



FOTOKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE FLOROKİNOLON GRUBU ANTİBİYOTİKLERİN GİDERİM VERİMLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE TOKSİSİTELERİNİN DEĞERLENDİRMESİ

Hande GÜLCAN¹, Nergis DİLSİZOĞLU AKYOL¹, Ceyhun AKARSU^{2*}, Tuğba OLMEZ HANCI¹

¹ İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

² İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

Anahtar Kelimeler Öz

*Florokinolon,
Persülfat,
Mikrokirletici,
Aliivibrio fischeri,
Su arıtımı.*

Son yıllarda, ileri oksidasyon prosesleri, ilaç etken maddelerinin su ve atıksulardan uzaklaştırılmasında umut verici yöntemler olarak öne çıkmaktadır. Bu deneysel çalışmada, siprofloksasinin etkin bir şekilde arıtımını sağlamak amacıyla sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri olan persülfat/UV-C (PS/UV-C) ve persülfat/UV-A (PS/UV-A) yöntemlerinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. PS/UV-C prosesinde, 0,05 mM PS dozunda ve 120 dakikalık reaksiyon süresinde %98 giderim verimi elde edilirken, 0,1 mM ve 0,25 mM dozlarında, %100 giderim verimi 60 dakikalık süre içerisinde sağlanmıştır. PS/UV-A prosesi ise, tüm PS konsantrasyonları için %88 ile %92 aralığında giderim verimleri göstermiştir. Optimum koşullar altında su matrisinin proses verimine olan etkisini değerlendirmek amacıyla, yüzeysel su örneklerinde siprofloksasin giderim verimi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yüzeysel su örneklerinin kullanıldığı durumlarda siprofloksasinin tamamen giderilmesi için gereken sürenin sentetik numunelerin arıtımı için gerekli süreye kıyasla yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, deneyler başlangıç pH değerinin proses verimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı göstermiştir. Toksikite analizleri, *Aliivibrio fischeri* üzerinde herhangi bir inhibisyon etkisi olmadığını göstermiştir. Bu bulgular, PS/UV-C prosesinin siprofloksasin gibi ilaç etken maddelerinin arıtımı için umut vadeden bir yöntem olduğunu göstermektedir.

ASSESSMENT OF REMOVAL EFFICIENCIES AND TOXICITY OF FLUOROQUINOLONE GROUP ANTIBIOTICS USING PHOTOCATALYTIC ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Keywords

*Fluoroquinolone,
Persulfate,
Micro-pollutant,
Aliivibrio fischeri,
Water treatment.*

Abstract

Advanced oxidation processes have emerged as a promising method for removing pharmaceutical compounds from water and wastewater. This experimental study investigated the feasibility of sulfate radical-based photocatalytic advanced oxidation processes, specifically persulfate/UV-C (PS /UV-C) and persulfate/UV-A (PS /UV-A), to effectively remove ciprofloxacin. In the PS /UV-C process, a dosage of 0.05 mM persulfate and a reaction time of 120 minutes resulted in a removal efficiency of 98%, while dosages of 0.1 mM and 0.25 mM achieved complete removal (100% removal efficiency) within 60 minutes. The PS /UV-A procedure resulted in removal efficiencies of 88% to 92% for all persulfate concentrations. To evaluate the influence of the water matrix on the process efficiency, the removal efficiency of ciprofloxacin was investigated in surface water samples. The results showed that the treatment time required for complete removal of ciprofloxacin was longer in surface water samples than in synthetic samples. Furthermore, the experiments showed that the initial pH had no significant effect on the process efficiency. Toxicity analysis showed no inhibitory effect on *Aliivibrio fischeri*. These results underline the promising potential of the PS /UV-C process as a method for removing active pharmaceutical ingredients such as ciprofloxacin.

Alıntı / Cite

Akarsu C., Gülcan H., Dilsizoğlu Akyol N., Ölmez Hancı T. (2023). Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ile Florokinolon Grubu Antibiyotiklerin Giderim Verimlerinin Araştırılması ve Toksikiteilerinin Değerlendirmesi. Mühendislik ve Tasarım Dergisi. 11(3). 1202-1212.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

C. Akarsu, 0000-0002-0168-9941
H. Gülcan, 0000-0001-9200-5420
N. Dilsizoğlu Akyol, 0000-0002-1850-9070
T. Ölmez Hancı, 0000-0001-9200-5420

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	21.06.2023
Revizyon Tarihi / Revision Date	11.08.2023
Kabul Tarihi / Accepted Date	11.08.2023
Yayın Tarihi / Published Date	28.09.2023

* İlgili yazar/ Corresponding author: ceyhunakarsu@iuc.edu.tr, +905382389570

ASSESSMENT OF REMOVAL EFFICIENCIES AND TOXICITY OF FLUOROQUINOLONE GROUP ANTIBIOTICS USING PHOTOCATALYTIC ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Hande GÜLCAN¹, Nergis DİLSİZOĞLU AKYOL¹, Ceyhun AKARSU^{2†}, Tuğba OLMEZ HANCI¹

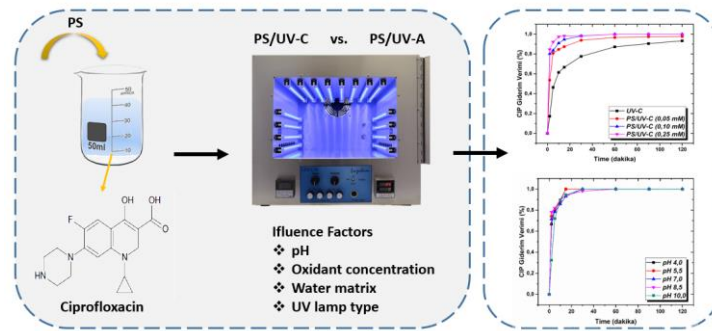
¹ İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

² İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

Highlights

- Photochemical treatment of Ciprofloxacin in surface water was studied
- Rapid and complete removal of ciprofloxacin was achieved
- Toxicity analysis showed no inhibitory effect on *Aliivibrio fischeri*
- The initial pH had no significant effect on the removal efficiency

Graphical Abstract



Şekil./Figure. PS/UV-A ve PS/UV-C ile siprofloksasin degradasyonu (Ciprofloxacin degradation by PS/UV-C and PS/UV-A)

Purpose and Scope

The main aim of this research was to investigate the feasibility of sulfate radical-based photocatalytic advanced oxidation processes, specifically persulfate/UV-C (PS /UV-C) and persulfate/UV-A (PS /UV-A), for the effective removal of ciprofloxacin, a pharmaceutical compound found in the aquatic environment.

