methods; and (iii) electrocatalytic methods. It was noted that peroxene-based systems are especially promising for practical application; they imply the use of hydroxyl radical as an effective oxidant that is formed from the primary oxidant by its catalytic decomposition. The so-called conditionally reagent-free methods are considered as an alternative to chemical treatment methods, they include electrocatalytic and photochemical techniques, where oxygen-containing radicals (i.e. oxidizing agents) are formed under the action of electric current or UV radiation on the proper catalysts. An additional advantage of electrochemical methods is the possibility of direct electrochemical destruction of organic substances. The main disadvantages of such methods as well as other heterogeneous catalytic systems are relatively high sensitivity to the composition of a catalyst and too low process rate due to decelerated delivery of pollutants to the interfacial boundary where the reaction occurs.

Keywords: advanced oxidation processes; Fenton treatment; hospital effluents; oxygen; chemical and biological pollutants.

REFERENCES

1. Li WC. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environ Pollut.* 2014; 187: 193-201. doi: 10.1016/j.envpol.2014.01.015.
2. Zuccato E, Calamari D, Natangelo M, Fanelli R. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet.* 2000; 355: 1789-1790. doi: 10.1016/S0140-6736(00)02270-4.
3. Kummerer K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectant into wastewater by hospitals in relation to other sources. *Chemosphere.* 2001; 45: 957-969. doi: 10.1016/s0045-6535(01)00144-8.
4. Lapworth DJ, Baran N, Stuart ME, Ward RS. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environ Pollut.* 2012; 163: 287-303. doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.034.
5. Murray KE, Thomas SM, Bodour AA. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environ. Pollut.* 2010; 158: 3462-3471. doi: 10.1016/j.envpol.2010.08.009.
6. Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment: a review. Part I. *Chemosphere.* 2009; 75: 417-434. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.11.086.
7. Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment – a review – part II. *Chemosphere.* 2009; 75: 435-441. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.12.006.
8. Pal A, Gin KY, Lin AY, Reinhard M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci Total Environ.* 2010; 408: 6062-6069. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.09.026.
9. Martinen SK, Kettunen RH, Rintala JA. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Sci Total Environ.* 2003; 301: 1-12. doi: 10.1016/s0048-9697(02)00302-9.
10. Halling-Sorensen B, Nielsen SN, Lanzky PF, Ingerslev F, Luthoft HC, Jorgensen SE. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review, *Chemosphere.* 1998; 36: 357-393. doi: 10.1016/s0045-6535(97)00354-8.
11. Rodriguez-Mozaz S, Chamorro S, Marti E, Huerta B, Gros M, Sanchez-Melsio A, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. *Water Res.* 2015; 69: 234-242. doi: 10.1016/j.watres.2014.11.021.
12. Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol Lett.* 2002; 131: 5-17. doi: 10.1016/s0378-4274(02)00041-3.
13. Kummerer K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *J Environ Manage.* 2009; 90: 2354-2366. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.01.023.
14. Kummerer K, Erbe T, Gartiser S, Brinker L. AOX-emissions from hospitals into municipal waste water. *Chemosphere.* 1998; 36: 2437-2445. doi: 10.1016/s0045-6535(97)10200-4.

