BAKTERİ İNAKTİVASYONUNDA FARKLI AKTİVASYON METOTLARI İLE ELDE EDİLEN SÜLFAT RADİKALLERİNİN VERİMLİLİĞİ

Gamze ŞENER



T.C. BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKTERİ İNAKTİVASYONUNDA FARKLI AKTİVASYON METOTLARI İLE ELDE EDİLEN SÜLFAT RADİKALLERİNİN VERİMLİLİĞİ

Gamze ŞENER

0000-0003-4516-9742

Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN (Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA - 2021

TEZ ONAYI

Gamze ŞENER tarafından hazırlanan "BAKTERİ İNAKTİVASYONUNDA FARKLI AKTİVASYON METOTLARI İLE ELDE EDİLEN SÜLFAT RADİKALLERİNİN VERİMLİLİĞİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman	: Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN				
Başkan :	Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN Orcid No: 0000-0002-8489-9214 Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza			
Üye :	Doç. Dr. Arzu TEKSOY Orcid No: 0000-0002-0467-7188 Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza			
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Aşkın BİRGÜL Orcid No: 0000-0002-7718-0340 Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza			

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN Enstitü Müdürü ../../...

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

..../..../......

Gamze ŞENER

TEZ YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dısındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge" kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN

Gamze SENER Tarih

Tarih

İmza Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum yazmalı ve imzalanmalıdır.

İmza anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAKTERİ İNAKTİVASYONUNDA FARKLI AKTİVASYON METOTLARI İLE ELDE EDİLEN SÜLFAT RADİKALLERİNİN VERİMLİLİĞİ

Gamze ŞENER

Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN

Bu çalışmada, UV-C radyasyonu ve Fe⁺² ile aktive edilmiş sülfat radikallerinin (SO₄ $^{\bullet-}$) E. coli ve P. aeruginosa bakterileri üzerindeki inaktivasyon etkisi araştırılmıştır. UV-C/Sülfat tuzu deneylerinde, sülfat radikali kaynağı olarak K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone tuzları kullanılmıştır. UV-C radyasyonu ve Fe⁺² aktivasyonu deneylerinde, optimum PS/Fe oranını elde etmek için 3 mmol/L K₂S₂O₈ tuzu ile birlikte 0,15, 1 ve 3 mmol/L Fe⁺² kullanılmıştır. UV-C radyasyonu deneylerine sülfat tuzu eklenmesi bakteri giderimini arttırmıştır. UV-C+sülfat tuzları ile yapılan çalışmalarda, E. coli ve P. aeruginosa bakterilerinin en yüksek inaktivasyonu Oxone kullanıldığında elde edilmiştir. Oxone miktarının artması ile dezenfeksiyon verimi artarken, pH değerinin literatür sınır değerlerinin üzerinde kaldığı düşük konsantrasyonlarda ve kısa sürelerde dahi (E.coli için 0,5 mmol/L, 8 saniye, P.aeruginosa için 0,5 mmol/L, 10 saniye), UV-C+Oxone, diğer sülfat tuzlarına göre 1-2 log daha fazla giderim sağlamıştır. Optimum PS/Fe oranını belirlemek için yapılan çalışmalarda, 1/0,33 oranının bakteri inaktivasyonunda en etkili oran olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca PS/Fe proseslerine UV-C radyasyonu eklenmesi ile bakteri inaktivasyonunda yaklaşık 1,5 log daha fazla giderim elde edilmiştir. Deneysel çalışmalardaki inaktivasyon katsayıları (k1 ve k2), Microsoft Excel eklentisi olan GInaFiT (Geeraerd and Van Impe Inactivation Model Fitting Tool) modelleme aracı ile hesaplanmış ve dezenfeksiyon yöntemlerine Bifazik modelin uygun olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, P. aeruginosa'nın, SO4. proseslerine karşı daha dirençli olduğu tespit edilmiştir. Oxone ve Fe⁺² için düşük dozlarda dahi etkili bakteri inaktivasyonu sağlandığı görülmüştür. E. coli ve P. aeruginosa bakterilerinin inaktivasyonunda, UV-C radyasyonu ve Fe⁺² ile aktive edilmiş SO4^{•-} nin etkili bir dezenfeksiyon yöntemi olduğu ve dezenfeksiyon süresini önemli ölçüde kısalttığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sülfat radikalleri, UV-C radyasyonu, metal aktivasyonu, *E. coli*, *P. aeruginosa*, inaktivasyon 2021, x + 118 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

EFFICIENCY OF SULFATE RADICALS PRODUCED BY DIFFERENT ACTIVATION METHODS ON BACTERIAL INACTIVATION

Gamze ŞENER

Bursa Uludağ University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN

In this study, the inactivation effect of sulfate radicals $(SO_4^{\bullet-})$ activated by UV-C radiation and Fe^{+2} on E. coli and P. aeruginosa was investigated. $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ and Oxone salts were used as sulfate radical sources. 0.15, 1 and 3 mmol/L Fe⁺² concentrations were used with 3 mmol/L K₂S₂O₈ salt to obtain the optimum PS/Fe ratio in the UV-C radiation and Fe⁺² activation experiments. Addition of sulfate salt to UV-C radiation increased bacteria removal. The highest inactivation of E. coli and P. aeruginosa was obtained by UV-C+Oxone among three different sulfate salts. While disinfection efficiency increases with the increase in the amount of oxone, UV-C+Oxone provided 1-2 log more removal than other sulfate salts even at low concentrations and in short times (0.5 mmol/L and 8 seconds for E.coli, 0.5 mmol/L and 10 seconds for *P.aeruginosa*) when the pH value is above the limit values of the literature. The optimum PS/Fe ratio in bacterial inactivation was determined as 1/0.33. Addition of UV-C radiation to PS/Fe processes resulted in an increase of approximately 1.5 log in bacterial inactivation. The inactivation coefficients $(k_1 \text{ and } k_2)$ were calculated with the GInaFiT (Geeraerd and Van Impe Inactivation Model Fitting Tool) modeling tool, which is a Microsoft Excel add-on in the experiments and it was determined that the Biphasic model was suitable for disinfection methods. As a result, P. aeruginosa was found to be more resistant to SO4^{•-} processes. Effective bacterial inactivation was observed for Oxone and Fe⁺² even at low doses. It was concluded that SO4^{•-} activated by UV-C radiation and Fe^{+2} are an effective disinfection method in inactivation of E. coli and P. aeruginosa bacteria and significantly shorten the disinfection time.

Key words: Sulfate radicals, UV-C radiation, metal activation, *E. coli*, *P. aeruginosa*, inactivation

2021, x + 118 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, her türlü imkânı ve desteğini esirgemeyen, bu uzun ve yorucu süreçte bana zamanını ayırıp karşılaştığımız tüm sorunlarda pes etmeyerek daima yol gösteren, danışmanım kıymetli hocam, Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca desteklerini içten bir şekilde hissettiğim, beni bugünlere zor demeden büyük uğraşlarla getiren, beni sabır ve sevgi ile dinleyen, hayattaki en büyük şanslarım sevgili babam Yusuf Ziya ŞENER' e, annem Nur ŞENER' e ve kardeşim Merve ŞENER' e, teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvardaki varlığı ve güzel enerjisi ile beni yalnız bırakmayan sevgili arkadaşım Ebru YAVAŞ' a, Yüksek lisansım boyunca üniversiteye ulaşımımda yanımda olan, motivasyonumu yükselten amcam Ahmet ARSU' ya teşekkürlerimi sunarım.

Gamze ŞENER

·	Sayfa
OZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKUR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. İçme Suyu ve Kaynakları	4
2.2. İçme Suyundaki Mikroorganizmalar ve Sağlığa Etkileri	5
2.2.1. P. aeruginosa	8
2.2.2. Escherichia coli	10
2.3. İcme Suyu ve Dezenfeksiyon Teknolojileri	13
2.4. İleri Oksidasyon Yöntemleri	20
2.5. Sülfat Radikali ve Aktiflestirme Yöntemleri	
2.5.1. Enerii Aktivasvon Sistemleri	
2.5.2. Katalizör Aktivasvon Sistemleri	
3. MATERYAL VE YÖNTEM	
3.1 Materval	41
3.1.1. Calısmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	41
3.1.2. Calısmada Kullanılan Cihazlar	41
3 2 Deney Düzeneği	42
3.3 Denevsel Calisma	
3 3 1 IIV-C Radvasvonu ile İnaktivasvon	
3 3 2 IIV_C/Sülfat Tuzları ile İnaktivasyon	+3 ЛЛ
3.3.2. Ov- $C/Sunat Tuzlari ne maktivasyon$	++ ۸۸
3.3.4 UV-C/K ₂ S ₂ O ₂ /Fe ⁺² İnaktivasyonu	
3.4 Vöntem	+J /6
2.4.1 Dektori kültürlerinin hezerlenmesi ve sevemi	40 16
2.4.2. İnalytiyasıyan Katasıylanmın Hasanlanması	40
3.4.2. Inakuvasyon Kaisayilarinin Hesapianmasi	
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	
4.1. UV-C ile Aktifleştirilmiş Sulfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi	
4.2. Fe ⁻² ile Aktifleştirilmiş Sulfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi	
4.3. UV-C ve Fe ⁻² ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Et	tkisi /6
4.4. Dezenfeksiyon Yöntemlerinin Modellenmesi ve Dezenfeksiyon Katsayıla	rının
Hesaplanması	
4.4.1. UV-C ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin İnaktivasyon İ	Katsayıları
4.4.2. Fe ⁺² ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin Inaktivasyon I	Katsayıları
4.4.3. UV-C+Fe ⁺² ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin Ina	aktivasyon
Katsayıları	96
4.4.4. Farklı Yöntemlerle Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Üretildiği Pros	seslerde t _{4d}
Süreleri	100

İÇİNDEKİLER

5
KAYNAKLAR
ÖZGECMİS

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler Açıklama

Fe ⁺²	Demir (II) iyonu
H_2O_2	Hidrojen peroksit
$K_2S_2O_8$	Potasyum peroksidisülfat
$Na_2S_2O_8$	Sodyum peroksidisülfat
OH•	Hidroksil radikali
Oxone	Potasyum peroksimonosülfat
\mathbb{R}^2	Determinasyon katsayısı
SO_4^{\bullet}	Sülfat radikali
t _{4D}	4-log inaktivasyon için gereken süreler