Design/methodology/approach

To achieve the objectives, the researchers conducted an experimental study where different dosages of persulfate and varying reaction times were employed to determine the optimal conditions for removal.

Findings

The findings of the study revealed that both PS /UV-C and PS /UV-A processes were effective in removing ciprofloxacin from the water. The longer treatment time required for complete removal in surface water samples compared to synthetic samples indicated the influence of the water matrix on the process efficiency. Additionally, the results revealed that the initial pH had no significant effect on the process efficiency.

Research limitations/implications

The study suggests that advanced oxidation processes can be a viable solution for addressing the issue of pharmaceutical contamination in aquatic environments. The findings contribute to the understanding of the effectiveness of sulfate radical-based photocatalytic advanced oxidation processes in water treatment.

Practical implications

This study opens opportunities for further investigations into the application of advanced oxidation processes for removing other pharmaceutical compounds and micropollutants. Limitations of the research process could include the specific conditions and concentrations tested, which may require further exploration for different water matrices and concentrations.

Originality

The paper contributes to the scientific community, water treatment practitioners, and environmental policymakers, providing valuable information on effective strategies for the removal of ciprofloxacin and related pharmaceutical compounds from aquatic environments.

[†] İlgili yazar/ Corresponding author: ceyhunakarsu@iuc.edu.tr, +905382389570

1. Giriş (Introduction)

Son yıllarda, yüzey sularında sıkça rastlanan organik mikrokirleticiler, dünya genelinde giderek artan bir çevresel tehdit oluşturmaktadır (Barbosa vd., 2016). Bu mikrokirleticiler arasında antibiyotikler, insan ve hayvan sağlığı, gıda sektöründe besin koruması, sucul canlıların sağlığı ve gelişimi gibi birçok alanda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Barbosa vd., 2016; Richards vd., 2023; Topal vd., 2015). Antibiyotiklerin biyolojik olarak zor parçalanabilirliği ve ekosisteme farklı yollardan girmeleri küresel sağlık açısından bir tehdit oluşturmaktadır. Yapılan araştırmalar bu kirleticilerin temel kaynağının atıksu arıtma tesisleri olduğunu vurgulamaktadır (Deblonde vd., 2011; Matin vd., 2023). Konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri, organik mikrokirleticileri tamamen gidermek için yeterli donanımına sahip değildir (Luo vd., 2014). Dolayısıyla, bu tesislerden nispeten düşük konsantrasyonlarda organik mikrokirleticilerin çevreye salınması, çevresel ortamlar için risk oluşturmaktadır (Pereira vd., 2015). Su kalitesiyle ilgili artan tehditler, bu tür mikrokirleticilerin alıcı ortama ulaşmasını önleyebilmek için etkili arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi gerekliliğine işaret etmektedir.

Son yıllarda su ve atıksu arıtma teknolojilerinin araştırılması ve geliştirilmesinde yürütülen çalışmalar, uygulanması kolay, yüksek verimli, çevreyle uyumlu ve çok çeşitli kirleticileri oksitleyebilme özelliklerinden dolayı ileri oksidasyon proseslerini ön plana çıkarmaktadır (Ma vd., 2021). Bu proseslerde spesifik olarak hidroksil radikali ($HO\cdot$), süperoksit radikaller ($O_2^-\cdot$), sülfat radikali ($SO_4^{\cdot-}$) ve elektron-boşluk (h^+) gibi üretilen serbest radikaller, kirleticinin bozunmasında önemli bir rol oynamaktadır (Huang ve Zhang, 2019). Bununla birlikte, gerekli asidik çevre koşullarının sağlanmasının zorluğu ve H_2O_2 dengesizliği nedeniyle $HO\cdot$ bazlı ileri oksidasyon prosesi (İOP) uygulanması kısmen sınırlı hale gelmeye başlamıştır (Liu vd., 2018).

Yukarıda belirtilen İOP'ler arasında, sülfat radikali bazlı İOP, sülfat radikallerinin ($SO_4^{\cdot-}$, $E_0 = 2,5-3,1$ V) hidroksil radikallerine kıyasla nispeten daha uzun yarılanma ömrüne sahip olması, dolayısıyla alıkona süresinin uzaması ve oksidan tüketimine sebep olan safsızlıklardan daha az etkilenmesi gibi avantajları nedeniyle son zamanlarda kapsamlı olarak araştırılmaktadır (Li vd., 2019). Persülfat (PS) aktivasyonu genellikle termal, ultrases, UV radyasyonu, alkalın aktivasyonu, metal iyonu yöntemlerinden bir veya bir kaçının kullanımı ile sağlanmaktadır (Rodríguez vd., 2018). Farklı PS aktivasyon yaklaşımları ile üretilen sülfat radikalinin giderim mekanizmaları **Tablo 1**'de sunulmuştur (Xia vd., 2020).

Tablo 1. Farklı PS yaklaşımlarına ait aktivasyon yolları, ana reaksiyonlar ve giderim mekanizmaları
(The activation pathways, main reactions, and removal mechanisms of different PS approaches)

Aktivasyon Yaklaşımları	Ana Reaksiyon	Giderim Mekanizması	Kaynak
Fiziksel Aktivasyon			
Isıtma	$S_2O_8^{2-} + \text{ısı} \rightarrow 2SO_4^{\cdot-}$	O-O Bağının Fisyonu	Zhao vd., 2013
UV	$S_2O_8^{2-} + UV \rightarrow 2SO_4^{\cdot-}$	O-O Bağının Fisyonu	Yang vd., 2019
Ultrases	$S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow HO_2^{\cdot-} + 2SO_4^{\cdot-} + 3H^+$ $S_2O_8^{2-} + 2HO_2^{\cdot-} \rightarrow 2SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-} + H^+$ $+ O_2^{\cdot-}$	O-O Bağının Fisyonu & Su Molekülünün Hidrolizi	Nasseri vd., 2017
Kimyasal Aktivasyon			
Alkalın Aktivasyonu	$S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow HO_2^{\cdot-} + 2SO_4^{\cdot-} + 3H^+$ $S_2O_8^{2-} + 2HO_2^{\cdot-} \rightarrow 2SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-} + H^+$ $+ O_2^{\cdot-}$	PS'in H_2O_2 'e hidrolizi	Fernandes vd., 2018
Metal Karbon Bazlı Madde	$2H^+ + 2O_2^{\cdot-} \rightarrow {}^1O_2 + H_2O_2$ $S_2O_8^{2-} + M^{+n} \rightarrow M^{n+1} + SO_4^{\cdot-} + SO_4^{\cdot-}$ $S_2O_8^{2-} + \text{Aktif Karbon} - OOH \rightarrow$ $SO_4^{\cdot-} + \text{Aktif Karbon} - OO \cdot + HSO_4^-$	Elektron transferi Elektron transferi	Liu vd., 2019 Zhao vd., 2017