15. Hirsch R, Ternes T, Haberer K, Kratz KL. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci Total Environ*. 1999; 225: 109-118. doi: 10.1016/S0048-9697(98)00337-4.
16. Karthikeyan KG, Meyer MT. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Sci Total Environ*. 2006; 361: 196-207. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.06.030.
17. Brown KD, Kulis J, Thomson B, Chapman TH, Mawhinney DB. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Sci Total Environ*. 2006; 366: 772-783. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.10.007.
18. Batt AL, Snow DD, Aga DS. Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA. *Chemosphere*. 2006; 64: 1963-1971. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.01.029.
19. Lopez-Serna R, Jurado A, Vazquez-Sune E, Carrera J, Petrovic M, Barcelo D. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. *Environ Pollut*. 2013; 174: 305-315. doi: 10.1016/j.envpol.2012.11.022.
20. Ashton D, Hilton M, Thomas KV. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Sci Total Environ*. 2004; 333: 167-184. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.04.062.
21. Thomas KV, Hilton MJ. The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Mar Poll Bull*. 2004; 49: 436-444. doi: 10.1016/j.marpolbul.2004.02.028.
22. Golet EM, Alder AC, Giger W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley watershed, Switzerland. *Environ Sci Technol*. 2002; 36: 3645-3651. doi: 10.1021/es0256212.
23. Verlicchi P, Al Aukidy M, Galletti A, Petrovic M, Barcelo D. Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Sci Total Environ*. 2012; 430: 109-118. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.055.
24. Choi K, Kim Y, Park J, Park CK, Kim M, Kim HS, et al. Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Sci Total Environ*. 2008; 405: 120-128. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.06.038.
25. Ghosh GC, Okuda T, Yamashita N, Tanaka H. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in Japan and their effects on bacterial ammonia oxidation. *Water Sci Technol*. 2009; 59: 779-786. doi: 10.2166/wst.2009.067.
26. Duong HA, Pham NH, Nguyen HT, Hoang TT, Pham HV, Pham VC, et al. Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*. 2008; 72: 968-973. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.03.009.
27. Watkinson AJ, Murby EJ, Kolpin DW, Costanzo SD. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. *Sci Total Environ*. 2009; 407: 2711-2723. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.059.
28. Larsson DGJ, de Pedro C, Paxeus N. Effluent from drug manufacturers contains extremely high levels of pharmaceuticals. *J Hazard Mater*. 2007; 148: 751-755. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.008.
29. Asfaw T. Review on hospital wastewater as a source of emerging drug resistance pathogens. *J Res Environ Sci Toxicol*. 2018; 7(2): 47-52. doi: 10.14303/jrest.2018.020.
30. Khan NA, Ahmed S, Farooqi IH, Ali I, Vambol V, Changani F, et al. Occurrence, sources and conventional treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: a critical review. *Trends Anal Chem*. 2020; 129: 115921. doi: 10.1016/j.trac.2020.115921.
31. Carraro E, Bonetta S, Bertino C, Lorenzi E, Bonetta S, Gilli G. Hospital effluents management: chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries. *J Environ Manage*. 2016; 168: 185-199. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.11.021.
32. Bau M, Dulski P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet Sci Lett*. 1996; 143: 245-255. doi: 10.1016/0012-821X(96)00127-6.
33. Bouki C, Venieri D, Diamadopoulos E. Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: a review. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2013; 91: 1-9. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.01.016.
34. Hernando MD, Mezcua M, Fernandez-Alba AR, Barcelo D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*. 2006; 69: 334-342. doi: 10.1016/j.talanta.2005.09.037.
35. Verlicchi P, Al Aukidy M, Zambello E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – a review. *Sci Total Environ*. 2012; 429: 123-155. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.028.
36. Verlicchi P, Galletti A, Petrovic M, Barcelo D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *J Hydrol*. 2010; 389: 416-428. doi: 10.1016/j.jhydrol.2010.06.005.
37. Lutterbeck CA, Colares GS, Dell'Osbel N, da Silva FP, Kist LT, Machado EL. Hospital laundry wastewaters: a review on treatment alternatives, life cycle assessment and prognosis scenarios. *J Clean Prod*. 2020; 273: 122851. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138816.
38. Lenz K, Mahnik SN, Weissenbacher N, Mader RM, Krenn P, Hann S, et al. Monitoring, removal and risk assessment of cytostatic drugs in hospital wastewater. *Water Sci Technol*. 2007; 56(12): 141-149. doi: 10.2166/wst.2007.828.
39. Wang J, Shen J, Ye D, Yan X, Zhang Y, Yang W, et al. Disinfection technology of hospital wastes and wastewater: suggestions for disinfection strategy during coronavirus disease 2019 (COVID-19) pandemic in China. *Environ Pollut*. 2020; 262: 114665. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114665.