Kısaltmalar Açıklama

ATCC	Amerikan tipi kültür koleksiyonu
CFU	Koloni oluşturan birim
DBP	Dezenfeksiyon yan ürünleri
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
ISCO	Yerinde kimyasal oksidasyon prosesleri
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
nm	Nanometre
PMS	Peroksimonosülfat
PS	Persülfat
ROS	Reaktif oksijen türler
RMSE	Hata kareler ortalaması
UV	Ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.2. Su arıtına uygulanlalarının ana bolunneri
Şekil 2.5. Pseudomonds deruginosa9Şekil 2.4. E. coli bakteri kolonisinin elektron mikroskobundaki görüntüsü10Şekil 2.5. E. coli'nin yaşam döngüsünün şematik diyagramı11Şekil 2.6. Ozonlama işlemlerinin arzu edilen ve istenmeyen etkileri16Şekil 2.7. 100-1000 nm arası elektromanyetik radyasyon spektrumu17Şekil 2.8. UV radyasyonunun bakteri hücrelerine etkisinin şematik gösterimi18Şekil 2.9. İleri Oksidaston Prosesleri22Şekil 2.10. Oxone tuzunun moleküler yapısı29Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı30Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri31Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri32Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması32Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi36
Şekil 2.4. E. coli bakteri kolonisinin elektron mikroskobundaki goruntusu10Şekil 2.5. E. coli'nin yaşam döngüsünün şematik diyagramı11Şekil 2.6. Ozonlama işlemlerinin arzu edilen ve istenmeyen etkileri16Şekil 2.7. 100-1000 nm arası elektromanyetik radyasyon spektrumu17Şekil 2.8. UV radyasyonunun bakteri hücrelerine etkisinin şematik gösterimi18Şekil 2.9. İleri Oksidaston Prosesleri22Şekil 2.10. Oxone tuzunun moleküler yapısı29Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı30Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri31Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri32Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması32Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi36
Şekil 2.5. E. coll nin yaşam dongusunun şematik diyagramı11Şekil 2.6. Ozonlama işlemlerinin arzu edilen ve istenmeyen etkileri16Şekil 2.7. 100-1000 nm arası elektromanyetik radyasyon spektrumu17Şekil 2.8. UV radyasyonunun bakteri hücrelerine etkisinin şematik gösterimi18Şekil 2.9. İleri Oksidaston Prosesleri22Şekil 2.10. Oxone tuzunun moleküler yapısı29Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı30Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri31Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri32Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması32Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi36
Şekil 2.6. Ozonlama işlemlerinin arzu edilen ve istenmeyen etkileri16Şekil 2.7. 100-1000 nm arası elektromanyetik radyasyon spektrumu17Şekil 2.8. UV radyasyonunun bakteri hücrelerine etkisinin şematik gösterimi18Şekil 2.9. İleri Oksidaston Prosesleri22Şekil 2.10. Oxone tuzunun moleküler yapısı29Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı30Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri31Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri32Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması32Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi36
Şekil 2.7. 100-1000 nm arası elektromanyetik radyasyon spektrumu17Şekil 2.8. UV radyasyonunun bakteri hücrelerine etkisinin şematik gösterimi18Şekil 2.9. İleri Oksidaston Prosesleri22Şekil 2.10. Oxone tuzunun moleküler yapısı29Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı30Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleriŞekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri32Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması32Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi36
Şekil 2.8. UV radyasyonunun bakteri hücrelerine etkisinin şematik gösterimi18Şekil 2.9. İleri Oksidaston Prosesleri22Şekil 2.10. Oxone tuzunun moleküler yapısı29Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı30Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri31Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri32Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması32Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi36
Şekil 2.9. İleri Oksidaston Prosesleri22Şekil 2.10. Oxone tuzunun moleküler yapısı29Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı30Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri31Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri32Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması32Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi36
Şekil 2.10. Oxone tuzunun moleküler yapısı29Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı30Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri31Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri32Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması32Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi36
Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı30Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri31Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri32Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması32Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi36
 Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri31 Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri
Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri
Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması32Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi36
Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi
Şekil 2.16. Metal katalizörler tarafından PMS ve PS aktivasyon mekanizması
Şekil 3.1. UV Reaktörü
Şekil 3.2. UV-C Lambası
Şekil 3.3. Sülfat tuzu, UV-C ve Fe ⁺² kaynaklı aktivasyon prosesleri ile dezenfeksiyon
deneyi46
Şekil 3.4. <i>E. coli</i> büyüme fazı eğrisi47
Şekil 3.5. Santrüfüj tüplerindeki süspansiyonlar ve çökelek
Şekil 3.6. <i>E. coli</i> kolonileri
Şekil 3.7. <i>P. aeruginosa</i> büyüme fazı eğrisi
Sekil 3.8. <i>P. aeruginosa</i> kolonileri
Şekil 3.9. Anahtar tanımlayıcı özellikleri kullanarak bakteriyel inaktivasyon eğrilerinin
seklini belirleme
, Sekil 4.1. UV-C ve UV-C/K ₂ S ₂ O ₈ proseslerinin pH değisimi ve <i>E. coli</i> inaktivasyonuna
etkisi
Sekil 4.2. UV-C ve UV-C/Na ₂ S ₂ O ₈ proseslerinin pH değişimi ve E. coli
inaktivasyonuna etkisi
Sekil 4.3. UV-C ve UV-C/Oxone proseslerinin pH değisimi ve E. coli inaktivasyonuna
etkisi
Sekil 4.4. UV-C radvasvonu ile aktiflestirilen farklı sülfat tuzlarının 60 sn (a) ve 8 sn (b)
dezenfeksivon sonunda elde edilen <i>E. coli</i> giderimleri
Sekil 4.5. UV-C ve UV-C/K ₂ S ₂ O ₈ proseslerinin pH değisimi ve <i>P. aeruginosa</i>
inaktivasvonuna etkisi
Sekil 4.6. UV-C ve UV-C/Na ₂ S ₂ O ₈ proseslerinin pH değisimi ve <i>P. aeruginosa</i>
inaktivasvonuna etkisi
Sekil 4.7. UV-C ve UV-C/Oxone proseslerinin pH değisimi ve P. aeruginosa
inaktivasyonuna etkisi
Sekil 4.8. UV-C radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının 60 sn (a) ve 10 sn
(b) dezenfeksiyon sonunda elde edilen <i>P. aeruginosa</i> giderimleri

Şekil 4.9. UV-C ve UV-C/K2S2O8 prosesleri ile farklı bakteri giderimleri. (a)Yalnız
UV-C, (b) 0,1 mmol/L K ₂ S ₂ O ₈ , (c) 0,5 mmol/L K ₂ S ₂ O ₈ (d) 2 mmol/L K ₂ S ₂ O ₈ , (e) 3
$mmol/L K_2 S_2 O_8$
Şekil 4.10. UV-C/Na ₂ S ₂ O ₈ prosesi ile farklı bakteri giderimleri. (a) 0,1 mmol/L
Na ₂ S ₂ O ₈ , (b) 0,5 mmol/L Na ₂ S ₂ O ₈ , (c) 2 mmol/L Na ₂ S ₂ O ₈ (d) 3 mmol/L Na ₂ S ₂ O ₈ 67
Sekil 4.11. UV-C/Oxone prosesi ile farklı bakteri giderimleri. (a) 0,1 mmol/L Oxone,
(b) 0.5 mmol/L Oxone, (c) 2 mmol/L Oxone, (d) 3 mmol/L Oxone
Sekil 4.12. Farklı Fe^{+2} dozları ile aktiflestirilen K ₂ S ₂ O ₈ (3 mmol/L) prosesinin pH
değisimi ve <i>E. coli</i> bakterisine inaktivasyon etkisi
Sekil 4.13. K ₂ S ₂ O ₈ /Fe ⁺² aktivasyonu prosesinde, PS(3 mmol/L)/Fe oranının E. coli
inaktivasvonuna etkisi
Sekil 4.14. Farklı Fe ⁺² dozları ile aktiflestirilmis $K_2S_2O_8$ (3 mmol/L) prosesinin pH
değisimi ve <i>P. aeruginosa</i> bakterisine inaktivasyon etkisi
Sekil 4.15. K ₂ S ₂ O ₈ /Fe ⁺² aktivasyonu prosesinde PS(3 mmol/L)/Fe ⁺² oranının P.
aeruginosa inaktivasvonuna etkisi
Sekil 4.16. K ₂ S ₂ O ₈ /Fe ⁺² prosesleri ile sularda bakteri giderimi. (a) Fe ⁺² :0.05 mmol/L.
(b) Fe^{+2} : 1 mmol/L, (c) Fe^{+2} : 3 mmol/L.
Sekil 4.17. UV-C/K ₂ S ₂ O ₈ (3 mmol/L)/Fe ⁺² aktivasyon prosesinin pH değisimi ve E. coli
bakterisine inaktivasyon etkisi
Sekil 4 18 UV-C/K ₂ S ₂ O ₈ K ₂ S ₂ O ₈ /Fe ⁺² ve UV-C/K ₂ S ₂ O ₈ /Fe ⁺² aktivasyon proseslerinin
F coli bakterisine inaktivasyonunun karsılaştırılmaşı 78
Sekil 4.19 $\text{UV-C/K}_{2}S_{2}O_{2}(3 \text{ mmol/L})/\text{Fe}^{+2}$ aktivasyon prosesinin nH değisimi ve P
aeruginosa hakterisine inaktivasyon etkisi 79
Sekil 4.20 UV -C/KaSaO ₀ KaSaO ₀ /Fe ⁺² ve UV-C/KaSaO ₀ /Fe ⁺² aktivasvon proseslerinin
$P_{aeruginosa}$ bakterisine inaktivasyon karsılastırılması 79
Sekil 4.21 UV-C/K ₂ S ₂ O ₂ /Fe ⁺² prosesleri ile sularda bakteri giderimi (a) Fe^{+2} :0.05
$mmol/I$ (b) Fe^{+2} ·1 $mmol/I$ (c) Fe^{+2} ·3 $mmol/I$ 80
Sekil 4.22 <i>F</i> coli inaktivasyonu icin UV-C ile yanılan deneyin Bifazik modele göre
olusturulan inaktivasyone eğrisi
Sekil 4.23 <i>E</i> coli inaktivasyonu icin UV-C/K $_2$ S $_2$ O $_2$ tuzu ile vanılan denevlerin Bifazik
modele göre olusturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0.1 mmol/L K ₂ S ₂ O ₈ (b) 0.5 mmol/L
K ₂ S ₂ O ₈ (c) 1 mmol/L K ₂ S ₂ O ₈ (d) 2 mmol/L K ₂ S ₂ O ₈ (e) 3 mmol/L K ₂ S ₂ O ₈ \approx 83
Sekil 4 24 F coli inaktivasyonu icin UV-C/Na ₂ S ₂ O ₈ (c) 5 minor E R ₂ S ₂ O ₈
modele göre oluşturulan inaktiyasyon eğrisi (a) 0.1 mmol/L Na $_2S_2O_8$ (b) 0.5 mmol/L
Na2S2 Ω_{\circ} (c) 2 mmol/L Na2S2 Ω_{\circ} (d) 3 mmol/L Na2S2 Ω_{\circ} (e) 2 mmol/L Na2S2 Ω_{\circ} (f) 8.5 mmol/L Na2S2 Ω_{\circ}
Sekil 4.25 <i>E</i> coli inaktivasyonu icin UV-C/Oxone tuzu ile vanılan denevlerin Bifazik
modele göre olusturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L Oxone (b) 0,5 mmol/L
Oxone (c) 2 mmol/L Oxone (d) 3 mmol/L Oxone 85
Sekil 4.26 E coli inaktivasyonu icin UV-C ve üc farklı sülfat tuzu ile vanılan
deneylerin Bifazik modele göre belirlenen ku ve ka katsayıları ve logaritmik bakteri
$\frac{1}{2}$ giderimi
Sekil 1.27 P. garuginosa insktivasvonu join UV-C ile vanilan denevlerin Bifazik
modele göre olusturulan inaktivasyone eğrisi
Sekil 4.28 P aeruginosa inaktivasyon icin UV_C/K_S_O_ tuzu ile vanilan denavlerin
geni π_{20} . <i>i. uerugulosu</i> manivasyonu için $0 v - 0/R_{20} - 0_8$ uzu no yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktiyasyon eğrişi (a) 0.1 mmol/L K ₂ S ₂ O ₂ (b) 0.5
mmol/I KaSaOa (a) 2 mmol/I KaSaOa (d) 2 mmol/I KaSaOa (
$111101/L K_{2}S_{2}O_{8}, (C) 2 111101/L K_{2}S_{2}O_{8}, (U) 3 111101/L K_{2}S_{2}O_{8}00$

Sekil 4.29. P. aeruginosa inaktivasyonu icin UV-C/Na ₂ S ₂ O ₈ tuzu ile vapılan deneylerin
Bifazik modele göre olusturulan inaktivasvon eğrisi (a) $0.1 \text{ mmol/L Na}_2S_2O_8$ (b) 0.5
mmol/L Na ₂ S ₂ O ₈ (c) 2 mmol/L Na ₂ S ₂ O ₈ (d) 3 mmol/L Na ₂ S ₂ O ₈
Sekil 4.30. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu icin UV-C/Oxone tuzu ile vapılan denevlerin
Bifazik modele göre olusturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L Oxone (b) 0.5
mmol/L Oxone (c) 2 mmol/L Oxone (d) 3 mmol/L Oxone 90
Sekil 4 31 <i>P</i> agruginosa inaktivasyonu icin UV-C ve üc farklı sülfat tuzu ile yanılan
deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları ve logaritmik bakteri
giderimi91
Şekil 4.32. E. coli inaktivasyonu için Fe ⁺² ve K ₂ S ₂ O ₈ (3mmol/L) tuzu ile yapılan
deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L Fe ⁺² ,
(b) 1 mmol/L Fe ⁺² , (c) 3 mmol/L Fe ⁺²
Şekil 4.33. E. coli inaktivasyonu için Fe ⁺² ve K ₂ S ₂ O ₈ (3mmol/L) tuzu ile yapılan
deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları ve logaritmik bakteri ordenimi
giuerinin
Sekil 4.34. <i>P. deruginosa</i> inaktivasyonu için Fe ⁻² ve $K_2S_2O_8$ (Smmol/L) tuzu ile yapılan
deneylerin Bifazik modele gore oluşturulan inaktivasyon egrileri (a) 0,15 mmol/L Fe ⁺² ,
(b) I mmol/L Fe ⁺² , (c) 3 mmol/L Fe ⁺²
Şekil 4.35. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu için $Fe^{+2} + K_2S_2O_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan
deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları ve logarıtmık bakteri
giderimi
Şekil 4.36. <i>E. coli</i> inaktivasyonu için UV-C, Fe^{+2} ve $K_2S_2O_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan
deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L Fe ⁺² ,
(b) 1 mmol/L Fe ⁺² , (c) 3 mmol/L Fe ⁺² 96
Şekil 4.37. E. coli inaktivasyonu için UV-C+Fe ⁺² + K ₂ S ₂ O ₈ (3mmol/L) tuzu ile yapılan
deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k1 ve k2 katsayıları ve logaritmik bakteri
giderimi
Şekil 4.38. P. aeruginosa inaktivasyonu için UV-C+Fe ⁺² + K ₂ S ₂ O ₈ (3mmol/L) tuzu ile
yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15
$mmol/L Fe^{+2}$, (b) 1 mmol/L Fe^{+2} , (c) 3 mmol/L Fe^{+2}
Şekil 4.39. P. aeruginosa inaktivasyonu için UV-C+Fe ⁺² +K ₂ S ₂ O ₈ (3mmol/L) tuzu ile
yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları ve logaritmik
bakteri giderimi
Sekil 4.40. Sülfat radikali üretilen proseslerde <i>E. coli</i> bakterisinin 4-log inaktivasvonu
icin gereken süreler (t_{4D})
Sekil 4.41. Sülfat radikali üreten proseslerde <i>P. aeruginosa</i> bakterisinin 4-log
inaktivasyonu için gereken süreler (t_{4D})

ÇİZELGELER DİZİNİ

1. GİRİŞ

Su, insanlar ve ekosistem için en önemli doğal kaynaklardan biridir. Yaşam standartlarının yükselmesi ve sanayinin gelişmesi su tüketiminin giderek artmasına sebep olmuştur. Bunun yanısıra hızlı nüfus artışı ile 2030 yılı sonunda küresel nüfusun 8 milyar olması beklentisi, su kaynakları yönetiminin tüm dünyada daha büyük bir öneme sahip olacaktır (Kumar ve Pandit 2012). Günümüzde, dünya çapında yaklaşık 770 milyon insan su kaynağına, 2,5 milyar insan ise sağlıklı temiz suya erişememektedir (Reisner 2016). Dünya yüzeyinin dörtte üçü su olmasına rağmen, içme de dahil olmak üzere doğrudan kullanım için bu suyun sadece %1' i uygundur ve güvenli bir şekilde kullanılmadan önce genellikle arıtma gerektirmektedir. En önemli zorluklardan biri, insan tüketimi için en uygun kalite parametrelerine sahip su üretimidir (Galeano ve ark. 2017). Su, kimi zaman zararsız kimi zaman insanlarda ölümcül hastalıklara neden olabilen pek çok sayıda mikroorganizmalar içerebilir. Su kaynaklarının korunması ve uygun arıtma teknikleri ile su kaynaklı hastalıkların önlenmesi ve kontrolü kritik öneme sahiptir. Arıtılmamış veya yetersiz arıtma uygulanmış içme suyu kaynakları, su kaynaklı hastalık salgınlarına neden olabilecek mikroorganizmalar içerebilir (Kumar ve Pandit 2012). İçme suyu olarak kullanılması planlanan suya, gerekli arıtma işlemleri uygulandıktan sonra dezenfeksiyon işlemlerine tabi tutulması gerekir. İçme suyunun düşük kalitesinin birincil nedeni patojen bulaşması ve bunların bulaşıcı hastalıklara neden olmasıdır. Bu nendenle su dezenfeksiyonu halk sağlığının korunması için kritik bir öneme sahiptir ve dikkatli uygulanmalıdır (Galeano ve ark. 2017).