İOP'ler, su ve atıksu arıtımında geleneksel yöntemlere kıyasla bir dizi avantaja sahiptir. Bu avantajlar arasında toksisitenin azaltılması, organik ve inorganik kirleticilerin tamamen mineralize edilmesi ve seçici olmayışları nedeniyle hedef kirleticilerin yanı sıra ortamdaki diğer kirleticilerin ve bozunma ürünlerinin aynı anda giderilmesi yer almaktadır (Boczkaj ve Fernandes, 2017). Literatür araştırmaları UV/ $S_2O_8^{2-}$ prosesinin, siprofloksasinin sulu çözeltilerde etkili bir şekilde parçaladığını göstermektedir (Lin ve Wu, 2014). Bir başka çalışmada ise UV fotolitik $S_2O_8^{2-}$ aktivasyonu ile sülfametazin antibiyotiğinin giderimine etki eden parametreler değerlendirilmiştir. Çalışma neticesinde oksidant dozu ve başlangıç pH'ı gibi faktörlerin proses verimini etkilediği görülmüştür (Gao vd., 2012). Norzaee vd. (2017), UV ile aktive edilen persülfat oksidanının Penicilin G (PG) antibiyotiğini etkili bir şekilde

giderdiğini göstermiştir. Reaksiyon süresi, başlangıç pH'ı, oksidant konsantrasyonu ve kirletici konsantrasyonu gibi parametrelerin PG degradasyon verimi üzerindeki etkilerinin belirlendiği çalışmada maksimum oksidant ve reaksiyon süresinde maksimum giderim veriminin elde edildiği belirlenmiştir. Sadeghi vd. (2018), persülfatlı ve persülfatsız UV aktivasyonu ile ileri oksidasyon proseslerinde azitromisin adlı bir antibiyotik türünün giderim verimi üzerine kirletici konsantrasyonu, persülfat konsantrasyonu, pH ve temas süresinin etkisini incelemiştir. Araştırma sonucunda başlangıç koşullarının nötr pH, 5 mg/L azitromisin konsantrasyonu, 1,0 mM oksidant koşullarının optimum şartlar olduğu belirlenmiştir.

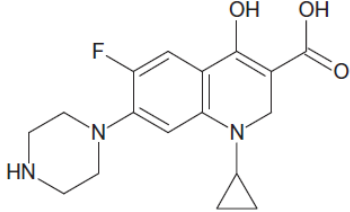
Bu çerçevede, bu araştırma makalesinde, bilimsel açıdan özgün olmaları ve bu kirletici gruplarından kaynaklanan çevresel problemlere çözüm yöntemi sunmaları nedeniyle florokinolon grubu antibiyotik olan siprofloksasinin yüzeysel sulardan giderimini sağlamak amacıyla persülfat/UV-C (PS/UV-C) ve persülfat/UV-A (PS/UV-A) gibi sülfat radikal bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Sentetik numuneler üzerinde yürütülen deneysel çalışmalar ile optimum giderim koşullarının tespiti gerçekleştirilmiş ve ek olarak gerçek yüzeysel su numuneleri üzerinde de yürütülen çalışmalar ile proseslerin gerçek koşullardaki verimi araştırılmıştır. Ayrıca, kirletici maddenin oksidasyonu sonucunda oluşan ürünlerin toksik etkisini değerlendirmek amacıyla toksisite analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve metot (Material and method)

2.1. Kimyasal maddeler (Chemical materials)

Tablo 2'de siprofloksasin (CIP) kimyasal özellikleri verilmektedir. Numunelerin başlangıç pH'ı H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri (0,05-1,00 N) kullanılarak ayarlanmıştır. Oksidant olarak %99 saflıkta potasyum persülfat (K₂S₂O₈; Sigma-Aldrich, ABD) kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır.

Tablo 2. CIP kimyasal özellikleri (Chemical properties of CIP)

Yaygın isim	Siprofloksasin
Kimyasal adı (IUPAC)	1-siklopropil-6-floro-4-okso-7- (1-piperazinil) -1,4-dihidro-3-kinolinkarboksilik asit
Kimyasal sınıfı	Karboksil-florokinolon
CAS numarası	85721-33-1
Moleküler formül	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃
Moleküler yapı	
Moleküler ağırlık (g/mol)	331,35

2.2. Su matrisi karakterizasyonu (Characterization of water matrix)

Yürütülen çalışmada sentetik olarak hazırlanan ortam dışında İstanbul ilinde bulunan bir içme suyu su arıtma tesisinin giriş ünitesinden alınan ve karakteristik özellikleri; çözünmüş organik karbon 7,9 mg/L, askıda katı madde <10 mg/L, alkalinite 92 mg CaCO₃/L, Cl⁻ 21 mg/L, sertlik 120 mg CaCO₃/L, UV₂₅₄ 0,234 cm⁻¹, renk 26 Pt-Co ve pH 8,5 olan yüzey suyu örneği de kullanılmıştır.

2.3. Oksidasyon deney düzeneği (Experimental setup of oxidation)

Fotokimyasal ileri oksidasyon deneyleri 32×33×21 cm boyutunda bir fotoreaktörde (LZC-ORG, Luzchem Research Inc., Kanada) gerçekleştirilmiştir. Reaktörün sağ ve sol yanlarında beşerli olmak üzere yerleştirilmiş olan floresan lambalar proses şartlarına göre ilgili ışık türü ayarlanarak (UV-C, 254 nm; UV-A, 350 nm) deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda üç boynuzlu kuartz cam kullanılmıştır. İlk etapta optimizasyon parametreleri olarak belirlenen pH (4,0 - 5,5 - 7,0 - 8,5 - 10,0), PS konsantrasyonu (0,05 - 0,10 - 0,25 mM) ve

reaksiyon süresi (0, 2, 5, 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika) değişkenlerinin giderim verimi üzerine etkileri belirlenmiştir. Su matrisinin fizikokimyasal özelliklerinin fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi üzerine olan etkilerini belirlemek amacıyla yüzeysel su numunesi ile giderim testleri uygulanmıştır. Bu amaçla gerçek ortamdan alınan örnekler CIP başlangıç konsantrasyonu 2 mg/L, PS konsantrasyonu 0,25 mM ve pH değeri 8,5 olacak şekilde karakterize edilmiş, optimum koşullarda fotokimyasal ileri oksidasyon prosenin giderim verimi belirlenmiştir.