40. Mandal P, Gupta AK, Dubey BK. A review on presence, survival, disinfection/removal methods of coronavirus in wastewater and progress of wastewater-based epidemiology. *J Environ Chem Eng*. 2020; 8: 104317. doi: 10.1016/j.jece.2020.104317.
41. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – a review. *J Environ Manage*. 2011; 92: 2304-2347. doi: 10.1016/j.jece.2020.104317.
42. Jelic A, Gros M, Ginebreda A, Cespedes-Sanchez R, Ventura F, Petrovic M, et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res*. 2011; 45: 1165-1176. doi: 10.1016/j.watres.2010.11.010.
43. Joss A, Keller E, Alder AC, Gobel A, McArdell CS, Ternes T, et al. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res*. 2005; 39: 3139-3152. doi: 10.1016/j.watres.2005.05.031.
44. Carballa M, Omil F, Lema JM, Llompart M, Garcia-Jares C, Rodriguez I, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res*. 2004; 38: 2918-2926. doi: 10.1016/j.watres.2004.03.029.
45. Joss A, Zabczynski S, Gobel A, Hoffmann B, Löffler D, McArdell CS, et al. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Res*. 2006; 40: 1686-1696. doi: 10.1016/j.watres.2006.02.014.
46. Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy A. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res*. 2009; 43: 363-380. doi: 10.1016/j.watres.2008.10.047.
47. Pirsahab M, Mohamadisorkali H, Hossaini H, Hossini H, Makhdoumi P. The hybrid system successfully to consisting of activated sludge and biofilter process from hospital wastewater: ecotoxicological study. *J Environ Manage*. 2020; 276: 111098. doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111098.
48. Adams C, Asce M, Wang Y, Loftin K, Meyer M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J Environ Eng*. 2002; 128: 253-260. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(253).
49. Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sanchez-Polo M, Ferro-Garcia MA, Bautista-Toledo I. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *J Hazard Mater*. 2009; 170: 298-305. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.096.
50. Gautam AK, Kumar S, Sabumon PC. Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater. *J Environ Manage*. 2007; 83: 298-306. doi: 10.1016/j.jenvman.2006.03.009.
51. Stackelberg PE, Gibs J, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Lippincott RL. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci Total Environ*. 2007; 377: 255-272. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.095.
52. Vieno NM, Hrkki H, Tuhkanen T, Kronberg L. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environ Sci Technol*. 2007; 41: 5077-5084. doi: 10.1021/es062720x.
53. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res*. 2009; 43: 2419-2430. doi: 10.1016/j.watres.2009.02.039.
54. Gopal G, Alex SA, Chandrasekaran N, Mukherjee A. A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques. *RSC Adv*. 2020; 10: 27081-27095. doi: 10.1039/D0RA04264A.
55. Yu F, Li Y, Han S, Ma J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*. 2016; 153: 365-385. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.083.
56. Nasirabadi PS, Saljoughi E, Mousavi SM. Membrane processes used for removal of pharmaceuticals, hormones, endocrine disruptors and their metabolites from wastewaters: a review. *Desalin Water Treat*. 2016; 57: 24146-24175. doi: 10.1080/19443994.2016.1140081.
57. Li SZ, Li XY, Wang DZ. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. *Sep Purif Technol*. 2004; 34: 109-114. doi: 10.1016/S1383-5866(03)00184-9.
58. Kosutic K, Dolar D, Asperger D, Kunst B. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. *Sep Purif Technol*. 2007; 53: 244-249. doi: 10.1016/j.seppur.2006.07.015.
59. Radjenovic J, Petrovic M, Ventura F, Barcelo D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Res*. 2008; 42: 3601-3610. doi: 10.1016/j.watres.2008.05.020.
60. Koyuncu I, Arikan OA, Wiesner MR, Rice C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *J Membr Sci*. 2008; 309: 94-101. doi: 10.1016/j.memsci.2007.10.010.
61. Acero JL, Benitez FJ, Real FJ, Roldan G. Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices. *Water Res*. 2010; 44: 4158-4170. doi: 10.1016/j.watres.2010.05.012.
62. Deborde M, von Gunten U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – kinetics and mechanisms: a critical review. *Water Res*. 2008; 42: 13-51. doi: 10.1016/j.watres.2007.07.025.
63. Navalon S, Alvaro M, Garcia H. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: products study of the reaction of three β -lactams antibiotics with ClO_2 . *Water Res*. 2008; 42: 1935-1942. doi: 10.1016/j.watres.2007.11.023.
64. Huber MM, Korhonen S, Ternes TA, von Gunten U. Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Res*. 2005; 39: 3607-3617. doi: 10.1016/j.watres.2005.05.040.