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), sudaki yüksek kontaminasyon seviyelerinin, temiz olmayan su tüketimiyle ilgili halk sağlığı sorunlarının ve içme suyu kalitesi ile ilgili mevcut yasaların getirdiği zorluklara düşük maliyetli ve yüksek performanslı bir çözüm sunmaktadır. İOP'ler içme suyu üreten arıtma sistemlerinin performanslarını iyileştirebilir (Galeano ve ark. 2017). Klor, günümüzde en yaygın kullanılan dezenfektandır. Ancak klor kullanımı sonucunda, dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DBP'ler) oluşması büyük bir endişe kaynağıdır. Son yıllarda su arıtımı sırasında, DBP oluşumunun azaltılması, koku oluşmaması ve kısa temas süreleri gibi pek çok avantaj nedeniyle ultraviyole (UV) dezenfeksiyon sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanısıra, ozon, bakterileri ve virüsleri yok etmede klordan daha etkili bir dezenfektan olarak kullanılmaktadır, ancak bromat ve bromlu DBP oluşumu ve yüksek maliyeti konusunda endişeler vardır. Bu nedenle, toksik ve sağlık açısında riskli DBP oluşumunu en aza indirmek ve geleneksel dezenfeksiyonlara kıyasla yüksek dezenfekiyon etkinliğini sürdürmek için, kısa ömürlü ama yüksek redoks potansiyalli ve reaktiviteli radikal türlerin (hidroksil (HO•) ve sülfat (SO4•) radikalleri) dezenfeksiyonda kullanılmasına olan ilgi giderek artmaktadır. Yüksek derecede oksidatif radikal türlerin mikro kirleticilerin giderimi ve mikroorganizma inaktivasyonu için kullanımı son yıllarda oldukça artmıştır (Wordofa 2014).

HO•, yaygın dezenfektanlardan (klor, ozon gibi) daha yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahiptir. Ancak son yıllarda, oksidatif özelliği bakımından HO•' ne benzeyen ancak elektron açısından zengin kimyasallarla daha yüksek bir reaktiviteye sahip $SO_4^{\bullet-}$ ile yapılan çalışmalar dikkat çekmeye başlamıştır.

SO4^{•-}' leri, genellikle persülfat (PS) ve peroksimonosülfattan (PMS) üretilir. PMS ve PS önemli oksidasyon potansiyallerine sahip olmakla birlikte, çoğu organik kirletici ile doğrudan reaksiyonu çok yavaş bir hızda gerçekleşir. Bu nedenle, daha güçlü oksidan olan SO4^{•-}' leri oluşturulur (Guerro- Rodríguez ve ark. 2018, Tsitonaki ve ark. 2010). PMS ve PS genellikle alkali, aktif karbon, ısı, UV, geçiş elementleri (Fe⁺², Mn⁺², Ni⁺², V⁺³, Ru⁺³ ve Co⁺²) ve doğal mineraller tarafından aktive edilmektedir (Devi ve ark. 2016, Anipsitakis ve Dionysiou 2003, Fan ve ark. 2015, Furman ve ark. 2010, Liu ve ark. 2012, Wang ve ark. 2015, Wu ve ark. 2014). PS ve PMS'nin farklı yöntemler ile aktive edilmesi sonucu oluşan SO4^{•-}' leri sadece atık suda değil, aynı zamanda içme sularında, yüzey ve yeraltı sularında da yüksek toksisite ve kalıcılığa sahip birçok kirletici maddeyi ayrıştırmaktadır. Reaksiyondan sonra, SO4^{•-}' leri tarafından üretilen yan ürünler genellikle sülfat iyonlarıdır, bunlar da geleneksel işlemlerle sudan uzaklaştırılabilmektedir (Reisner 2016).

Bu çalışmada, çok güçlü bir oksitleyici olan $SO_4^{\bullet-}$ lerinin, içme suyu genel kalitesinin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri

üzerindeki inaktivasyon etkisi değerlendirilmiştir. UV-C radyasyonu ve Fe^{+2} geçiş elementi aktivasyonu ile oluşturulan SO₄^{•-}' nin, *E. coli* ve *P. aeruginosa* üzerindeki inaktivasyon etkilerinde farklı sülfat tuzları değerlendirilmiş ve inaktivasyon katsayıları belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. İçme Suyu ve Kaynakları

Su, dünyadaki tüm yaşam için gerekli en önemli maddelerden biridir ve kaliteli su insanlığın geleceği için çok önemlidir. Bununla birlikte, yüksek nüfus yoğunluğu ve sanayinin gelişme hızından dolayı hidrosfer, inorganik ve organik maddeler ile giderek daha fazla kirlenmektedir. Hassas hidrosfer, küresel ekosistemin merkezi bir parçasıdır ve Dünya yüzeyinin yaklaşık %73' ünü kaplamaktadır. Toplam su içeriği atmosferin ana bölgeleri, biyosfer, okyanuslar ve kıtalar arasında dağılır. Okyanuslardaki su kütlesinin yaklaşık $1,37 \times 10^{21}$ kg olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer Dünya' nın suyunun %97' sine karşılık gelir (Şekil 2.1). Toplam küresel su kaynağının %3' üne tekabül eden tatlı su kütlesi çoğunlukla kutup ve buzullarda buz olarak (%79) bulunmaktadır. Tatlı su kaynaklarının yaklaşık %20' si yeraltı suyu olarak bulunur ve sadece %1' inin biyokütle, nehirler, göller, toprak nemi içinde bulunan ve atmosfere su buharı olarak dağıtılan yüzey suyu olduğu düşünülmektedir (Vanloon ve Duffy 2000, Oppenlander 2007).



Şekil 2.1. Küresel su kaynaklarının dağılımı: hidrosferin bileşimi (VanLoon ve Duffy 2000)

Bununla birlikte, tatlı su kütlesi dünya çapında eşit olmayan bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca su kalitesi kimyasal ve mikrobiyolojik yönleri bakımından oldukça değişkendir. Yeraltı ve yerüstü su kaynakları antropojenik süreçlerden güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Bu nedenle, kentsel ve endüstriyel atık su arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi, su kalitesi izleme ve çevre mevzuatı politikasının güçlendirilmesi yoluyla yüzey sularının kalitesinin korunması için büyük çaba sarf edilmesi gerekmektedir (Oppenlander 2007).

Su arıtma uygulamaları esas olarak üç önemli sektör olan içme suyu, atık su ve endüstriyel proses suyu arıtma teknolojilerini kapsamaktadır (Şekil 2.2). İnsanların yaşamını sürdürmek için ihtiyaç duyduğu içme suyu kalitesinin, temiz ve sağlıklı olması için arıtma teknolojilerinin yanı sıra çeşitli dezenfeksiyon yöntemleri de uygulanmaktadır. Ayrıca, deniz suyunun tuzdan arındırılması ve saflaştırılması, yağmur suyunun kullanılması, gelecekte su yönetimi ve arıtma teknolojilerinin geliştirilmesine olan ilginin artmasını sağlayacaktır (Oppenlander 2007). İçme suyunda en önemli su kalite parametrelerinden biri pH'dır. pH değeri asidikse, metal şebeke borularının ve evsel boru tesisatının korozyonuna sebep olmaktadır. Bazik ise, dağıtım sistemindeki tuzların çökmesine ve dolayısıyla debide düşüşlere sebep olabilmektedir. Bu nedenle arıtılmış suda pH ayarlaması oldukça önemlidir. TSE 266 Tüketim Amaçlı Sular standardı ve Avrupa Birliği'ne (EC) göre kabul edilebilir maksimum pH değeri 6,5-9,5 iken, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) için 6,5-8,5 olarak kabul edilmektedir (Güler ve Çobanoğlu 1997).



Şekil 2.2. Su arıtma uygulamalarının ana bölümleri (Oppenlander 2007).

2.2. İçme Suyundaki Mikroorganizmalar ve Sağlığa Etkileri

İçme suyu olarak potansiyal kullanıma sahip olan yüzey ve yeraltı suyu kaynakları; fiziksel, kimyasal, partikül, biyolojik ve estetik özellikleri bakımından farklılık gösterir. Her özellik, dezenfeksiyon da dahil olmak üzere su temini işlemlerinde önemli bir faktör olabilir. Su miktarı, sıcaklık, pH, askıda partiküller, çözünmüş inorganik bileşenler (sertlik, demir iyonları, nitritler ve amonyak), partikül olmayan organik bileşenler (fülvik ve hümik asitler), mevcut mikroorganizmalar (bakteriler, virüsler, protozoa, helmintler ve algler) ve hem doğal hem de antropojenik tat, koku veya renk problemleri sağlık açısından olumsuz etkilere neden olabileceği için uygun arıtım teknikleri kullanılmalıdır (Ulusal Araştırma Konseyi 1987).

Sularda, zararsız olan çeşitli mikroorganizmaların yanısıra insanlarda ölümcül hastalıklara neden olan mikroorganizmalar da bulunabilmektedir. Su içerisindeki mikrobiyal çeşitlilik suyun kaynağına ve besin içeriğine göre değişir. Suda bulunan bakteriler fotolitik veya kemolitik olabilmektedir. Bakteriler aynı zamanda düşük besin konsantrasyonu olan ortamlarda da büyüyebilmektedir. Kanalizasyonla kirlenmeyen göller ve nehirler, kirli sulardan daha düşük besin maddeleri içerir ve bundan dolayı suda bulunan bakteri sayısı da sınırlı olmaktadır. Bu sularda *Micrococcus, Bacillus, Proteus* ve *Pseudomonas* türleri gibi toprak saprofitleri bulunabilmektedir (Kumar ve Pandit 2012).

Kanalizasyondan kaynaklanan kirlilik, suyun hijyenik olmamasının bir göstergesidir ve bu şekilde tüketildiğinde, dizanteri ve koleraya kadar çeşitli hastalıklara neden olabilecek bir dizi mikroorganizmanın suya bulaşmasına yol açmaktadır. Çizelge 2.1'de suda bulunan bazı mikroorganizmaların neden olduğu hastalıklar listelenmiştir (Kumar ve Pandit 2012).

Mikroorganizma	Etken Mikroorganizma	Neden Olduğu	Hastalıkların Su Kalitesi
türleri		Hastalık	ile İlişkisi
Bakteri	Salmonella typhosa	Tifo	
	Salmonella flexneri	Dizanteri	
	Vibrio cholerae	Kolera	
	Escherichia coli	Gastroenterit	
Parazitler	Entamoeba histolytica	Amoebiasis	Bu hastalıklar atık suyun
	Ascario lumbricoides	Ascariasis	uygun koşullarda bertaraf
	Schistosoma mansoni	Schistosomiasis	edilmemesi ve içme
	Giardia lamblia	Giardiasis	sularının hijyen olmaması
	Cryptosporidium parvum	Cryptosporidiosis	ile ilgilidir.
Virüs	Poliovirüs	Kas felci	
	Hepatit virüsü	Bulaşıcı hepatit	

Çizelge 2.1. Mikroorganizmalar ve neden oldukları hastalıklar (Kumar ve Pandit 2012)

Sindirim sisteminde bulunan önemli bakteri gruplarından biri, enterik bakteri (Enterobacteriaceae) ailesidir. *Salmonella* ve *Shigella* bu gruba aittir. Nadiren patojen olan *Proteus* ve *Klebsiella* da bu gruba aittir. *Escherichia* ve *Enterobacter* gibi bakteriler normalde insan bağırsağında bulunur. Ancak sadece çok istisnai koşullar altında hastalıklara neden olurlar. Tifo veya gastroenterit, *Salmonella*'nın neden olduğu bulaşıcı hastalıklardır. Bu hastalıklar, suyun uygun olmayan dezenfeksiyonundan kaynaklanır. Kirli su nedeniyle ortaya çıkan diğer hastalıklar ise kolera ve hepatittir. Kolera, *Vibrio cholerae*'nın sebep olduğu bulaşıcı bir hastalıklır. Karaciğeri etkileyen viral hepatite, hepatit tip A ve hepatit tip B olarak adlandırılan iki virüs neden olur. Tip A'nın neden olduğu hastalıklar, kontamine yiyecek ve su yoluyla bulaşır. Enfekte gida ve su ile bulaşan başka bir hastalık, *Entamoeba histolytica*'nın neden olduğu amoebiasis olup ciddi dizanteriye neden olur. Bu hastalıklar uygun dezenfeksiyon ile kontrol edilebilir (Kumar ve Pandit 2012).