2.4. Analizler (Analyses)

Başlangıç ve arıtma sonrası çözelti içerisindeki CIP konsantrasyonları ölçümleri Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC, Agilent Technologies, USA) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kalıntı PS konsantrasyonu kolorimetrik yöntem ile tayin edilmiştir (615 nm, JENWAY 6300)(Villegas ve diğ., 1963). pH ölçümleri Thermo Orion 720A+ model pH metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyodeneyle, literatürde de sıklıkla tercih edilen *Aliivibrio fischeri* biyoluminesans bakterisi kullanılarak inhibisyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. *V. fischeri*, gram-negatif, çubuk şeklinde, kamçılı ve patojenik olmayan bir bakteri olup, dünyanın çeşitli bölgelerinde, özellikle alt tropikal ve ılıman deniz ortamlarında yaygın olarak bulunmaktadır. *V. fischeri*, toksisitenin tespit edilmesi amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır, çünkü uygulanması kolaydır, güvenilir sonuçlar sağlar, tekrarlanabilirlik gösterir, düşük maliyetlidir, kısa test sürelerine sahiptir ve yüksek hassasiyet sunar (Abbas vd., 2018). Akut toksisite test analizi ISO 11348-3 protokolüne göre biyoanaliz kit (BioToxTM, Aboatox Oy, Finlandiya) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Deney prosedürü ile paralel şekilde ham ve arıtılmış örnekler için 500 µL numuneler (>%2 NaCl içeren) bakteri kültürüne maruz bırakılmıştır. Toksikite analizleri süresince takip edilen test protokolü diğer basamakları Gülcan (2019)'da detaylıca sunulmuştur.

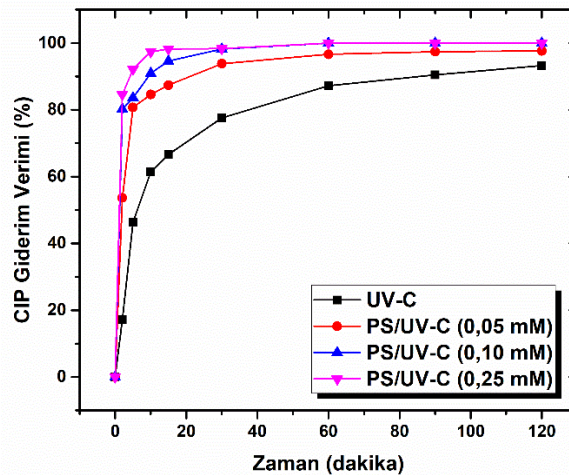
3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

3.1. UV-C ve PS/UV-C deneyleri (UV-C and PS/UV-C experiments)

3.1.1. Başlangıç PS konsantrasyonunun etkisi (Effect of initial PS concentration)

Başlangıç PS konsantrasyonunun CIP giderim verimine etkisini incelemek amacıyla, sentetik çözeltilerde 2 mg/L CIP içeren deneyler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH değeri yüzeysel su numunesiyle aynı koşullara getirilmek için 8,5 olarak ayarlanmıştır. Deneylerde, başlangıç PS konsantrasyonunun (0,05 - 0,10 - 0,25 mM) etkisi Şekil 1'de sunulmuştur.

Ayrıca, PS'nin CIP bozunması üzerindeki etkisini bağımsız olarak değerlendirmek için PS'nin olmadığı ve UV-C ışığının kullanılmadığı iki ayrı kontrol deneyi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, PS güçlü bir oksidan olmasına rağmen, karmaşık bir moleküler yapısı olan CIP'i oksitleme yeteneğine sahip olmadığını göstermiştir. Sadece UV-C ışığı kullanıldığında, 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %88 giderim veriminin elde edildiği belirlenmiştir. PS (0,05 mM) ile UV-C fotolizi birlikte uygulandığında ise 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %93 giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca, literatür çalışmalarıyla uyumlu olarak, PS konsantrasyonunun 0,10 mM ve 0,25 mM'a yükseltilmesiyle CIP tamamen giderildiği gözlemlenmiştir (Karci vd., 2012; Ucu vd., 2021). Maliyet ve yan ürün oluşumu gibi faktörleri dikkate alarak, optimum PS konsantrasyonu 0,10 mM olarak belirlenmiş ve ileri optimizasyon çalışmalarında bu değer kullanılmıştır.

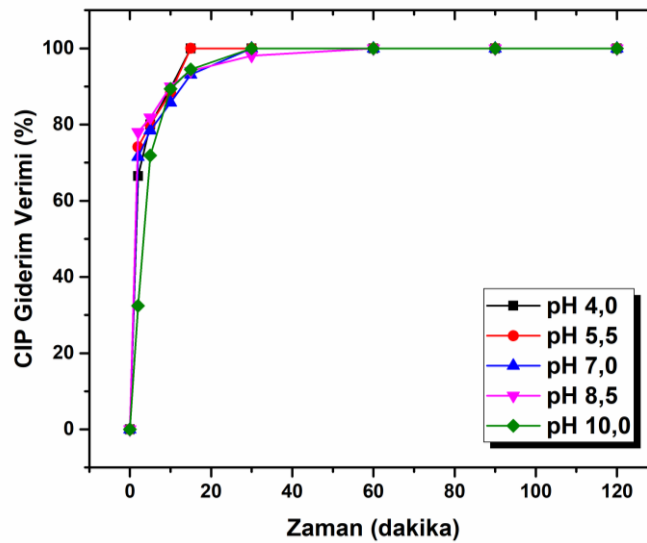


Şekil 1. Oksidan konsantrasyonunun UV-C ile CIP degradasyonu üzerine etkisi (Effect of oxidant concentration on the degradation of CIP by UV-C)

Yakından incelenen veriler, UV-C fotoliz deneyinde 2 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 0,34 mg/L CIP giderimine ulaştığı belirlenmiştir. PS/UV-C oksidasyon deneyleri sırasında 2 dakikalık reaksiyon süresi boyunca 0,05 mM, 0,10 mM ve 0,25 mM PS için sırasıyla %54, %80 ve %85 oranlarında giderim verimleri elde edilmiştir. Literatür araştırmalarında olduğu üzere, PS dozajının artırılmasıyla birlikte $SO_4^{* -}$ üretimi hızlanarak CIP giderim verimleri önemli ölçüde artmaktadır. Benzer bir şekilde Lin ve Wu (2014), yaptıkları çalışmada $Na_2S_2O_8$ konsantrasyonu arttıkça siprofloksasinin bozulma veriminin de arttığını belirtmiştir.