65. Sharma VK. Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe(VI): kinetics assessment. *Chemosphere*. 2008; 73: 1379-1386. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.033.
66. Huang JJ, Hu HY, Tang F, Li Y, Lu SQ, Lu Y. Inactivation and reactivation of antibiotic-resistant bacteria by chlorination in secondary effluents of a municipal wastewater treatment plant. *Water Res*. 2011; 45: 2775-2781. doi: 10.1016/j.watres.2011.02.026.
67. Herraiz-Carbone M, Cotillas S, Lacasa E, Canizares P, Rodrigo MA, Saez C. Removal of antibiotic resistant bacteria by electrolysis with diamond anodes: a pretreatment or a tertiary treatment? *J Water Process Eng*. 2020; 38: 101557. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101557.
68. Huber MM, Gobel A, Joss A, Hermann N, Löffler D, McArdell CS, et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environ Sci Technol*. 2005; 39: 4290-4299. doi: 10.1021/es048396s.
69. Huber MM, Canonica S, Park GY, von Gunten U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ Sci Technol*. 2003; 37: 1016-1024. doi: 10.1021/es025896h.
70. Ikehata K, Naghashkar NJ, El-Din MG. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Sci Eng*. 2006; 28(6): 353-414. doi: 10.1080/01919510600985937.
71. Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *J Hazard Mater*. 2005; 122: 243-250. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.004.
72. Balcioglu IA, Otker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*. 2003; 50: 85-95. doi: 10.1016/s0045-6535(02)00534-9.
73. Chiang CF, Tsai CT, Lin ST, Huo CP, Lo KV. Disinfection of hospital wastewater by continuous ozonation. *J Environ Sci Health A*. 2003; 38(12): 2895-2908. doi: 10.1081/ese-120025839.
74. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep Purif Technol*. 2004; 38: 11-41. doi: 10.1016/j.seppur.2003.10.006.
75. Panizza M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem Rev*. 2009; 109: 6541-6569. doi: 10.1021/cr9001319.
76. Anglada A, Urtiaga A, Ortiz I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *J Chem Technol Biotechnol*. 2009; 84: 1747-1755. doi: 10.1002/jctb.2214.
77. Shmychkova O, Luk'yanenko T, Dmitrikova L, Velichenko A. Modified lead dioxide for organic wastewater treatment: physicochemical properties and electrocatalytic activity. *J Serb Chem Soc*. 2019; 84(2): 187-198. doi: 10.2298/JSC180712091S.
78. Trasatti S, Lodi G. *Electrodes of conductive metallic oxides. Part B*. Amsterdam: Elsevier; 1981.
79. Shmychkova O, Luk'yanenko T, Yakubenko A, Amadelli A, Velichenko A. Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped PbO₂. *Appl Catal B*. 2015; 162: 346-351. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.07.011.
80. Hirose J, Kondo F, Nakano T, Kobayashi T, Hiro N, Ando Y, et al. Inactivation of antineoplastics in clinical wastewater by electrolysis. *Chemosphere*. 2005; 60: 1018-1024. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.024.
81. Jara CC, Fino D, Specchia V, Saracco G, Spinelli P. Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters. *Appl Catal B*. 2007; 70: 479-487. doi: 10.1016/j.apcatb.2005.11.035.
82. Zhu L, Santiago-Schubel B, Xiao H, Hollert H, Kueppers S. Electrochemical oxidation of fluoroquinolone antibiotics: mechanism, residual antibacterial activity and toxicity change. *Water Res*. 2016; 102: 52-62. doi: 10.1016/j.watres.2016.06.005.
83. Chen TS, Jheng JJ, Huang KL, Cheng HM. Electrochemical degradation of lincomycin in prepared and environmental aqueous matrices. *Int J Electrochem Sci*. 2017; 12: 12112-12124. doi: 10.20964/2017.12.700.
84. Duan P, Hu X, Ji Z, Yang X, Sun Z. Enhanced oxidation potential of Ti/SnO₂-Cu electrode for electrochemical degradation of low-concentration ceftazidime in aqueous solution: performance and degradation pathway. *Chemosphere*. 2018; 212: 594-603. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.123.
85. Kaur R, Kushwaha JP, Singh N. Electro-oxidation of ofloxacin antibiotic by dimensionally stable Ti/RuO₂ anode: evaluation and mechanistic approach. *Chemosphere*. 2018; 193: 685-694. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.065.
86. Wang J, Zhuan R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview. *Sci Total Environ*. 2020; 701: 135023. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135023.
87. Mousel D, Bastian D, Firk J, Palmowski L, Pinnekamp J. Removal of pharmaceuticals from wastewater of health care facilities. *Sci Total Environ*. 2021; 751: 141310. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141310.
88. Elmolla ES, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*. 2010; 256: 43-47. doi: 10.1016/j.desal.2010.02.019.
89. Wang JL, Xu LJ. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2012; 42: 251-325. doi: 10.1080/10643389.2010.507698.
90. Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today*. 1999; 53: 51-59. doi: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
91. Arslan-Alaton I, Caglayan AE. Ozonation of procaine penicillin G formulation effluent. Part I: Process optimization and kinetics. *Chemosphere*. 2005; 59: 31-39. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.014.