Çizelge 2.2' de TSE 266 Tüketim Amaçlı Sular standardına göre içme suyu mikrobiyal kalite parametrelerinin kabul edilebilir maksimum değerleri listelenmiştir. TSE standardına göre sular 100 ve 250' şer ml' de bulunabilecek mikroorganizma sayısına göre Tip 1 (İşlem görmüş kaynak (memba) suları) ve Tip 2 (içme ve kullanma suları) olmak üzere iki tipten oluşmaktadır. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik kaynak suları, içme suları ve içme-kullanma sularının kalite standartları için parametre değerlerini içermektedir. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'in içme suları için mikrobiyolojik parametreleri Çizelge 2.3'de listelenmiştir (Anonim 2005).

Çizelge	2.2.	TSE	266	Tüketim	Amaçlı	Sular	standardına	göre	mikrobiyolojik
parametr	eler v	e sınır	değe	rleri					

Mikroorganizma	Sınıf 1 ve Sınıf 2 (Tip 1)	Sınıf 2(Tip 2)
E. coli	0/250 mL	0/100 mL
Enterococci	0/250 mL	0/100 mL
P.aeruginosa	0/250 mL	-
Koloni sayısı (22°C)	100/mL	-
Koloni sayısı (37°C)	20/mL	-

Parametre	Parametrik değer (sayı/mL)	
İçme-Kullanma Suları için:		
E. coli	0/100mL	
Enterokok	0/100 mL	
Koliform bakteri	0/100 mL	
İçme suları için (İmlahanede):		
E. coli	0/250 mL	
Enterokok	0/250 mL	
Koliform bakteri	0/250 mL	
P. aeruginosa	0/250 mL	
Anaerob sporlu sülfit redükte eden bakteriler	0/50 mL	
Patojen Stafilokoklar	0/100 mL	
Kaynaktan alınan numunede maksimum:		
22 °C'de koloni sayımı	20/ mL	
37 °C'de koloni sayımı	5/ mL	
İmlâhanede ambalajlandıktan sonra alınan		
<u>numunede;</u>		
22 °C'de koloni sayımı	100/ mL	
37 °C'de koloni sayımı	20/ mL	
<u>Piyasada satılan ambalajlı sulardan alınan</u>		
<u>numunede maksimum:</u>		
22 °C'de koloni sayımı	İmlahane için belirlenen sınır değerin on	
37 °C'de koloni sayımı	katını geçemez.	
Parazitler	0/5 L	

Çizelge 2.3. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik İçme Suları İçin Mikrobiyolojik Parametreler (EK-1) (Anonim 2005)

2.2.1. P. aeruginosa

P. aeruginosa, Pseudomonaceae ailesine aittir. Hareketli, düz veya hafif kavisli bir basilli gram negatiftir (Şekil 2.3). *P. aeruginos*, aerobik (nitrat kullanılarak anaerobik koşullar altında geliştirilebilmesine rağmen), pozitif katalaz ve pozitif oksidaz metabolizmasına sahiptir. Piyosiyanin (yeşilimsi mavi), pioverdin (sarımsı yeşil floresan pigment) ve piorubin (kırmızı) gibi çeşitli pigmentlerin üretilmesi ile karakterize edilmektedir. Optimum büyüme sıcaklığı 37°C'dir, ancak 45°C-50°C'ye kadar sıcaklıkları tolere edebilir. Distile suda en az 70 gün hayatta kalabilir (Khalifa ve ark. 2011).



Şekil 2.3. Pseudomonas aeruginosa (CDC 2014)

P. aeruginosa çeşitli enfeksiyonlara neden olabilir. Yanık ve cerrahi yaralar, solunum sistemi ve gözler gibi bölgelerden vücuda girerek septisemi ve menenjite neden olabilir. Ayrıca hastane ortamlarında birçok antimikrobiyal maddeye karşı dirençlidir (De Victorica ve Galvan 2001). *P. aeruginosa* yaygın bir çevresel organizmadır ve hastane kaynaklı enfeksiyonların bilinen bir nedenidir. Dışkı, toprak, su ve kanalizasyonda bulunabilir. Su ortamlarında ve suyla temasta olan organik maddelerin yüzeylerinde çoğalabilir. Lavabolar, su banyoları, sıcak su sistemleri ve duşlar gibi çeşitli nemli ortamlardan izole edilebilir (WHO 2011). Ek olarak, *P. aeruginosa*, dezenfektan seviyelerinin ve pH'ın yeterince korunmadığı yüzme havuzlarında yetişebilir (Druggan ve Iversen 2011).

P. aeruginosa sağlık kuruluşları gibi bazı ortamlarda bulunsa da, içme suyu kaynaklarının normal kullanımında genel popülasyonun bir enfeksiyon kaynağı olduğuna dair kanıt yoktur (Hardalo ve Edberg 1997). Bununla birlikte, içme suyunda, özellikle de paketlenmiş sudaki yüksek sayıda *P. aeruginosa*' nın varlığı, tat, koku ve bulanıklık ile ilgili şikayetlerle ilişkilendirilebilir. *P. aeruginosa* dezenfeksiyona karşı hassastır ve dağıtım sistemlerine giriş, yeterli dezenfeksiyon ile en aza indirilebilir. Organik karbon giderimini optimize etmek için arıtma yapılması, dağıtım sistemlerinde suyun kalma süresinin kısıtlanması, dezenfektan kalıntılarını ve biyofilm büyümesini en aza indirmek için tasarlanmış kontrol önlemleri bu organizmaların büyümesini azaltabilmektedir (Leclerc 2003).

2.2.2. Escherichia coli

Escherichia coli, en yaygın organizma gruplarından biri olan bir prokaryottur. Theodor Escherich tarafından, ilk kez 1885 yılında enteritisli (ishalli) bebeklerden toplanan dışkı örneklerinde *E. coli* tanımlanmıştır. Bakteriye başlangıçta *Bacterium coli* adı verilmiş, ancak bu daha sonra Theodor Escherich anısına, *Escherichia coli* olarak değiştirilmiştir (Manning 2010).

E. coli, Escherichia cinsine aittir ve Enterobacteriaceae ailesinin iyi bilinen bir üyesidir. Enterobacteriaceae genel olarak enterik bakteri veya sindirim sistemi yapılarından (ağız boşluğu, özofagus, mide, bağırsaklar, rektum ve anüs) oluşan gastrointestinal (GI) kanalda hayatta kalabilen bakteri olarak adlandırılmaktadır. Enterobacteriaceae ailesinin diğer üyeleri *Klebsiella, Shigella* ve *Salmonella*'dır. Son ikisi genellikle gıda kaynaklı hastalıklarla, yiyecek veya suda bulunan organizmaların neden olduğu hastalıklarla ilişkilidir. Öte yandan *Klebsiella* bakterileri idrar yolu enfeksiyonlarından zatürreye kadar değişen hastalıklara neden olabilir. *E. coli* aerobik veya anaerobik olan, oksijen veya hava ile büyüyebilen gram negatif bir çubuktur. Şekil 2.4'de *E. coli* bakteri kolonisinin elektron mikroskobundaki görüntüsü verilmiştir. *E. coli*'nin her iki durumda da büyüme kabiliyeti olduğu için, fakültatif anaerob olarak sınıflandırılır (Manning 2010, Ingerson ve Reid 2011).



Şekil 2.4. E. coli bakteri kolonisinin elektron mikroskobundaki görüntüsü (x10000)

Bir gram dışkıda genellikle $>10^6$ *E. coli* hücresi bulunmakta ve dışkı yoluyla çevreye (ikincil yaşam alanlarına) bulaşmaktadır (Ishii ve Sadowsky 2008, Savageau 1983). *E. coli*, fekal dışkılar yoluyla birincil konakçılarından (sıcakkanlı hayvanlar) serbest

bırakıldığında, serbest bırakılan bakterilerin çoğu düşük besin maddeleri ve diğer çevresel faktörler nedeniyle ölür. Bununla birlikte, bazıları toprak, kum, sediment veya alg yüzeylerine yapışarak daha uzun süre hayatta kalmaktadır. Bazı durumlarda ise, *E. coli* kültürleri popülasyonlarını ortama adapte olacak kadar uzun süre koruyabilir ve hayatta kalırlar. Temas yoluyla su ve gıdadan hayvan konakçılara yeniden yayılımı gerçekleşir (Ishii ve Sadowsky 2008). *E. coli*'nin yaşam döngüsünün şematik diyagramı Şekil 2.5' de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. E. coli'nin yaşam döngüsünün şematik diyagramı (Ishii ve Sadowsky, 2008)

Escherichia, birkaç yüz farklı antijenik türün bulunduğu tek türe sahip bir cins olarak kabul edilmektedir. *E. coli*'nin klinik izolatları uygun şekilde üç kategoriye ayrılabilir: fırsatçı, enteropatojenik ve enterotoksin üretimi. Fırsatçı tip, diğer bölgelere ve dokulara erişene kadar normal yaşam alanlarında genellikle zararsızdır. Ancak daha sonra menenjit, idrar yolu, deri ve yara enfeksiyonlarına neden olabilir. Enteropatojenik *E. coli*, bağırsak sistemi içinde patojeniktir ve yeni doğan bebeklerde akut gastroenterite neden olmaktadır. Enfeksiyonlara karşı direnci yüksek olan yetişkinlerde nadiren görülmektedir. Bu organizmalar bağırsak mukozasını istila edemez, ancak epitel hücre zarlarına yapışan ve adenil siklaz aktivitesini (AMP) uyaran bir enterotoksin salgılarlar, bu da bağırsakta artan elektrolit sekresyonuna yol açabilmektedir (Kumar ve Pandit 2012).

E. coli varlığının izlenmesi, diğer indikatörlerle birlikte, kabul edilebilir kalitede içme suyu üretmeye yönelik olarak kullanılmalıdır. İçme suyu kaynakları yaygın olarak insan veya hayvan kaynaklı fekal kontaminasyondan etkilenmektedir (Nataro ve Kaper 1998). İçme suyunda *E. coli*'nin tespiti, fekal kontaminasyonu ve dolayısıyla tüketiciler için sağlık riski oluşturabilecek fekal patojenlerin mevcut olabileceğini gösterir. Bir yeraltı suyu kaynağında, *E. coli* varlığı yeraltı suyunun fekal kontaminasyondan etkilendiğini gösterirken, arıtılan içme suyunda *E. coli* varlığı, arıtmanın yetersiz olduğunu veya arıtılan suyun dağıtım sırasında kirlendiğini göstermektedir. Mikrobiyolojik su kalitesinin (toplam koliformlar, heterotrofik canlı sayıları gibi) göstergeleri veya fekal kontaminasyonun ek göstergeleri (enterokoklar) olarak çoklu parametrelerin kullanılması, su tesislerinin sorunlarını tanımlama potansiyelini artırmaları için iyi bir yoldur. (Health Canada 2020).

Düzgün tasarlanmış ve işletilen içme suyu arıtma sistemlerinde, enterik virüsler (virüslerin minimum 4 log uzaklaştırılması) veya enterik protozoaların (protozoanın minimum 3 log uzaklaştırılması) yönetmeliklere uygun olarak arıtılmış olması gerekmektedir. *E. coli* için ise kabul edilebilir maksimum konsantrasyon, ülkeler ve uluslararası kuruluşlar tarafından belirlenen içme suyu yönetmeliklere uygun olmalıdır. İçme suyunda *E. coli*'nin saptanması, suyun tüketilmesinden dolayı potansiyel bir sağlık riski oluşturduğundan Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Birliği, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Avustralya Ulusal Sağlık ve Tıbbi Araştırma Konseyi 100 mL'de sıfır *E. coli* limitini oluşturulmuştur (Health Canada 2020). Çizelge 2.4.'de farklı su tipleri için izin verilen *E. coli* seviyeleri listelenmiştir.