3.1.2. Başlangıç pH etkisi (Effect of initial pH)

2 mg/L CIP içeren sulu çözeltilerde oksidan konsantrasyonu 0,10 mM sabit tutularak çözelti pH'nın giderim verimine olan etkisi belirlenmiştir. Elde edilen verilerin analizi sonucunda, tüm başlangıç pH değerlerinde yaklaşık %90 verimine ulaşmak için 10 dakikalık reaksiyon süresinin yeterli olduğu gözlenmiştir (Şekil 2). Bu sonuçlara dayanarak, başlangıç pH değerinin PS/UV-C prosesinin CIP giderim verimine önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir. Yani, başlangıç pH değeri artıp azalsa da, PS/UV-C prosesi tarafından gerçekleştirilen CIP giderim verimi üzerinde belirgin bir değişiklik olmamıştır. Literatür çalışmaları, sulu çözeltilerde antibiyotiklerin parçalanmasında başlangıç pH'nın kritik rol oynadığını vurgulamaktadır (Ao vd., 2018). Ao vd. (2019) yaptıkları çalışmada ortam pH'nın bazik olduğu koşullarda tetrasiklin gideriminin arttığını vurgulamıştır. Buna karşılık, asetamiprid, piroksikam ve sülfametoksipiridazin gibi antibiyotiklerin ise çözelti pH'nın asidik olduğu şartlarda UV ile aktive edilmiş persülfat oksidasyonu ile daha fazla gideriminin elde edildiği raporlanmıştır (Tan vd., 2017; Chen vd., 2018; Gao vd., 2019). Bu durum, kullanılan oksidant ile çözeltide bulunan antibiyotiğin doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, Igwebwe vd. (2020) yaptıkları araştırmada CIP giderim veriminin pH 3'ten pH 11'e yükselmesinin giderim verimini yalnızca %1,5 etkilediğini belirlemiştir.



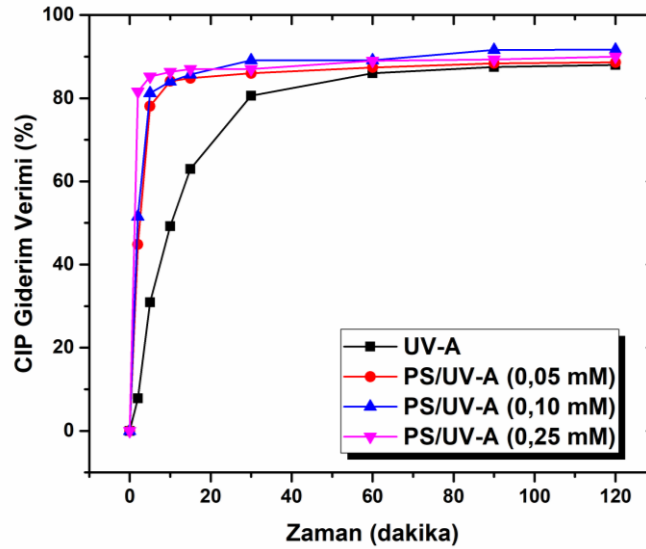
Şekil 2. Başlangıç pH'sının CIP degradasyonuna etkisi (Effect of initial pH on the degradation of CIP)

3.2. UV-A ve PS/UV-A deneyleri (UV-A and PS/UV-A experiments)

3.2.1. Başlangıç PS konsantrasyonunun etkisi (Effect of initial PS concentration)

Başlangıç oksidan konsantrasyonunun UV-A ile CIP giderim verimine etkisini incelemek amacıyla, sentetik çözeltilerde farklı PS konsantrasyonlarında (0,05 - 0,10 - 0,25 mM) deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte çözelti CIP konsantrasyonu 2 mg/L ve pH 8,5'tir. Ayrıca, UV-A fotolizinin tek başına CIP oksidasyonu üzerindeki etkisini belirlemek için reaksiyon ortamında PS'nin bulunmadığı bir kontrol deneyi de yürütülmüştür ve sonuçları değerlendirilmiştir (Şekil 3).

Şekil 3'te gösterildiği üzere, 120 dakika alıkonma süresi sonunda PS/UV-A deneylerinde %88 ile %92 aralığında bir giderim verimi elde edilmiştir. UV-A ışığının tek başına kullanıldığı şartlarda, reaksiyonun ilk dakikalarında yalnızca 0,16 mg/L giderim elde edilirken, PS oksidanının ortama dahil edildiği an itibari ile giderim veriminde belirgin bir artış görülmüş, PS konsantrasyonu artmasıyla giderim verimi de artmıştır. CIP giderim verimleri reaksiyonun 30. dakikasına kadar artış göstererek ilerlemiş, ancak daha sonra yavaşlayarak sabitlenmiştir.

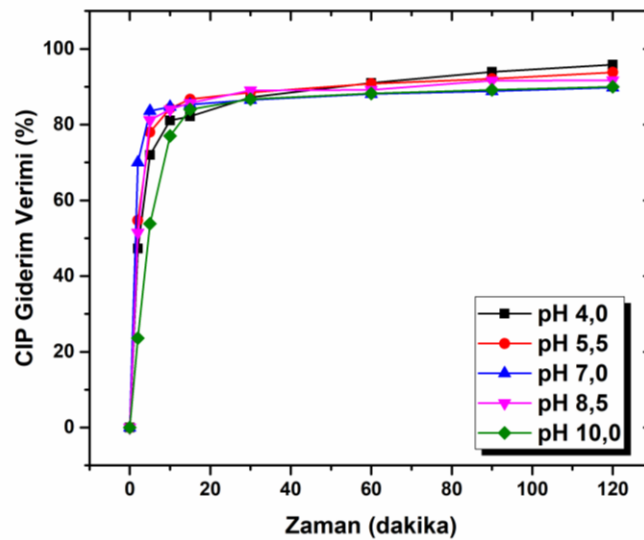


Şekil 3. Oksidan konsantrasyonunun UV-A ile CIP degradasyonu üzerine etkisi (Effect of oxidant concentration on the degradation of CIP by UV-A)

3.2.2. Başlangıç pH etkisi (Effect of initial pH)

Aynı şekilde, 0,10 mM PS konsantrasyonunda, başlangıç pH değerleri 4,0 ile 10,0 aralığında olan 2 mg/L CIP içeren sulu çözeltilerde başlangıç pH'ın CIP giderimi üzerindeki etkisini belirlemeyi hedefleyen deneysel çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4'te gösterilmektedir.

Sonuçlar, çalışılan tüm başlangıç pH değerlerinde yaklaşık %80'lik bir verim için on dakikalık bir reaksiyon süresinin yeterli olduğu ortaya koymuştur (Şekil 4). Onuncu dakikadan sonra reaksiyon sürelerindeki artış giderim verimini doğrudan etkileyemediği görülmüş, en yüksek giderim oranının %95 ile pH 4'te kaydedildiği gözlenmiştir. Bu minimum düzeydeki artışın temel nedeni, asidik koşullarda daha yüksek $SO_4^{\bullet-}$ oluşumunun mümkün olması ve dolayısıyla daha hızlı bir bozunma sağlanabilmesidir (Ucun vd., 2021).