92. Arslan-Alaton I, Caglayan AE. Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2006; 63: 131-140. doi: 10.1016/j.ecoenv.2005.02.014.
93. Li K, Yediler A, Yang M, Schulte-Hostede S, Wong MH. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere.* 2008; 72: 473-478. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.008.
94. Oturan MA, Aaron JJ. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2014; 44: 2577-2641. doi: 10.1080/10643389.2013.829765.
95. Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev.* 2007; 107: 2891-2959. doi: 10.1021/cr0500535.
96. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep.* 2003; 48: 53-229. doi: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
97. Knysh V, Luk'yanenko T, Shmychkova O, Amadelli R, Velichenko A. Electrodeposition of composite PbO₂-TiO₂ materials from colloidal methanesulfonate electrolytes. *J Solid State Electrochem.* 2017; 21(2): 537-544. doi: 10.1007/s10008-016-3394-1.
98. Shan AY, Ghazi TIM, Rashid SA. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review. *Appl Catal A.* 2010; 389: 1-8. doi: 10.1016/j.apcata.2010.08.053.
99. Yang X, Chen Z, Zhao W, Liu C, Qian X, Zhang M, et al. Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water. *Chem Eng J.* 2021; 405: 126806. doi: 10.1016/j.cej.2020.126806.
100. Rizzo L, Meric S, Guida M, Kassinos D, Belgiorno V. Heterogeneous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Res.* 2009; 43: 4070-4078. doi: 10.1016/j.watres.2009.06.046.
101. Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Slaviadis T, Poullos I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Res.* 2008; 42: 386-394. doi: 10.1016/j.watres.2007.07.030.
102. Abellan MN, Bayarri B, Gimenez J, Costa J. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. *Appl Catal B.* 2007; 74: 233-241. doi: 10.1016/j.apcatb.2007.02.017.
103. Rivera-Utrilla J, Sanchez-Polo M, Ferro-Garcia MA, Prados-Joya G, Ocampo-Perez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere.* 2013; 93: 1268-1287. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
104. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination.* 2010; 252: 46-52. doi: 10.1016/j.desal.2009.11.003.
105. Giokas DL, Vlessidis AG. Application of a novel chemometric approach to the determination of aqueous photolysis rates of organic compounds in natural waters. *Talanta.* 2007; 71: 288-295. doi: 10.1016/j.talanta.2006.03.060.
106. Velichenko A, Shmychkova O, Samiolo L, Amadelli R. Reduction of nitroaromatics on cadmium sulfide: further probing the electrochemical model of semiconductor photocatalysis. *J Solid State Electrochem.* 2021; 25(1): 85-92. doi: 10.1007/s10008-020-04787-9.
107. Lin AY, Reinhard M. Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environ Toxicol Chem.* 2005; 24(6): 1303-1309. doi: 10.1897/04-236r.1.
108. Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere.* 2003; 50: 1319-1330. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00769-5.
109. Jiao S, Zheng S, Yin D, Wang L, Chen L. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photocatalytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere.* 2008; 73: 377-382. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.042.
110. Li P, Ge P, Ping S, Lin W, Zhang X, Wei C, et al. Photodegradation mechanism and influencing factors of asthma drug salmeterol under UV irradiation. *J Photochem Photobiol A.* 2021; 404: 112944. doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112944.
111. Baena-Nogueras RM, Gonzalez-Mazo E, Lara-Martin PA. Photolysis of antibiotics under simulated sunlight irradiation: identification of photoproducts by high-resolution mass spectrometry. *Environ Sci Technol.* 2017; 51: 3148-3156. doi: 10.1021/acs.est.6b03038.
112. Yi Z, Wang J, Tang Q, Jiang T. Photolysis of sulfamethazine using UV irradiation in an aqueous medium. *RSC Adv.* 2018; 8: 1427-1435. doi: 10.1039/C7RA09564C.
113. Ge L, Zhang P, Halsall C, Li Y, Chen CE, Li J, et al. The importance of reactive oxygen species on the aqueous phototransformation of sulfonamide antibiotics: kinetics, pathways, and comparisons with direct photolysis. *Water Res.* 2019; 149: 243-250. doi: 10.1016/j.watres.2018.11.009.
114. Brillas E, Garcia-Segura S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: a review on the relevance of phenol as model molecule. *Sep Purif Technol.* 2020; 237: 116337. doi: 10.1016/j.seppur.2019.116337.
115. Fenton HJ. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J Chem Soc.* 1894; 65: 899-910. doi: 10.1039/CT8946500899.
116. Sires I, Brillas E. Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes. *Curr Opin Electrochem.* 2021; 27: 100686. doi: 10.1016/j.coelec.2020.100686.
117. Brillas E. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. *J Clean Prod.* 2021; 290: 125841. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.125841.
118. Mirzaei A, Chen Z, Haghghat F, Yerushalmi L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – a review. *Chemosphere.* 2017; 174: 665-688. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.019.

119. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int.* 2009; 35: 402-417. doi: 10.1016/j.envint.2008.07.009.
120. Munoz M, Garcia-Munoz P, Pliego G, de Pedro ZM, Zazo JA, Casas JA, et al. Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of hospital wastewater: kinetics, ecotoxicity and disinfection. *J Environ Chem Eng.* 2016; 4: 4107-4112. doi: 10.1016/j.jece.2016.09.019.
121. Jaen-Gil A, Buttiglieri G, Benito A, Mir-Tutusa JA, Gonzalez-Olmos R, Caminal G, et al. Combining biological processes with UV/H₂O₂ for metoprolol and metoprolol acid removal in hospital wastewater. *Chem Eng J.* 2021; 404: 126482. doi: 10.1016/j.cej.2020.126482.
122. Kumar A, Rana A, Sharma G, Naushad M, Dhiman P, Kumari A, et al. Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants. *J Mol Liq.* 2019; 290: 111177. doi: 10.1016/j.molliq.2019.111177.
123. Kajitvichyanukul P, Suntronvipart N. Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *J Hazard Mater.* 2006; B138: 384-391. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.064.
124. Dos Santos AJ, Cabot PL, Brillas E, Sires I. A comprehensive study on the electrochemical advanced oxidation of antihypertensive captopril in different cells and aqueous matrices. *Appl Catal B.* 2020; 277: 119240. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119240.
125. Mohapatra DP, Brar SK, Tyagi RD, Picard P, Surampalli RY. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Sci Total Environ.* 2014; 470-471: 58-75. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.09.034.
126. Foteinis S, Monteagudo JM, Duran A, Chatzisyneon E. Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale. *Sci Total Environ.* 2018; 612: 605-612. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.277.
127. Wilde ML, Schneider M, Kummerer K. Fenton process on single and mixture components of phenothiazine pharmaceuticals: assessment of intermediaries, fate, and preliminary ecotoxicity. *Sci Total Environ.* 2017; 583: 36-52. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.184.
128. Della-Flora A, Wilde ML, Thue PS, Lima D, Lima EC, Sirtori C. Combination of solar photo-Fenton and adsorption process for removal of the anticancer drug Flutamide and its transformation products from hospital wastewater. *J Hazard Mater.* 2020; 396: 122699. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122699.
129. Droguett C, Salazar R, Brillas E, Sires I, Carlesi C, Marco JF, et al. Treatment of antibiotic cephalixin by heterogeneous electrochemical Fenton-based processes using chalcopyrite as sustainable catalyst. *Sci Total Environ.* 2020; 740: 140154. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140154.
130. O'Dowd K, Pillai SC. Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: process, parameter optimization and recent advances. *J Environ Chem Eng.* 2020; 8: 104063. doi: 10.1016/j.jece.2020.104063.
131. Oral O, Kantar C. Diclofenac removal by pyrite-Fenton process: performance in batch and fixed-bed continuous flow systems. *Sci Total Environ.* 2019; 664: 817-823. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.084.
132. Bokare AD, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *J Hazard Mater.* 2014; 275: 121-135. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.054.
133. Heckert EG, Seal S, Self WT. Fenton-like reaction catalyzed by the rare earth inner transition metal cerium. *Environ Sci Technol.* 2008; 42: 5014-5019. doi: 10.1021/es8001508.
134. Carrasco-Diaz MR, Castillejos-Lopez E, Cerpa-Naranjo A, Rojas-Cervantes ML. Efficient removal of paracetamol using LaCu_{1-x}M_xO₃ (M = Mn, Ti) perovskites as heterogeneous Fenton-like catalysts. *Chem Eng J.* 2016; 304: 408-418. doi: 10.1016/j.cej.2016.06.054.
135. Del Alamo AC, Gonzalez C, Pariente MI, Molina R, Martinez F. Fenton-like catalyst based on a reticulated porous perovskite material: activity and stability for the on-site removal of pharmaceutical micropollutants in a hospital wastewater. *Chem Eng J.* 2020; 401: 126113. doi: 10.1016/j.cej.2020.126113.
136. Brillas E, Sires I, Oturan MA. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem Rev.* 2009; 109(12): 6570-6631. doi: 10.1021/cr900136g.
137. Ganzenko O, Huguenot D, van Hullebusch ED, Esposito G, Oturan MA. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. *Environ Sci Pollut Res.* 2014; 21: 8493-8524. doi: 10.1007/s11356-014-2770-6.
138. Liu WW, Tu XY, Wang XP, Wang FQ, Li W. Pretreatment of coking wastewater by acid out, micro-electrolysis process with in situ electrochemical peroxidation reaction. *Chem Eng J.* 2012; 200-202: 720-728. doi: 10.1016/j.cej.2012.06.057.
139. Zhang H, Ran X, Wu X. Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor. *J Hazard Mater.* 2012; 241: 259-266. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.040.
140. Estrada AL, Li YY, Wang A. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. *J Hazard Mater.* 2012; 227-228: 41-48. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.079.
141. Ferrag-Siagh F, Fourcade F, Soutrel I, Ait-Amar H, Djelal H, Amrane A. Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton pretreatment and a biological process. *J Chem Technol Biotechnol.* 2013; 88: 1380-1386. doi: 10.1002/jctb.3990.
142. Martinez F, Molina R, Rodriguez I, Pariente MI, Segura Y, Melero JA. Techno-economical assessment of coupling Fenton/biological processes for the treatment of a pharmaceutical wastewater. *J Environ Chem Eng.* 2018; 6: 485-494. doi: 10.1016/j.jece.2017.12.008.