Su Tipleri	E. coli Düzeyi
-İçme Suyu	Sıfır
-Yüzey Suyu Tam Vücut Teması	235 cfu / 100 mL
(Yüzme)	
-Yüzey Suyu Kısmi Vücut Teması	575 cfu / 100 mL
(Balık tutma, tekne gezisi vb.)	
-Atık su	< 2,2 cfu/100 mL
(Sulama veya deşarj)	< 1,0 cfu/100 mL

Cizelge 2.4.	Farklı su ti	pleri icin	izin verilen	E. coli sevi	veleri (EPA 2011)
5 0 0		1 5			J · · ·	

2.3. İçme Suyu ve Dezenfeksiyon Teknolojileri

Dezenfeksiyon genellikle içme suyu arıtma sürecinde son aşamayı oluşturur ve amacı su kaynaklı hastalıklardan sorumlu olan patojen mikroorganizmaları ortadan kaldırmaktır. Bu adım, sudaki toplam canlı mikroorganizma sayısını önemli ölçüde azaltan ve böylece halk sağlığının korunmasına katkıda bulunan fiziksel ve kimyasal yöntemlerle kontrol edilebilir. Geleneksel içme suyu arıtma teknolojileri, flokülasyon, sedimantasyon, filtrasyon ve ultraviyole (UV) radyasyon gibi fiziksel yöntemleri ve kimyasalların eklenmesinden oluşan kimyasal yöntemleri (klorlama, kloraminasyon, klor dioksit ve ozonlama) içermektedir. İki tür dezenfeksiyon mümkündür. Bunlar, ham su kaynağındaki patojenleri ortadan kaldırmak için birincil dezenfeksiyon ve depolama ve dağıtım sırasında yeniden kontaminasyonun etkilerini en aza indirmek için ikincil dezenfeksiyondur (Pichel 2019). Dezenfeksiyon teknolojisi seçiminde dikkat edilmesi gereken faktörler (Ulusal Araştırma Konseyi 1987):

- Su özellikleri
- Mikroorganizmaların tipi ve konsantrasyonu
- Arıtılmış suyun nihai kalitesi
- Dezenfektanın toksisitesi
- Dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumu
- Maliyetleridir. (inşaat, işletme ve bakım)

Dezenfeksiyon verimliliği ayrıca, demir ve mangan iyonları, nitritler, sülfitler ve organik maddelerin varlığından etkilenir. Çünkü bu maddeler ile oksitleyici dezenfektanlar girişim yapar ve bunun sonucunda oksitleyici dezenfektan konsantrasyonu ve dolayısı ile mikroorganizma inaktivasyonu azalır (Collivignarelli ve ark. 2018). Klor, klor dioksit, potasyum permanganat, kloraminler ve perOxone (ozon/hidrojen peroksit) dahil olmak üzere su arıtma sistemlerinde yaygın olarak kullanılan çok sayıda alternatif dezenfektan vardır. Etkili bir dezenfektanın sahip olması gereken özellikler:

- ✓ Suda bulunan tüm patojen tiplerinde etkili olmalı,
- ✓ Dezenfeksiyon için makul bir süre yeterli olmalıdır,
- ✓ Her türlü suya uygulanabilir olmalı,

- ✓ Suda geniş sıcaklık aralığında işlev görmeli,
- ✓ Suyun toksik veya tatsız olmasına neden olmamalı,
- ✓ Güvenli ve kullanımı kolay olmalı,
- ✓ Sudaki konsantrasyonu belli olmalı ve yeniden çoğalmaya karşı koruma sağlamalıdır (Voukkali ve Zorpas 2015).

• Klorlama

Klor, yaklaşık bir asırdır su kaynaklı bulaşıcı hastalıkların kontrolü için başarıyla kullanılmaktadır. Klorlama, şimdiye kadar yapılmış en etkili dezenfeksiyon yöntemlerinden biridir (Hua, ve Reckhow 2007). Klor, gaz halinde (Cl₂) veya hipoklorit tuzları olarak suyu dezenfekte etmek için kullanılır. Klor formları, hipoklorit iyonunu oluşturmak için ve hızla ayrışan hipokloröz asidi (HOCl) üretmek için su ile reaksiyona girmektedir. Klor, monokloramin (NH2CI) ve dikloramin (NHCI2) formunda da bulunabilir. Klorun baskın formu, sıcaklık, pH ve amonyak konsantrasyonları gibi parametrelerin kombinasyonuna bağlıdır. pH arttıkça, hipokloröz asidine göre hipoklorit iyonunun konsantrasyonu artarken, amonyak varlığı monokloramin konsantrasyonunu artırma eğilimindedir. Belirli bir dezenfeksiyon işleminde baskın klor formunun bilinmesi önemlidir. Farklı formlar ile değişen oksitleyici güçler ve dolayısıyla biyosidal verimler elde edilir. Klor dezenfeksiyonu işlemi esas olarak hücre bozulması veya ekstraksiyonuna yol açan hücre duvarlarının oksidasyonu veya hücre yüzeyinde fonksiyonel bölgelerin inaktivasyonu ile gerçekleşir. Hipokloröz asit, dört ana oksitleyici formun en kuvvetli olanıdır. Klor formları arasındaki oksitleyici mukavemetlerdeki farklılıklara ek olarak, dezenfeksiyon etkinliği mikroorganizmalar arasında değişir. Protozoalar, helmintler ve virüsler klor dezenfeksiyonuna en dirençli mikroorganizmalardır, bunu bakteriyel patojenler takip etmektedir. Klor, E. coli gibi enterik bakterilere karşı çok etkilidir, ancak diğer bakteri türlerine karşı daha az etkilidir (DEH 1993, Voukkali ve Zorpas 2015).

Klor, sudaki belirli organik maddelerle reaksiyona girdiğinde dezenfeksiyon yan ürünleri gibi kimyasal bileşikler oluşturmaktadır. 1970'lerin başlarında EPA bilim adamları, ilk önce içme suyu klorlamanın, kloroform dahil trihalometanlar (THM) olarak bilinen bir grup yan ürün oluşturabileceğini belirlediler. Bu kimyasallar, insanlar için kanserojen olabileceğinden klor kullanımında sınırlamalar getirilmiştir. Ancak düşük dozlarda kullanılan klor, bakteri ve virüsleri inaktive etmede yetersiz olabilir (Avşar ve ark. 2017, Gök 2007).

• Ozon

Ozon (O₃), Fransa, Almanya ve diğer Avrupa ülkelerinde yaklaşık 80 yıldır su dezenfeksiyonu için kullanılmaktadır. Tek başına veya diğer dezenfeksiyon sistemleri ile birlikte kullanıldığında klora olası bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Guay ve ark. 2005). Ozon, oksijen (O₂) molekülleri bir enerji kaynağı tarafından oksijen atomlarına ayrıldığında ve daha sonra kararsız bir gaz olan O₃ oluşturmak için bir oksijen molekülü ile çarpıştığında üretilir. Ozonlama ile dezenfeksiyon, oksitleyici ajanlar olarak serbest radikallerin oluşumu kullanılarak gerçekleştirilir. Ozon, virüslere ve bakterilere karşı klorlamadan daha etkilidir. Sudaki ozonun düşük çözünürlüğü, dezenfeksiyon kapasitesini büyük ölçüde azaltan ana faktördür ve üretilen ozon kalıntıları, reaktif doğasının bir sonucu olarak hızla dağılır. Kalıcı bir konsantrasyon bulunmaması da bir dezavantaj olarak görülebilir, çünkü bu olası mikrobiyal yeniden büyümeye izin verebilir ve dezenfeksiyon işleminin etkinliğini ölçmeyi zorlaştırabilir (Voukkali ve Zorpas 2015).

Ozonun bakteriyel dezenfeksiyon etkisi, genellikle mikroorganizmaların hücre duvarını yok etme kabiliyetine atfedilir. Dezenfeksiyonun etkinliği, hedef mikroorganizmaların duyarlılığına, temas süresine ve ozon konsantrasyonuna bağlıdır (Von Gunten 2003a, Von Gunten 2003b).

Yöntemin avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ✓ Virüs ve bakterilerin yok edilmesinde klordan daha etkilidir,
- ✓ Kısa bir temas süresi (yaklaşık 10-30 dakika) yeterlidir,
- ✓ Ozonlamadan sonra uzaklaştırılması gereken zararlı kalıntı yoktur, çünkü ozon hızla ayrışır,
- Ozon yerinde üretilir ve bu nedenle nakliye ve taşıma ile ilgili güvenlik problemi azdır.

Yöntemin dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Düşük dozaj, bazı virüsleri ve sporları verimli bir şekilde etkisiz hale getirmeyebilir,

- ✗ Son derece tahriş edici ve toksiktir, bu nedenle kontaktörden çıkan gazlar, çalışanların maruz kalmasını önlemek için imha edilmelidir,
- * Arıtma maliyeti nispeten yüksektir (Voukkali ve Zorpas 2015).

Şekil 2.6 ozonlama işlemlerinin arzu edilen ve istenmeyen etkilerini göstermektedir.



Şekil 2.6. Ozonlama işlemlerinin arzu edilen ve istenmeyen etkileri (Voukkali ve Zorpas 2015)

• UV Radyasyonu

UV bazlı dezenfeksiyon sistemi, elektromanyetik enerjiyi bir cıva ark lambasından bir organizmanın genetik materyaline (DNA ve RNA) aktarır. Civa buharı yoluyla elektriksel bir deşarj ile üretilen UV radyasyonu, organizmanın hücre duvarına girdiğinde, hücrenin üreme yeteneğini yok eder (Dotson ve ark. 2010, Voukkali ve Zorpas 2015).

UV radyasyonu, 100-400 nm dalga boyu aralığını kapsar (Stefan 2017). Şekil 2.7, 100-1000 nm arası elektromanyetik spektrumu göstermektedir.



Şekil 2.7. 100-1000 nm arası elektromanyetik radyasyon spektrumu (Phillips 1983).

UV-A ışınlarının, yüksek dalga boyu ve düşük enerji nedeniyle bakteri hücresine nüfuz etmeleri sınırlıdır. UV-A radyasyonunun biyolojik etkisi, genellikle lipitler, proteinler ve DNA'da oksidatif hasar ile sonuçlanan reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimine atfedilir (Zeeshan ve Prasad 2009, Santos ve ark. 2013). UV-B ve UV-C, düşük dalga boyu ve daha yüksek enerjileri nedeniyle hücreye nüfuz ederek DNA'ya zarar verebilir. Özellikle UV-C radyasyonu, hidrojen peroksit gibi reaktif oksijen türlerinin yanı sıra DNA'da pirimidin dimerlerinin oluşumuna yol açar. Bu bileşiklerin oluşumu, şiddetli hücre mutasyonlarına ve hücre ölümüne yol açabilir. Bu nedenle, bu dalga boyu bandına genellikle antiseptik aralık denir. UV dezenfeksiyon işlemleri bakteri, virüs ve diğer mikroorganizmaları etkisiz hale getirmek için kullanılır. (Fahey 1990, Voukkali ve Zorpas 2015). Güneş ışığı, üst atmosferde sırasıyla oksijen (200 nm'nin altında emilim) ve ozon (330 nm'nin altında emilim) tarafından emilir. Bu nedenle, yeryüzü VUV ve UV-C radyasyonu içermez (Finlayson-Pitts ve Pitts 1986). Öte yandan, solar, UV-B ve UV-A radyasyonu Dünya'nın yüzeyine ulaşarak güneş yanığı, cilt kanseri ve güneş bronzlaşmasına neden olabilmektedir (Oppenlander 2007). Şekil 2.8'da UV radyasyonunun bakteri hücrelerine etkisinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.8. UV radyasyonunun bakteri hücrelerine etkisinin şematik gösterimi (Oppenlander 2007)

Hanzon ve Vigilia (1999)'e göre, UV dezenfeksiyonu çoğu virüs ve sporu etkisiz hale getirmede etkili olduğu kadar taşıma veya depolama ihtiyacını ortadan kaldıran kimyasal bir dezenfektandan ziyade fiziksel bir süreçtir. Ayrıca, insanlar veya sudaki yaşam için zararlı olabilecek hiçbir kalıcı etki yoktur. Bu nedenle UV yöntemi diğer dezenfektanlarla (düşük basınçlı lambalarla yaklaşık 20-30 saniye) karşılaştırıldığında daha kısa temas süresine sahiptir. Öte yandan, UV dezenfeksiyonu klorlama kadar düşük maliyetli değildir. Ham sudaki ulanıklık ve toplam askıda katı maddeler (TSS), UV dezenfeksiyonunun verimini azaltır (Voukkali ve Zorpas 2015).

UV dezenfeksiyon sisteminin etkinliği, suyun özelliklerine, UV radyasyonunun yoğunluğuna, mikroorganizmaların radyasyona maruz kalma süresine ve reaktör konfigürasyonuna bağlıdır. Herhangi bir arıtma tesisi için dezenfeksiyonun başarısı, doğrudan sudaki kolloidal ve partikül bileşenlerinin konsantrasyonu ile ilişkilidir (Dotson ve ark. 2010, Voukkali ve Zorpas 2015). Çizelge 2.5'de ise UV dezenfeksiyonun etkileyen faktörler ve verimliliğe etkileri verilmiştir.

Faktör	UV Dezenfeksiyon Verimliliğine Etkisi		
UV lambaların yüzeyinde	Suya ulaşan UV yoğunluğunun azalması verimliliğin		
gelişen kimyasal ve biyolojik	azalmasına neden olabilir.		
filmler			
Reaktör geometrisi	UV kontaktörleri ve mikroorganizmalar arasında ölü		
	boşluk oluşturan reaktör geometrisi, verimde düşüşe		
	neden olabilir.		
Kısa devre	UV sistemleri tipik olarak saniye düzeyinde temas		
	süreleri sağlar. Bu nedenle sistem konfigürasyonunun,		
	kısa devre kapsamını ve UV gölgeli bölgelerin		
	varlığını sınırlaması son derece önemlidir.		
Mikroorganizma	Bazı mikroorganizmaların kümelenmesi UV		
kümelenmesi	radyasyonunun dezenfeksiyon etkinliğini azaltabilir.		
Bulanıklık	Artan bulanıklık, mikroorganizmalara ulaşan UV		
	ışınlarının azalması nedeniyle verimliliğin düşmesine		
	neden olabilir.		