Şekil 4. Başlangıç pH'sının CIP degradasyonuna etkisi (Effect of initial pH on the degradation of CIP)

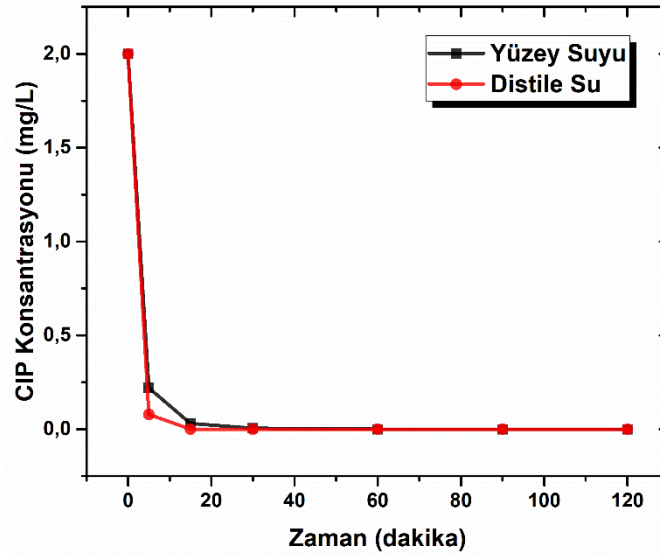
3.3. Toksikite analizi (Toxicity analysis)

Bu çalışmada *V. fischeri* kullanılarak, ortam koşullarının 2 mg/L CIP, 0,25 mM PS ve pH 8,5 olduğu şartlarda deneylerinin başlangıcında ($t=0$) ve reaksiyon sırasında 10 dakikalık aralıklarla 120. dakikaya kadar numuneler alınmış ve inhibisyon değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, PS/UV-C ve PS/UV-A prosesleri sırasında ve sonunda oluşan ara ve son ürünlerinin *V. fischeri* üzerinde inhibisyon etkisi oluşturmadığını göstermiştir.

3.4. Su matrisinin CIP giderimine etkisi (Effect of water matrix on the CIP removal)

Literatürde İOP ile yapılan çoğu çalışma model kirleticilerle birlikte hazırlanan sentetik çözeltiler kullanılarak uygulanmıştır. Bu yöntem hedef kirleticinin bozulma yollarını inceleyerek kullanılan prosesin kirletici ve oksitleyici arasındaki etkileşimi hesaba katmadan verimini değerlendirmektedir. Bu bağlamda su matrisinin kalitesi İOP'nin veriminin, gerçek su ve atıksu numunelerinin arıtılması için uygunluğunun ve uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir (Zhang vd., 2022). Genel olarak ortamda doğal organik maddelerin (DOM) bulunması UV geçirgenliğini azaltma, ortamdaki SO_4^{2-} ile reaksiyona girerek hedef kirleticilerle rekabet etme gibi nedenlerden dolayı proses verimini azaltmaktadır (Ribeiro vd., 2019).

UV tabanlı İOP'ler farklı su matrislerinde, florokinolon grubu antibiyotikleri (CIP, Deng vd., 2019; OFL, Zhu vd., 2020), sülfonamid antibiyotikleri (SMX, Michael vd., 2020; SDM, Shad vd., 2020), makrolid antibiyotikleri (ERY, Fang vd., 2013), β -laktam antibiyotikleri (AMX, Pirsahab vd., 2020), kloramfenikoller (FF, CAP ve TAP, Yin vd., 2018), tetrasiklin antibiyotikleri (OTC, DTC, Yuan vd., 2011), ARB (Michael vd., 2020) ve ARG'leri (Mckinney ve Pruden, 2012) önemli ölçüde giderdiği ispatlanmıştır (Tablo 3). Çalışmalar neticesinde genel olarak, su matrisinin karmaşıklığı arttıkça, UV tabanlı İOP'lerin antibiyotik kirliliklerini giderme etkinliği azaldığı raporlanmıştır (Lado Ribeiro vd., 2019). Bu kapsamda, başlangıç PS 0,25 mM ve pH 8,5 koşullarında su matrisinin PS/UV-C ile CIP giderimi üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Farklı su matrislerinde PS/UV-C prosesinin CIP giderimi üzerine etkisi (Effect of water matrix on the removal of CIP by PS/UV-C)

PS/UV-C, sentetik çözeltide minimum reaksiyon süresinde maksimum giderim verimi elde edilmiştir. Yüzeysel su numunesinde ise aynı reaksiyon koşullarında CIP tamamen giderilmiş, ancak reaksiyon süresi sentetik çözeltiler koşullarına kıyasla iki katına çıkmıştır. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, her iki su matrisi için de aynı reaksiyon koşullarında PS/UV-C prosesinin etkin bir şekilde CIP gideriminde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmaktadır.

Tablo 3. UV tabanlı İOP'ler ile farklı su matrislerinden antibiyotik giderim çalışmaları (Removal studies of antibiotics from different water matrices using UV-based advanced oxidation processes)

İOP	Su Matrisi	Hedef Kirlenici - Giderim Verimi	Referans
UVC/H ₂ O ₂	Evsel Atıksu	CIP, >%99; SMX, >%99	Michael vd., 2020
UVC/H ₂ O ₂	Sentetik Çözelti İçme Suyu	FF, %32; CAP, %43; TAP, %25	Yin vd., 2018
UVC/H ₂ O ₂	Evsel Atıksu Yüzey Suyu	DXC, >%98; OTC, >%98; CIP, >%98	Yuan vd., 2011
UVC/klor	Sentetik Çözelti	CIP, >%98	Deng vd., 2019
UVC/klor	Yüzey Suyu	CIP, >%80	Deng vd., 2019
UVC/klor	Evsel Atıksu	CIP, >%73	Deng vd., 2019
UVC/PDS	Hastane Atıksuyu	AMX, >%99; CIP, >%99	Pirsaheb vd., 2020
UVC/PDS	Sentetik Atıksu Sentetik Yüzey Suyu	OFL, %100	Zhu vd., 2020
UVC/PMS	Sentetik Atıksu		
UVC/H ₂ O ₂	Yüzey Suyu	SDM, %100	Shad vd., 2020
UV	Evsel Atıksu		
UVC/PMS	Sentetik Çözelti	TMP, >%80; SMX, >%80; DCF, >%80	Berruti vd., 2021
UV/PS	Sentetik Çözelti	TC, %96	Zhang vd., 2022
UV/PS	Sentetik Çözelti	SMT, %90	Gao vd., 2012
UV/PS	Sentetik Çözelti	CAP, %100	Gauch vd., 2017
UV/PS			
UV/PMS	Sentetik Çözelti	SMX, >%97	Ao ve Liu, 2017
UV/H ₂ O ₂			
UV/PS	Sentetik Çözelti	OTC, %100	Liu vd., 2016
UV-C/PS	Sentetik Çözelti	CIP, %100	Bu Çalışma
UV-A/PS	Sentetik Çözelti	CIP, %92	Bu Çalışma
UV-C/PS	Yüzey Suyu	CIP, %100	Bu Çalışma