143. Yang W, Zhou M, Oturan N, Bechelany M, Cretin M, Oturan MA. Highly efficient and stable Fe^{II}/Fe^{III} LDH carbon felt cathode for removal of pharmaceutical ofloxacin at neutral pH. *J Hazard Mater*. 2020; 393: 122513. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122513.
144. Zheng HS, Guo WQ, Wu QL, Ren NQ, Chang JS. Electro-peroxone pretreatment for enhanced simulated hospital wastewater treatment and antibiotic resistance genes reduction. *Environ Int*. 2018; 115: 70-78. doi: 10.1016/j.envint.2018.02.043.
145. Guo W, Wu QL, Zhou XJ, Cao HO, Du JS, Yin RL, et al. Enhanced amoxicillin treatment using the electro-peroxone process: key factors and degradation mechanism. *RSC Adv*. 2015; 5: 52695-52702. doi: 10.1039/C5RA07951A.
146. Li Z, Yuan S, Qiu C, Wang Y, Pan X, Wang J, et al. Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment. *Electrochim Acta*. 2013; 102: 174-182. doi: 10.1016/j.electacta.2013.04.034.
147. Isarain-Chavez E, Rodriguez RM, Cabot PL, Centellas F, Arias C, Garrido JA, et al. Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector. *Water Res*. 2011; 45: 4119-4130. doi: 10.1016/j.watres.2011.05.026.
148. El-Ghenymy A, Rodriguez RM, Arias C, Centellas F, Garrido JA, Cabot PL, et al. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of the antimicrobial sulfamethazine using a boron-doped diamond anode and an air diffusion cathode. *J Electroanal Chem*. 2013; 701: 7-13. doi: 10.1016/j.jelechem.2013.04.027.
149. Mansour D, Fourcade F, Bellakhal N, Dachraoui M, Hauchard D, Amrane A. Biodegradability improvement of sulfamethazine solutions by means of an electro-Fenton process. *Water Air Soil Pollut*. 2012; 223: 2023-2034. doi: 10.1007/s11270-011-1002-7.
150. Haidar M, Dirany A, Sires I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. *Chemosphere*. 2013; 91: 1304-1309. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.02.058.
151. El-Ghenymy A, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodriguez RM, Arias C, et al. Mineralization of sulfanilamide by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton in a pre-pilot plant with a Pt/air-diffusion cell. *Chemosphere*. 2013; 91: 1324-1331. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.03.005.
152. Moreira FC, Garcia-Segura S, Boaventura RAR, Brillas E, Vilar VJP. Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode. *Appl Catal B*. 2014; 160-161: 492-505. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.05.052.
153. Dirany A, Sires I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*. 2010; 81: 594-602. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.08.032.
154. Oturan N, Aravindakumar CT, Olvera-Vargas H, Sunil Paul MM, Oturan MA. Electro-Fenton oxidation of para-aminosalicylic acid: degradation kinetics and mineralization pathway using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells. *Environ Sci Pollut Res*. 2018; 25: 20363-20373. doi: 10.1007/s11356-017-9309-6.
155. Shmychkova O, Luk'yanenko T, Amadelli R, Dmitrikova L, Velichenko A. The electrochemical oxidation of salicylic acid and its derivatives on modified PbO₂-electrodes. *Bulletin of Dnipropetrovsk National University Series Chemistry*. 2017; 25(1): 36-44. doi: 10.15421/081706.
156. Eleoterio IC, Forti JC, de Andrade AR. Electrochemical treatment of wastewater of veterinary industry containing antibiotics. *Electrocatalysis*. 2013; 4: 283-289. doi: 10.1007/s12678-013-0151-4.
157. Villarín MC, Merel S. Paradigm shifts and current challenges in wastewater management. *J Hazard Mater*. 2020; 390: 122139. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122139.
158. Top S, Akgun M, Kipcak E, Bilgili MS. Treatment of hospital wastewater by supercritical water oxidation process. *Water Res*. 2020; 185: 116279. doi: 10.1016/j.watres.2020.116279.
159. Anthony ET, Ojemaye MO, Okoh OO, Okoh AI. A critical review on the occurrence of resistomes in the environment and their removal from wastewater using apposite treatment technologies: limitations, successes and future improvement. *Environ Pollut*. 2020; 263: 113791. doi: 10.1016/j.envpol.2019.113791.
160. Khan AH, Khan NA, Ahmed S, Dhingra A, Singh CP, Khan SU, et al. Application of advanced oxidation processes followed by different treatment technologies for hospital wastewater treatment. *J Clean Prod*. 2020; 269: 122411. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122411.
161. Ganzenko O, Trellu C, Papirio S, Oturan N, Huguenot D, van Hullebusch ED. Bioelectro-Fenton: evaluation of a combined biological-advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater. *Environ Sci Pollut Res*. 2018; 25: 20283-20292. doi: 10.1007/s11356-017-8450-6.
162. Verlicchi P, Al Aukidy M, Zambello E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? – An overview and a discussion on perspectives. *Sci Total Environ*. 2015; 514: 467-491. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.020.
163. Khan NA, Ahmed S, Vambol S, Vambol V, Farooqi IH. Field hospital wastewater treatment scenario. *Ecol Quest*. 2019; 30: 57-69. doi: 10.12775/EQ.2019.022.
164. Chonova T, Keck F, Labanowski J, Montuelle B, Rimet F, Bouchez A. Separate treatment of hospital and urban wastewaters: a real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities. *Sci Total Environ*. 2016; 542: 965-975. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.161.
165. Khan NA, Khan SU, Ahmed S, Farooqi IH, Hussain A, Vambol S, et al. Smart ways of hospital wastewater management, regulatory standards and conventional treatment techniques: a short review. *Smart Sustain Built Environ*. 2019; 9(4): 727-736. doi: 10.1108/SASBE-06-2019-0079.