Çizelge 2.5. UV dezenfeksiyonunu etkileyen faktörler ve verimliliğe etkileri (Kumar ve Pandit 2012)

• Hidrojen peroksit

Hidrojen peroksit (H₂O₂), yüzyılı aşkın bir süredir dezenfeksiyon için kullanılan güçlü bir oksitleyici maddedir. Kararsızlığı ve konsantre çözeltiler hazırlama zorluğu, kullanımını sınırlama eğilimindedir. Bununla birlikte, 1950'de stabilize H₂O₂ olarak bilinen yüksek konsantrasyonda saf H₂O₂ üretmek için elektrokimyasal vb. işlemler geliştirilmiştir (Schumb ve ark 1955). Bu ürün, Uzay aracını (Wardle ve Renninger 1975), yiyecekleri (Toledo 1975) ve kontakt lensleri (Gasset ve ark. 1975) dezenfekte etmek için kullanmışlardır.

Nispeten yüksek maliyeti ve makul bir sürede dezenfeksiyon sağlamak için gereken yüksek konsantrasyonları (100-150 ppm) nedeniyle H_2O_2 içme suyu için genellikle tatmin edici bir dezenfektan değildir. H_2O_2 , ozon başta olmak üzere diğer kimyasal dezenfektanlarla birlikte gelişmiş bir oksidasyon işlemi olarak kullanılmaktadır. H_2O_2 molekülünün kendisinin eylemden sorumlu olmadığı, aksine ürettiği serbest HO^{\bullet} ' nin spesifik inaktive edici ajan olduğu iyi bilinmektedir (Spaulding ve ark. 1977).

E. coli üzerindeki H₂O₂ dezenfeksiyon çalışmaları, etkili inaktivasyon için 100 ppm' in üzerindeki konsantrasyonların gerekli olduğunu, ancak temas süresinin diğer dezenfeksiyon yöntemlerine kıyasla çok uzun olduğunu ortaya koymaktadır. 40

ppm'nin altında, inaktivasyon etkisizdir (Labas ve ark. 2008). Bakteriyel inaktivasyona ek olarak, H₂O₂ biyofilm oluşumunu önleme yeteneği nedeniyle önemli bir dezenfektandır (Momba ve ark. 1998). Son zamanlarda patojen mikroorganizmaları içeren suyun dezenfekte edilmesindeki etkinliği farklı yöntemler ile birlikte kullanılarak değerlendirilmektedir (Kumar ve Pandit 2012).

2.4. İleri Oksidasyon Yöntemleri

Son yirmi yılda, özellikle ileri oksidasyon prosesleri (İOP) alanında yeni teknolojilerin geliştirilmesi için birçok araştırma yapılmıştır. İOP'ler bir ön işlem olarak veya dirençli kirleticilerin bozulmasında tam mineralizasyon için uygulanır. İOP'ler, ozon ve klor gibi geleneksel oksidanlar tarafından oksitlenemeyen bileşikleri ayrıştırmak için güçlü bir oksidan olarak OH• üretilmesini ve kullanılmasını içeren süreçler olarak tanımlanır. OH•'nin hemen hemen tüm elektron bakımından zengin organik bileşiklerle hızlı ve seçici olmayan bir şekilde reaksiyona giren reaktif elektrofil (elektron tercih eden) olması nedeniyle organik kimyasalların yok edilmesinde etkilidirler. İOP'ler farklı oksidasyon potansiyeline sahiptirler (Hernandez ve ark. 2002). Ayrıca hidrojen peroksit veya ozon gibi geleneksel oksitleyicilerle karşılaştırıldığında hızlı oksidasyon reaksiyonları sergilerler. Çizelge 2.6'de yaygın kimyasal oksidanların oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Reisner 2016).

Oksidan	Oksidasyon Potansiyali (V)
Flor (F)	3,0
Hidroksil Radikali (HO•)	2,8
Sülfat Radikali (SO $_4^- \bullet$)	2,5-3,1
$Ozon(0_3)$	2,1
Persülfat ($S_2 O_8^{-2}$)	2,1
Peroksimonosülfat (HSO ₅)	1,82
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	1,8
Permanganat (MnO ₄ ⁻)	1,68
Klor dioksit (ClO ₂)	1,5
Klor (Cl_2)	1,4

Çizelge 2.6. Yaygın olarak kullanılan oksidanların oksidasyon potansiyeli (Reisner 2016)

Organik maddenin HO•' leri ile reaksiyonu (Denklem 2.1), hidrojen ayrışması (Denklem 2.2) ve elektron transferi (Denklem 2.3) verilmiştir. Aşağıdaki reaksiyonlarda, reaksiyona giren organik bileşiği tanımlamak için R kullanılır (Legrini ve ark. 1993);

$R + HO \bullet \rightarrow ROH$	(2.1)
----------------------------------	-------

$$R + HO \bullet \rightarrow R \bullet + H_2O \tag{2.2}$$

$$R^n + HO \bullet \rightarrow R^{n-1} + OH^- \tag{2.3}$$

İOP, homojen ve heterojen olarak sınıflandırılmaktadır. Homojen ve heterojen olarak ikiye ayrılan İOP' ler ise kendi içerisinde fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan İOP türleri olarak sınıflandırılır. (Legrini ve ark. 1993, Bolton ve ark. 2001, Dokuzoğlu 2008, Stasinakis 2008, Çakmak 2013) Şekil 2.9' da gösterilen İOP'ler, giderimi sağlanacak amaca (mikroorganizma ve organik madde) göre yalnız ya da diğer proseslerle birlikte kullanılabilmektedir.


Şekil 2.9. İleri Oksidaston Prosesleri (Çakmak 2013)

İOP'ler, mikro kirleticiler, su arıtımında da hem mikro kirleticilerin ayrıştırılması hem de proteinlerin inaktivasyonu açısından etkili teknolojilerdir. Patojenlerin giderilmesinde klasik yöntemlerin kullanılması sırasında bazı mikroorganizmaların direnç göstermesi ve kanserojen dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu gibi dezavantajlar vardır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için güvenli dezenfeksiyon teknolojileri araştırılmıştır. Bu İOP'ler arasında fenton prosesleri, fotokataliz, elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ve persülfat tabanlı İOP'ler su dezenfeksiyonu için üzerinde durulan ve yeni çalışmaları gündemde olan İOP'lerdir (Duan ve ark. 2020).

• Peroxone

PerOxone oksidasyonunun prensibi, O_3 ve H_2O_2 arasındaki bağlantıya dayanır ve HO•'lerin oluşmasına neden olur. HO•'nin oluşumu için peroxone oksidasyonu sırasında reaksiyon adımları (Denklem 2.4-2.8) şunlardır (Hernandez ve ark. 2002):

$$H_2O_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO_2^-$$
 (2.4)

$$0_3 + H0^- \to H0_2^- + 0_2$$
 (2.5)

$$0_3 + HO_2^- \to HO \bullet + O_2^- \bullet + O_2 \tag{2.6}$$

$$0_3 + 0_2^- \bullet \to 0_3^- \bullet + 0_2 \tag{2.7}$$

 $0_3^- \bullet + H_2 0_2 \to \mathrm{HO} \bullet + \mathrm{OH}^- + \mathrm{O}_2 \tag{2.8}$

Reaksiyonlar sonucu oluşan tüm radikaller, optimum deney koşulları altında meydana gelen diğer mekanizmalarla (pH = 7,7 ve $H_2O_2/O_3 = 0,5$) H_2O_2 'yi ayrıştırabilir (Paillard ve ark. 1988).

Zaviska ve ark. (2009), perOxone oksidasyonunun tek başına ozonlamadan daha verimli olduğunu belirtmişlerdir. Bunun nedeninin, H_2O_2 'in O_3 'ün ayrışma hızını arttırmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Peroxone oksidasyon işleminin endüstriyel sularda, içme suyunda ve yeraltı sularında bulunan mikro kirleticilerin ve toksik bileşiklerin (hidrokarbonlar, böcek ilaçları vb.) ortadan kaldırılması gibi uygulamaları bulunmaktadır (Chromostat ve ark. 1993, Paillard 1994).

Sistemin verimliliği sıcaklık, pH ve kirletici türleri gibi birçok değişkenden etkilenir. Peroxone oksidasyonu işleminin kullanışlılığı, O₃' un suda düşük çözünürlüğü ve enerji tüketimi gibi çeşitli faktörlerle sınırlıdır. Ayrıca diğer İOP' ler gibi HO•' lerini de tüketmektedir (Buxton ve ark. 1988, Hernandez ve ark. 2002). Bununla birlikte, peroxone oksidasyonu sisteminin temel avantajları, kullanımı basit olması ve büyük bir bakteri öldürücü aktiviteye sahip olmasıdır. Bu avantajlarından dolayı, peroxone oksidasyonu içilebilir suların arıtılması için gerekli bir dezenfeksiyon adımı olarak geliştirilmiştir (Galey ve Paslawski 1993).

• Fenton

Fenton prosesi, organik kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması için uygun bir alternatiftir ve birçok endüstriyel sektörde uygulanmaktadır. Bununla birlikte, hidrojen peroksitin HO•'lerine ayrışması için bir katalizör olarak demir tuzlarının kullanımından kaynaklanan bazı dezavantajlara sahiptir. Çözünmüş demir tuzlarının yüksek konsantrasyonda kullanılması gerektiğinden pahalı bir yöntemdir (Cuerda-Correa ve ark. 2020, Kulik ve ark. 2008).

Hidrojen peroksit varlığında bir katalizör olarak demir tuzlarının eklenmesi, asidik pH'ta (pH=3-5) en güçlü oksitleyici ajanlardan biri olan OH•' lerinin üretilmesi için klasik yöntemlerden biridir. Fenton reaktifi, hem aromatik (fenoller, polifenoller, vb.) hem de alifatik bileşikler (alkoller, aldehitler, vb.) gibi çok çeşitli organik maddelere

karşı mükemmel bir oksitleme kapasitesine sahiptir. Ana oksitleyici türler olan hidrojen peroksit ve Fe⁺² tuzları arasındaki ilk reaksiyonda HO• üretilir (Denklem 2.9) (Walling 1975, Kulik ve ark. 2008). Böylece, genel sürecin aşağıdaki bireysel aşamalarda gerçekleştiği varsayılabilir:

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \to Fe^{+3} + HO \bullet + OH^-$$
 (2.9)

$$R + H_2 O_2 \to P1 \tag{2.10}$$

$$R + HO \bullet \rightarrow P2 \tag{2.11}$$

Denklemlerdeki R, organik bileşiği temsil eder ve P1 ve P2, oksidasyonun oluşturulmuş ara ürünleri ve nihai ürünleridir (Walling 1975, Cuerda-Correa ve ark. 2020). Öte yandan, denklem (2.12) ve (2.13), Fe^{+2} veya H_2O_2 tarafından HO• radikallerin ayrışmasını temsil eder (Buxton 1988):

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{HO} \bullet \rightarrow \mathrm{HO}_{2} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \tag{2.12}$$

$$Fe^{+2} + HO \bullet \to Fe^{+3} + OH^{-}$$
 (2.13)

Fenton prosesi için gerekli olan Fe⁺² doğada bol bulunmaktadır ve toksik değildir. Hidrojen peroksit ise; kullanımı kolay, ucuz ve çevreye zararsızdır. Fenton prosesinde, diğer tekniklerde olduğu gibi klorlanmış bileşikler oluşmamaktadır. Sistem homojen olduğu için madde transferinde sınırlama yoktur. Bu nedenle, bu teknoloji için gerekli reaktörlerin tasarımı oldukça basittir. Ayrıca fenton işlemi ile oksidasyon reaksiyonlarından sonra askıda katıların koagülasyonunu destekleyen kompleksler oluşmaktadır (Bautista ve ark. 2008, Kulik ve ark. 2008, Cuerda-Correa ve ark. 2020). Bu avantajlarının aksine, dekontaminasyondan önce atık sıvıları pH 2-4'te asitleştirmek ve/veya bertaraf edilmeden önce işlemden geçirilmiş çözeltileri nötralize etmek için önemli miktarda kimyasal madde ihtiyacı vardır. Çözeltideki Fe⁺² iyonlarının yavaş rejenerasyonu ve ayrıca katalizörün tekrar kullanılamaması, özellikle homojen süreçte reaksiyonun verimini sınırlandırmaktadır. pH 3 veya 3,5'in üzerine çıkarsa, demir hidroksit çökelmesi nedeniyle büyük miktarlarda çamur üretilir ve ek işlem gerektirmektedir (Tarr 2003, Muthuvel ve Swaminathan 2007, Devi ve ark. 2013). H_2O_2 ve PS gibi dezenfektanlar, içme suyu ve atık sularda tek başına kullanıldığında, meydana gelen serbest oksijen radikalleri nedeniyle mikroorganizmaların inaktivasyonunu sağlamaktadır. PS ile etkili bir bakteri inaktivasyonu için, uzun temas süreleri ve yüksek konsantrasyonlar gerektirdiğinden, suyun dezenfeksiyonunda, Fe⁺² gibi metal iyonlarıyla birlikte kullanılmaktadır (Garkusheva ve ark. 2017, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019a, Qi ve ark. 2018, Marjanovic ve ark. 2018).