*AMX: Amoksisilin; CAP: Kloramfenikol; CIP: Siprofloksasin; DCF: Diklofenak; DXC: Doksisisiklin; FF: Florfenikol; OFL: Ofloksasin; OTC: Oksitetrasiklin; SDM: Sülfadimetoksin; SMX: Sülfametoksazol; SMT: Sülfadimidin; TC: Tetrasiklin; THA: Tiamfenikol; TMP: Trimetoprim

4. Değerlendirme (Conclusion)

Son yıllarda antibiyotikler gibi ilaç kalıntı maddeleri, insan ve çevre sağlığı için risk oluşturan etmenlerin başında gelmektedir. Bu nedenle ilaç kalıntı maddelerinin kompleks yapılarını ara ürün oluşturmadan arıtımı için alternatif bir arıtma teknolojisi arayışı oluşmaktadır.

Bu çalışmada, sulardan CIP giderimi için SO₄^{•-} bazlı fotokimyasal İOP'lerin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada başlangıç pH değeri (4 - 5,5 - 7 - 8,5 - 10), PS molar konsantrasyonu (0,05 mM - 0,1 mM - 0,25 mM) ve reaksiyon süresi (0, 2, 5, 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika) gibi değişkenlerin etkisi incelenmiş, UV-C ve UV-A ışınları ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Deneylerde sadece PS oksidanı kullanıldığında CIP arıtımı gerçekleşmemiştir. Ancak PS oksidanı UV-A ve UV-C fotolizi ile birlikte kullanıldığında, 120 dakika reaksiyon süresi sonucunda sırasıyla %86 ve %92 CIP giderim verimleri elde edilmiştir. Bu durum, PS oksidanının UV-A ve UV-C aktivasyonu ile CIP degradasyonunu arttırdığını göstermektedir. PS/UV-A prosesiyle 15 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda yaklaşık %90 giderim verimi elde edilmiş ve reaksiyon süresinin 15 dakikadan sonra giderim verimi üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür. Ayrıca, CIP konsantrasyonunun artmasıyla giderim veriminin arttığı belirlenmiştir. Deney sonuçları, başlangıç pH değerinin PS/UV-A ve PS/UV-C proseslerinin giderim verimleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Ayrıca, SO₄^{•-} bazlı fotokimyasal İOP'lerin arıtım sırasında ve sonunda oluşan ara ve son ürünlerin *V. fischeri* üzerinde inhibisyon etkisi görülmemiştir. Yüzeysel su numuneleriyle yapılan çalışmalar, su matrisinde bulunan safsızlıkların giderim verimini düşürdüğü tespit edilmiştir.

Bu çalışma sonuçlarına göre CIP içeren suların arıtımında tam mineralizasyon sağlanması ve pH ayarlama adımına ihtiyaç duyulmaması, olası ara ve son ürünlerin *V. fischeri* üzerinde inhibisyon etki göstermemesi gelecekteki arıtım uygulamaları açısından oldukça umut verici olduğunu göstermektedir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Abbas, M., Adil, M., Ehtisham-ul-Haque, S., Munir, B., Yameen, M., Ghaffar, A. Iqbal, M., 2018. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. *Science of the Total Environment*, 626, 1295-1309.
- Ao, X., Liu, W., 2017. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide. *Chemical Engineering Journal*, 313, 629-637.
- Ao, X., Liu, W., Sun, W., Cai, M., Ye, Z., Yang, C., Lu, Z., Li, C., 2018. Medium pressure UV-activated peroxymonosulfate for ciprofloxacin degradation: Kinetics, mechanism, and genotoxicity. *Chemical Engineering Journal*, 345, 87-97.
- Ao, X., Sun, W., Li, S., Yang, C., Li, C., Lu, Z., 2019. Degradation of tetracycline by medium pressure UV-activated peroxymonosulfate process: Influencing factors, degradation pathways, and toxicity evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 361, 1053-1062.
- Barbossa, M.O., Moreira, N.F.F., Riberio, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257-279.
- Berruti, I., Nahim-Granados, S., Abeledo-Lameiro, M.J., Oller, I., Polo-López, M.I., 2021. UV-C Peroxymonosulfate Activation for Wastewater Regeneration: Simultaneous Inactivation of Pathogens and Degradation of Contaminants of Emerging Concern. *Molecules*, 26, 4890.
- Boczkaj, G., Fernandes, A., 2017. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608-633.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International journal of hygiene and environmental health*, 214, 6, 442-448.
- Deng, J., Wu, G., Yuan, S., Zhan, X., Wang, W., Hu, Z., 2019. Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371, 151-158.
- Fang, G., Gao, J., Dionysiou, D.D., Liu, C., Zhou, D., 2013. Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs. *Environmental science & technology*, 47, 9, 4605-4611.
- Fernandes, A., Makos, P., Boczkaj, G., 2018. Treatment of bitumen post oxidative effluents by sulfate radicals based advanced oxidation processes (S-AOPs) under alkaline pH conditions. *Journal of Cleaner Production*, 195, 374-384.
- Gao, Y.Q., Gao, N.Y., Deng, Y., Yang, Y.Q., Ma, Y., 2012. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chemical Engineering Journal*, 195, 248-253.
- Ghauch, A., Baalbaki, A., Amasha, M., El Asmar, R., Tantawi, O., 2017. Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water. *Chemical Engineering Journal*, 317, 1012-1025.
- Gülcan, H., 2019. Antibiyotiklerin Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri İle Giderimi. Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Huang, J., Zhang, H., 2019. Mn-based catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review. *Environment international*, 133(Pt A), 105141.
- Karci, A., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T., Bekbölet, M., 2012. Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 230, 1, 65-73.
- Lado Ribeiro, A.R., Moreira, N.F.F., Puma, G.L., Silva, A.M.T., 2019. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. *Chemical Engineering Journal*, 363, 155-173.
- Larsson, D.G.J., Pedro, C., Paxeus, N., 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 751-755.
- Li, J., Li, Y., Xiong, Z., Yao, G., Lai, B., 2019. The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: A mini-review. *Chinese Chemical Letters*, 30, 12, 2139-2146.
- Lin, C.C., Wu, M.S., 2014. Degradation of ciprofloxacin by UV/S2O8²⁻ process in a large photoreactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 285, 1-6.
- Liu, Y., He, X., Fu, Y., Dionysiou, D.D., 2016. Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254nm activation of persulfate. *Journal of hazardous materials*, 305, 229-239.
- Liu, C., Wu, B., Chen, X., 2018. Sulfate radical-based oxidation for sludge treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 335, 865-875.
- Liu, L., Gao, J., Liu, P., Duan, X., Han, N., Li, F., Sofianos, M.V., Wang, S., Tan, X., Liu, S., 2019. Novel applications of perovskite oxide via catalytic peroxymonosulfate advanced oxidation in aqueous systems for trace L-cysteine detection. *Journal of colloid and interface science*, 545, 311-316.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *The Science of the total environment*, 473-474, 619-641.
- Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Li, L., Fu, Y., Li, B., Zhang, M., Qin, L., Liu, S., Yang, L., 2021. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*, 275, 130104.
- Matin, A., Jillani, S.M.S., Baig, U., Ihsanullah, I., Alhooshani, K., 2023. Removal of pharmaceutically active compounds from water sources using nanofiltration and reverse osmosis membranes: Comparison of removal efficiencies and in-depth analysis of rejection mechanisms. *Journal of environmental management*, 338, 117682.