166. Sires I, Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environ Int.* 2012; 40: 212-229. doi: 10.1016/j.envint.2011.07.012.

167. Feng L, van Hullebusch ED, Rodrigo MA, Esposito G, Oturan MA. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chem Eng J.* 2013; 228: 944-964. doi: 10.1016/j.cej.2013.05.061.

168. Velichenko A, Luk'yanenko T, Shmychkova O, Dmitrikova L. Electrosynthesis and catalytic activity of PbO₂-fluorinated surfactant composites. *J Chem Technol Biotechnol.* 2020; 95(12): 3085-3092. doi: 10.1002/jctb.6483.

169. Velichenko A, Luk'yanenko T, Shmychkova O. Lead dioxide-SDS composites: design and properties. *J Electroanal Chem.* 2020; 873: 114412. doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114412.

170. Luk'yanenko T, Shmychkova O, Velichenko A. PbO₂-surfactant composites: electrosynthesis and catalytic activity. *J Solid State Electrochem.* 2020; 24(4): 245-256. doi: 10.1007/s10008-020-04572-8.

171. Velichenko A, Luk'yanenko T, Nikolenko N, Shmychkova O, Demchenko P, Gladyshevskii R. Composite electrodes PbO₂-Nafion®. *J Electrochem Soc.* 2020; 167(6): 063501. doi: 10.1149/1945-7111/ab805f.