• Ozon/UV

Aşağıdaki reaksiyonlardan görüleceği gibi (Denklem 2.14-2.16), O₃ fotolizi, H₂O₂ üretir ve bu nedenle O₃/UV, H₂O₂/O₃ ve H₂O₂/UV İOP'lerinde bulunan organik yıkım mekanizmalarının tümünü içerir (Kommineni ve ark. 2008, Peyton ve Glaze 1988):

$$O_3 + H_2O + hv \to H_2O_2$$
 (2.14)

$$H_2 O_2 + hv \to OH \bullet + OH \bullet$$
 (2.15)

$$20_3 + H_2 0_2 \rightarrow 20H \bullet + 30_2$$
 (2.16)

• H_2O_2/UV

Hidrojen peroksit, 200 ile 300 nm arasında değişen dalga boylarındaki UV radyasyonları ile fotolize edilebilir ve H_2O_2 molekülünün O–O bağının homolitik yayılımını sağlar. Ayrıca ikincil reaksiyonlarla H_2O_2 'nin ayrışmasına katkıda bulunabilecek HO•' nin oluşumuna yol açar (Denklem 2.17-2.22) (Hernandez ve ark. 2002, Zaviska ve ark. 2009, Buxton ve ark. 1988):

$$H_2O_2 + hv \to 2HO \bullet$$
 (2.17)

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{HO} \bullet \rightarrow \mathrm{HO}_{2} \bullet + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \tag{2.18}$$

$$H_2O_2 + HO_2 \bullet \to HO \bullet + H_2O + O_2$$
 (2.19)

$$2H0 \bullet \rightarrow H_2O_2 \tag{2.20}$$

 $2\mathrm{HO}_2 \bullet \to \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 + \mathrm{O}_2 \tag{2.21}$

$$H0 \bullet + H0_2 \bullet \to H_20 + 0_2 \tag{2.22}$$

UV/H₂O₂ prosesi, hedef bileşiğin başlangıç konsantrasyonu, kullanılan hidrojen peroksit miktarı, pH, bikarbonat varlığı ve reaksiyon süresinden etkilenir. Özellikle, oksidasyon prosesinin kinetik oran sabiti, kirleticinin başlangıçtaki konsantrasyonu ile ters orantılıdır. Genellikle asidik pH değerleri (2,5-3,5) tercih edilmesine rağmen, pH değerleri hedef bileşiklerin asit ayrışma sabitine bağlıdır (Stasinakis 2008).

Serbest radikallerin üretim hızını, UV lambaların özellikleri (emisyon spektrumu, güç vb.) ve ortamın fizikokimyasal özellikleri (pH, UV radyasyonlarının iletimi, bulanıklık) dahil olmak üzere farklı önemli parametrelere bağlıdır (Crissot 1996). Genel olarak reaksiyon hızı, alkali ortamda (pH>10) daha büyüktür. Bu durum, H₂O₂'nin iyonizasyonundan kaynaklanan HO₂• anyonunun UV radyasyonlarını güçlü bir şekilde absorbe edeceği ve serbest radikaller (HO₂• ve HO•) üretebileceği gerçeğine dayanmaktadır. İOP'nin bir dezavantajı, H₂O₂'nin molar absorbsiyon katsayısının UV bölgesinde nispeten zayıf olmasıdır. Sonuç olarak, organik kirleticilerin verimli bir oksidasyonu için oldukça güçlü bir H₂O₂ konsantrasyonunun kullanılması gerekmektedir (Oturan ve Aaron 2014).

İçme suyu ve atıksularda UV/H₂O₂ işleminin, mikroorganizmaların dezenfeksiyonu, eser organik kirletici maddelerin kontrolü ve arıtılmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır (Shu ve ark. 2016, Semitsoglou-Tsiapou ve ark. 2016).

Foto-Fenton

UV radyasyonunun Fenton reaksiyonlarını hızlandırdığı, böylece aromatik ve alifatik bileşikler de dahil olmak üzere organik kirleticilerin bozunma derecesini desteklediği ve asidik pH'ta daha fazla etkinlik sağladığı yaygın olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle Foto-Fenton prosesi UV radyasyonu, H₂O₂ ve Fe tuzları içermektedir. Bu proses yüksek derecede kirlenmiş atık suyu arıtmanın en umut verici yollarından biri olarak kabul edilmiştir (Sedlak ve Andren 1991, Pignatello 1992, Cuerda-Correa ve ark. 2020).

Foto-Fenton işleminin, Fenton veya Fenton benzeri reaktiflere göre ana avantajları şunlardır:

- Denklem 2.23'e göre üretilen H_2O_2 'in fotolizi, ilave bir HO• kaynağı sağlar (Goldstein ve ark. 2007).

$$H_2 O_2 \to 2HO \bullet \tag{2.23}$$

- Denklem 2.24'de ise UV radyasyonu varlığında Fe⁺³, Fe⁺² ve OH• oluşturmak için H_2O_2 ile veya organik bileşiklerle daha hızlı reaksiyona girer (Bossman ve ark.1998).

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow 2Fe^{+2} + OH^- + HO \bullet$$
 (2.24)

Foto-Fenton sistemi ekonomik, teknik olarak basit ve özellikle atık sulardan kirleticilerin ve antibiyotiklerin uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir. Fe⁺² tuzları, H₂O₂ ve asidik pH ayarı için gerekli olan sülfirik asit (H₂SO₄) kolayca temin edilebilen kimyasallardır. UV radyasyonunun kullanımı HO• oluşumunu hızlandırır, böylece geleneksel Fenton işlemine kıyasla H₂O₂ tüketimini azaltır (Cuerda-Correa ve ark. 2020).

Foto-Fenton prosesi, içme ve yeraltı sularında doğal olarak bulunan demirden faydalanabilir ve daha büyük hacimlerde daha hızlı bakteri inaktivasyonuna izin verir ve bakterilerin yeniden büyüme riskini sınırlar (Spuhler ve ark. 2010, Ameta ve ark. 2018). Rubio ve ark. (2013), H_2O_2/UV_{254} ve Foto-Fenton teknolojilerinin *E. coli*' nin üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Dezekfeksiyon yöntemi, kullanılan suya bağlı olarak bazı farklılıklar göstermiştir. Çalışmada, inorganik iyonların bulunmaması nedeniyle içme suyunda en yüksek *E. coli* dezenfeksiyon oranlarını bildirmişlerdir.

• Persülfat Temelli İOP'leri

Sülfat radikali temelli İOP'ler geleneksel Fenton reaksiyonuna kıyasla çok daha geniş bir pH aralığında uygulanabilen Fenton benzeri bir teknolojidir (Chen ve ark. 2021). Son yıllarda İOP'lerinden olan SO4^{•-} proseslerine ilgi gittikçe artmaktadır. SO4^{•-}, en yaygın olarak PMS ve PS aktivasyonu ile üretilir (Arellano ve ark. 2019). Bu tezde ele alınan *E. coli* ve *P. aeruginosa* üzerinde inaktivasyon etkileri araştırılan SO₄^{•-} ve aktifleştirme yöntemleri bir sonraki bölümde daha ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

2.5. Sülfat Radikali ve Aktifleştirme Yöntemleri

Son yıllarda, İOP' lerinden olan SO4^{•-} proseslerine ilgi gittikçe artmaktadır. Bu SO4^{•-}, en yaygın kullanılan PMS ve PS aktivasyonu ile üretilir (Arellano ve ark. 2019). Son on beş yılda, bazı araştırmacılar tarafından organik kirleticilerin ayrışması ve mikroorganizma inaktivasyonu için PMS yeni bir kimyasal oksidan olarak kullanılmaya başlanmıştır (Anipsitakis 2005, Anipsitakis ve Dionysiou, 2003, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019b). Bu inorganik oksidan, çoğunlukla organik kimyasalların sentezinde kullanılan PMS (KHSO5) anyonudur (Mirza-Aghayan ve ark. 2014). PMS anyonu, ilk olarak Heinrich Caro tarafından tarif edilen Caro'nun asidi veya peroksisülfürik asitten (H₂SO₅) türetilmektedir. Caro'nin asidi, nötr pH seviyelerinde suda hızla ayrışan çok reaktif ve güçlü bir asittir (Teixeira ve ark. 2013). Ayrıca, PMS dezenfeksiyon amacıyla yüzme havuzlarında klorsuz bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Anipsitakis ve ark. 2008, Jang ve ark. 2010, Solís ve ark. 2017). PMS, klor dezenfektanlarının yerini almak yerine, klor ile birlikte oksitleyici görevi görmektedir (Anipsitakis ve ark. 2008). Ayrıca 10.000 galon (yaklaşık 38 bin litre) havuz suyu başına yaklaşık 1-2 kilo PMS kullanılmaktadır. 25 ppm PMS ve 0,1 mg/L Co⁺² varlığında, reaksiyondan 1 saat sonra E. coli kolonilerinin % 99,99 oranında uzaklaştırıldığı gözlenmiştir (Anipsitakis ve ark. 2008).

PMS'ın potasyum tuzu (Oxone), H_2O_2 çözeltisinin oleum ve bir alkali potasyum bileşiği ile reaksiyonu yoluyla hazırlanır. Oxone, çok kararlı, toksik olmayan, ucuz ve suda kolayca çözünür olan (20°C, >250 g/L) beyaz bir kristalin katıdır (Hussain ve ark. 2013, Meunier ve ark. 1992, Ghanbari ve Moradi 2017). Şekil 2.10'da Oxone tuzunun moleküler yapısında görüldüğü gibi, oksijen kolayca reaktif olduğundan, Oxone (KHSO₅) genellikle beyaz bir üçlü tuz (2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄) olarak daha kararlı bir formda bulunur.



Şekil 2.10. Oxone tuzunun moleküler yapısı (Ghanbari ve Moradi 2017).

Su çözeltilerdeki PMS, 3 gün içinde aktif oksijenin sadece %5'inin düşeceği şekilde nispeten kararlıdır. Ayrıca PMS, pH<6 ve pH=12'de kararlıdır. HSO_5^- ve SO_5^{-2} konsantrasyonlarının eşit olduğu pH=9'da minimum PMS kararlılığı gözlenir (pKa₂=9,4). Oysa pH<1'de PMS, H₂O₂'ye hidrolize edilir (Saputra 2013, Ghanbari ve Moradi 2017). PMS iyonu, bir H atomunun bir SO₃ grubu ile değiştirildiği bir H₂O₂ türevidir (Yu ve ark. 2016). PMS'deki O-O bağının mesafesi 1.460 Å'dır (Flanagan ve ark.1984). PMS'nin bazı spesifik özellikleri Çizelge 2.7' de sunulmaktadır.

Peroksimonosülfat iyonu	Özellikleri
Molekül ağırlığı	113,0699 g/mol (Oxone olarak 614,74)
CAS numarası	10058-23-8
Suda çözünürlük	$(20^{\circ}C' de > 250 g/L (Oxone bazlı)$
Formül	KHSO ₅ -
O-O bağ ayrışma enerjisi (kJ/mol)	377
Diğer isimler	Karoat, Monopersülfat, Oxone, Curex

Çizelge 2.7. PMS' nin özellikleri (Ghanbari ve Moradi 2017)

Diğer bir SO4[•] kaynağı olan PS güçlü oksitleyici özelliklere sahip inorganik katı bir maddedir. En yaygın PS bileşikleri amonyum persülfat, potasyum persülfat ve sodyum persülfattır (Ahmadi ve Ghanbari 2016, Yang ve ark. 2010). Amonyum tuzu, yeryüzünde amonyum ve nitrat kontaminasyonuna neden olur. Her üç tuz da 100°C veya daha yüksek bir sıcaklıkta ayrışır (Siegrist ve ark. 2011). Sulu çözeltide, oda sıcaklığında ve nötr pH'da PS iyonu oldukça stabildir. PS iyonu yavaşça hidrolize olur ve asidik pH' ta PMS veya hidrojen peroksit oluşturur. Reaksiyon hızı, azalan pH ile artar (Siegrist ve ark. 2011). Çizelge 2.8'de, en yaygın PS tuzlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri özetlenmektedir.