- McKinney, C.W., Pruden, A., 2012. Ultraviolet disinfection of antibiotic resistant bacteria and their antibiotic resistance genes in water and wastewater. *Environmental science & technology*, 46, 24, 13393–13400.
- Michael, S.G., Michael-Kordatou, I., Nahim-Granados, S., Polo-Lopez, M.I., Rocha, J., Martinez-Piernas, A.B., Fernandez-Ibanez, P., Agüera, A., Manaia, C.M., Fatta-Kassinos, D., 2020. Investigating the impact of UV-C/H₂O₂ and sunlight/H₂O₂ on the removal of antibiotics, antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 388, 124383.
- Nasseri, S., Mahvi, A.H., Seyedsalehi, M., Yaghmaeian, K., Nabizadeh, R., Alimohammadi, M., Safari, G.H., 2017. Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: Effect of radical scavenger and water matrix. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 704-714.
- Norzaee, S., Bazrafshan, E., Djahed, B., Mostafapour, F.K., Khaksefidi, R., 2017. UV Activation of Persulfate for Removal of Penicillin G Antibiotics in Aqueous Solution. *Hindawi The Scientific World Journal*, 2017.
- Pereira, A.M., Silva, L.J., Meisel, L.M., Lino, C.M., Pena, A., 2015. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. *Environmental research*, 136, 108–119.
- Pirsaheb, M., Hossaini, H., Janjani, H., 2020. Reclamation of hospital secondary treatment effluent by sulfate radicals based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for removal of antibiotics. *Microchemical Journal*, 153, 104430.
- Ribeiro, A.L., Moreira, N., Puma, G.L., Silva, A., 2019. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. *Chemical Engineering Journal*, 363, 155-173.
- Richards, L.A., Guo, S., Lapworth, D.J., White, D., Civil, W., Wilson, G.J.L., Lu, C., Kumar, A., Ghosh, A., Khamis, K., Krause, S., Polya, D.A., Goody, D.C., 2023. Emerging organic contaminants in the River Ganga and key tributaries in the middle Gangetic Plain, India: Characterization, distribution & controls. *Environmental Pollution* 327, 121626.
- Rodriguez, S.G., Rodriguez, E., Singh, D.N., Chueca, J.R., 2018. Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review. *Water*, 10, 1828.
- Sadeghi, M., Sadeghi, R., Ghasemi, B., Gashtasb, M., Ahmad, A., 2018. Removal of Azithromycin from Aqueous Solution Using UV-Light Alone and UV Plus Persulfate Processes. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 17, 54-64.
- Shad, A., Chen, J., Qu, R., Dar, A.A., Bin-Jumah, M., Allam, A.A., Wang, Z., 2020. Degradation of sulfadimethoxine in phosphate buffer solution by UV alone, UV/PMS and UV/H₂O₂: Kinetics, degradation products, and reaction pathways. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125357.
- Topal, M., Uslu Şenel, G., Arslan Topal, E., Öbek, E., 2015. Antibiyotikler ve kullanım alanları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31, 3, 121-127.
- Ucun, O. K., Montazeri, B., Arslan-Alaton, I., & Olmez-Hanci, T., 2021. Degradation of 3,5-dichlorophenol by UV-C photolysis and UV-C-activated persulfate oxidation process in pure water and simulated tertiary treated urban wastewater. *Environmental technology*, 42, 25, 3877–3888.
- Valavanidis, A., Vlachogianni, T., 2015. Ecotoxicity Test Methods and Ecological Risk Assessment. *Aquatic and Terrestrial Ecotoxicology Tests under the Guidelines of International Organizations. Science Advances on Environmental Chemistry. Toxicology and Ecotoxicology Issues*, 1-29.
- Xia, X., Zhu, F., Li, J., Yang, H., Wei, L., Li, Q., Jiang, J., Zhang, G., Zhao, Q., 2020. A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism. *Frontiers in chemistry*, 8, 592056.
- Yin, K., Deng, L., Luo, J., Crittenden, J., Liu, C., Wei, Y., Wang, L., 2018. Destruction of phenicol antibiotics using the UV/H₂O₂ process: Kinetics, byproducts, toxicity evaluation and trichloromethane formation potential. *Chemical Engineering Journal*, 351, 867-877.
- Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y., Qu, J., 2011. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H(2)O(2) process. *Journal of hazardous materials*, 185, 2-3, 1256–1263.
- Zhang, Y., Zhao, Y., Maqbool, F., Hu, Y., 2022. Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: Influence of water matrix components, processes optimization and application: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102496.
- Zhao, D., Liao, X., Yan, X., Huling, S. G., Chai, T., Tao, H., 2013. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, 228–235.
- Zhao, Q., Mao, Q., Zhou, Y., Wei, J., Liu, X., Yang, J., Luo, L., Zhang, J., Chen, H., Chen, H., Tang, L., 2017. Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Chemosphere*, 189, 224–238.
- Zhu, Y., Wei, M., Pan, Z., Li, L., Liang, J., Yu, K., Zhang, Y., 2020. Ultraviolet/peroxydisulfate degradation of ofloxacin in seawater: Kinetics, mechanism and toxicity of products. *Science of the total environment*, 705, 135960.