Kimyasal ad	Potasyum peroksidisülfat	Sodyum peroksidisülfat
Fiziksel form	Kristalin (triklinik)	Kristalin (monoklinik)
Erime noktası	Yaklaşık 100°C'de ayrışır	Yaklaşık> 180°C'de ayrışır
Kaynama noktası	Uygulanamaz	Uygulanamaz
Formül	$K_2S_2O_8$	$Na_2S_2O_8$
Molekül ağırlığı g / mol	270,3	238,1
20°C'de kristal	2,48	2,59
yoğunluğu (g/cc)		
Renk	Beyaz	Beyaz
Koku	Yok	Yok
Kütle yoğunluğu (g/cc)	1,30	1,12
25°C'de suda çözünürlük	6	73
(g/100 g H ₂ O)		
50°C'de suda çözünürlük	17	86
(g/100 g H ₂ O)		

Çizelge 2.8. PS tuzlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Corporation, 2001)

PS, kullanılan diğer oksitleyicilerle karşılaştırıldığında (0,74 USD/kg) ucuzdur, ancak büyük ölçekli uygulamalar için hidrojen peroksitten daha pahalıdır. Bağ ayrılma enerjisi ve PS ([O₃SOOSO₃]⁻²)'nin bağ uzunluğu sırasıyla 140 kJ mol⁻¹ ve 1.497 Å olduğu bilinmektedir (Duan ve ark. 2015, Kolthoff ve ark. 1951, Behrman ve ark. 1999, Waclawek ve ark. 2017). Şekil 2.11'de PS tuzunun moleküler yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı

Kimyasal oksidan kullanımı, serbest radikallerin üretilmesi için geleneksel bir yöntemdir. Bu oksidanlar, kendi başlarına kullanıldıklarında kalıcı kirleticilerin ayrışması için etkili olamamaktadır. Katalizörün yokluğunda PS ve PMS sırasıyla 2,1 V ve 1,82 V oksidasyon potansiyeline sahiptir (House 1961). Bu oksidasyon potansiyellerine sahip SO4^{•-}' leri, yalnızca atık suda değil, yüzey ve yeraltı sularında da yüksek toksisiteye ve kalıcılığa sahip birçok kirletici maddeyi ayrıştırabilirler (GuerraRodriguez 2018, Reisner 2016, Wordofa ve ark. 2017). Bu nedenle, toksik ve dayanıklı kirleticilerin bozulması için serbest radikallerin üretilmesi gerekir. SO₄•-' nin üretilmesi için çeşitli aktivasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

SO₄•-' nin, esas olarak elektron transferi sırasında organiklerle reaksiyona girme tercihi nedeniyle HO•'den (30-40 μs veya 20 ns) daha uzun bir yarılanma ömrü vardır, buna karşın HO• seçici olmayan bir şekilde hareket eder (Lin ve Chen 2017, Zhou 2015). SO₄•-' i esaslı prosesler, esasen SO₄•-' nin önemli oksidasyon kabiliyeti ve ayrıca öncü oksidanların yavaş kullanımı nedeniyle, dirençli organiklerin parçalanması için çok verimli ve umut verici süreçler olarak bilinir. SO₄•- uygulandığında, reaksiyon mekanizması normalde elektron aktarımıdır (Hu ve ark. 2016, Navalon ve ark. 2010).

SO4^{•-} üretmek için, bir aktivatör varlığında PMS veya PS ayrıştırılmalıdır. PMS veya PS, kirleticilerin hızlı ve etkili bir şekilde parçalanması için güçlü bir elektron oksidan olan SO4^{•-'} ni oluşturmak üzere aktive edilebilir. SO4^{•-'} nin aktivasyonu, ısı (termal), UV radyasyonu (fotoliz), iyonlaştırıcı radyasyon (radyolojik) veya kimyasal elektron transferi (kataliz) ile elde edilebilir (Braun 1996). PS'ın katalitik, fotolitik ve termal aktivasyonu ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur (İke ve ark. 2018, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019a, Marjanovic 2018). Şekil 2.12' de SO4^{•-'} lerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri gösterilmiştir. SO4^{•-} üretim süreçleri enerji ve katalizör aktivasyonları olarak iki kategoriye ayrılabilir (Şekil 2.13).



Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri (Arellano ve ark. 2019)



Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri (Wang ve ark. 2018)

2.5.1. Enerji Aktivasyon Sistemleri

Enerjinin bir peroksi bağını değiştirebileceği hatta bu bağı koparabileceği gerçeği birçok çalışmada kanıtlanmıştır. Ancak, peroksi bağı genellikle çok güçlü olduğundan onu kırmak için yüksek miktarda enerji gereksinimi vardır. Bu nedenle, bu bağı kırmak için termal sistem, fotokimyasal sistem, sonokimyasal sistem ve diğer enerji aktivasyon sistemleri dahil olmak üzere yüksek enerjili yöntemler kullanılmaktadır (Wang ve ark. 2018). Şekil 2.14'de enerji aktivasyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması (Wang ve ark. 2018)

<u>Termal (Isı) aktivasyonu</u>

PS ve PMS' nin O-O bağının termal bozunmasını içeren katalizlenmemiş reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 33,5 kcal/mol olduğu düşünülmektedir. Sıcaklık, gerekli aktivasyon enerjisini sağlayacak kadar yükseltilmelidir. Bu durumda kimyasal bağların kopması sonucu $SO_4^{\bullet-}$ üretilmektedir (Zhang ve ark. 2015). Fotokimyasal ve termal aktivasyon benzer şekilde gerçekleşmektedir. UV ışığı veya ısı aktivasyonu ile PS iki $SO_4^{\bullet-}$ anyonuna dönüşebilmektedir (Dogliotti ve Hayon 1967):

$$HSO_{5}^{-} \xrightarrow[1S1]{UV} SO_{4}^{\bullet-} + OH \bullet$$
(2.25)

$$S_2 O_8^{-2} \xrightarrow{\overline{UV}} 2SO_4^{\bullet-}$$
(2.26)

Oda sıcaklığında PS oksidasyonu genellikle etkili değildir. PS, radikal oksidasyon mekanizmalarını başlatmak/arttırmak için yüksek sıcaklıklar (35-40°C) kullanılmaktadır. Isı ile aktive edilen PS, özellikle dirençli kirleticilerin ayrışması için gerekli olan daha yüksek reaksiyon hızına sahiptir (Waldemer ve ark. 2007, Huang ve ark. 2002). Yang ve ark. (2010), ısı aktivasyonunun PS için etkili olduğunu ancak PMS için etkili olmadığını bildirmiştir.

<u>Fotokimyasal aktivasyon</u>

Genellikle fotokimyasal aktivasyonda UV ışığı kullanılmaktadır. UV enerjisi, ısı ile aktive edilmiş PS ve PMS benzer şekilde O-O bağını koparmaktadır (Dogliotti ve Hayon 1967). UV aktivasyonunda, dalga boyu ve UV dozu önemli bir rol oynamaktadır. Diğer dalga boylarına kıyasla reaksiyon süresi kısa olduğu için en yaygın kullanılan dalga boyu 254 nm'dir (Xie ve ark. 2015, Gao ve ark. 2012, Shu ve ark. 2015, Lin ve Wu 2014). Fotokimyasal İOP'lerin SO₄•-' nin öncüsü olarak PS'nin kullanıldığı bilinmektedir. Çünkü PS, PMS' ye göre ışığa daha duyarlıdır. (Hori ve ark. 2005, Zhang ve ark. 2015).

Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda, inaktivasyonun bakteriler üzerinde etkili olduğu düşünüldüğünden su ve atıksuların dezenfeksiyonunda fotokimyasal aktivasyon

kullanımı büyük önem kazanmıştır (Rodríguez-Chueca ve ark. 2017, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019b, Wen ve ark. 2017).

Rodríguez-Chueca ve ark. (2017a) yaptıkları çalışmada, simüle edilmiş ve gerçek şaraphane atık sularında, UV-A radyasyonu (370 nm) aktivasyonu ile oluşturulan serbest SO4^{•-}' leri kullanılarak *E. coli, Bacillus mycoides, Staphylococcus aureus ve Candida albicans* mikroorganizmalarının inaktivasyonunu değerlendirmişlerdir. Simüle edilmiş şaraphane atıksuyunda 0,01 mmol/L PMS' nin UV-A radyasyonu ile aktivasyonu ile 90 dakika sonucunda, *E. coli*'nin tam inaktivasyonu (6,5 log) gerçekleşirken, *S. Aureus*'in 4 log ve *B. Mycoides*'in 3 log inaktivasyon gerçekleştiğini bildirmişlerdir. *C. albicans*'ın tam inaktivasyonu da daha yüksek dozlarda PMS (10 mmol/L) ile sağlamışlardır. Bu sonuçlar ile, PMS' nin UV aktivasyonu yoluyla üretilen SO4^{•-}' lerinin, bakteri hücrelerinin inaktivasyonunda etkin bir yöntem olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Qi ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada, UV-A ve PMS kombinasyonunun bakteri inaktivasyonu ve atık su dezenfeksiyonuna etkisini incelemeyi amaçlamışlardır. İncelemeleri sonucu, 0,1 ve 1 mg/L PMS'nin, *E. coli*'nin inaktivasyonu üzerinde hiçbir etkisi olmadığını belirtmişlerdir. *E. coli* inaktivasyon etkinliği 10 mg/L PMS ile zamanla artmış ve 60 dakikalık temas süresinden sonra 4,39 log *E. coli* inaktivasyonu elde etmişlerdir. Atık su dezenfeksiyonu için UV-A ve PMS kombinasyonunun, tek başına PMS' ye göre *E. coli* inaktivasyonunu arttırdığını göstermiştir. *E. coli* inaktivasyonu ile önemli ölçüde artış göstermiştir. 60 dakika içinde sırasıyla, UV-A/PMS (0,1 mg/L) ve UV-A/PMS (1 mg/L) ile 4,04 ve 5,90 log *E. coli* inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Bu durum, UV-A radyasyonu altında PMS aktivasyonu ile üretilen HO• ve SO4⁻ iten kaynaklanmaktadır.

<u>Sonokimyasal aktivasyon</u>

Sonokimyasal aktivasyon, daha güvenli, daha temiz ortam koşulları altında çalışabilmesi nedeniyle diğer enerji aktivatörlerine göre önemli avantajlara sahiptir. Sonikasyon reaktörü, değiştirilmeden daha uzun süre kullanılabilir ve akış tipi reaktörlerde büyük ölçekli işlemler mümkündür (Tyagi ve ark. 2014). SO4⁻• ve

OH•'leri, bir ultrasonik sistemde PMS veya PS'nin ayrışma işlemleriyle oluşturulabilir (Li ve ark. 2013, Adewuyi ve Owusu 2006, Zhang ve ark. 2015).

Wei ve ark. (2017), PS'nin sonokimyasal aktivasyonu sırasında, üretilen HO• miktarının, üretilen SO4⁻• miktarından büyük olduğunu bildirmiştir. SO4⁻• ile su molekülleri arasındaki kavitasyon kabarcığı gerçekleşen reaksiyona bağladır. Sonokimyasal aktivasyon, termal aktivasyonun katkısıyla veya katkısı olmaksızın karbamazepin, bisfenol A, trikloroetan ve dioksanın bozunması için PS'yi aktive etmek üzere başarıyla kullanılmıştır (İke ve ark. 2018). PS'nin sonokimyasal aktivasyonu, daha yüksek kirletici bozunması için Fe (II) ve UV radyasyonu gibi diğer aktive edici tekniklerle birleştirilebilmektedir (Chakma ve ark. 2017, İke ve ark. 2018).

<u>Radyoliz aktivasyonu</u>

Enerji verici radyasyonlarla PS'nin aktivasyonundan radikallerin üretimi, sülfat ve ilgili radikallerin kimyasını içeren temel çalışmalar için kullanılır (Crane ve Scott 2012, Neta ve ark. 1977). İbuprofenin PS'nin gama ışıması yoluyla aktivasyonu ile etkili bir şekilde bozunabileceği ve mineralize edilebileceği bildirilmiştir (Paul ve ark. 2014). İOP göz önüne alındığında, güvenlik ve maliyet, PS aktivasyonunun radyolojik olarak önemli dezavantajları olarak düşünülmektedir (İke ve ark. 2018).

2.5.2. Katalizör Aktivasyon Sistemleri

<u>Baz aktivasyonu</u>

Baz aktivasyonu yüksek pH'ta gerçekleşmektedir. PS, baz katalizli hidroliz yoluyla PMS ve sülfata ayrışır. PMS hızla bazik pH'ta hidroperoksit ve sülfata ayrışır. Bu nedenle, bazla aktive edilen PS sistemlerinde saptanabilir PMS bulunması beklenmemektedir (Furman ve ark. 2010):

$$S_2 O_8^{-2} + 2H_2 O + OH^- \rightarrow HO_2^- + 2SO_4^{-2} + 3H^+$$
 (2.27)

Hidroperoksit, SO4^{•-}' i ve sülfat oluşumuna neden olurken, hidroperoksit süperokside oksitlenir (Furman ve ark. 2010):

$$HO_{2}^{-} + S_{2}O_{8}^{-2} \to SO_{4}^{-} \bullet + SO_{4}^{-2} + H^{+} + O_{2}^{-} \bullet$$
(2.28)

Ek olarak, belirli koşullar altında PS indirgeyici türler, süper oksit üretebilir. Hidrojen radikalinin eklenmesiyle alkali aktivasyon koşulları altında PS, hem SO4^{•-}' lerini hem de süperoksiti üretir (Furman ve ark. 2010):

$$2S_2 O_8^{-2} + 2H_2 O \to 3SO_4^{-2} + SO_4^{-} \bullet + O_2^{-} \bullet + 4H^+$$
(2.29)

Yüksek alkali koşullarda, $SO_4^{\bullet-}$ hidroksiti okside ederek OH \bullet nin oluşumuna neden olur (Furman ve ark. 2010, Watts ve Teel 2006):

$$SO_4^- \bullet + OH^- \to SO_4^{-2} + HO \bullet$$
(2.30)

OH•'leri, pH>12' de baskın reaktif türlerdir, bu da yaygın organik bozulmaya neden olur ve süperoksit radikali, bazla aktifleştirilmiş PS' ın geniş reaktivitesinde rol oynayabilir (Liang ve Su 2009, Furman ve ark. 2010). pH'ın bir fonksiyonu olarak PS ayrışmasının basitleştirilmiş bir temsili Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi (Furman ve ark. 2010)

Ayrıca, asidik koşullar altında PS anyonu, hidrojen peroksit oluşturmak için hidrolize olabilir (Matzek ve Carter 2016):

$$S_2 O_8^{-2} + 2H_2 O \rightarrow H_2 O_2 + 2HSO_4^{-}$$
 (2.31)

Hidrojen peroksit 1,77 V oksidasyon potansiyeline sahiptir ve çeşitli aktivatörlerin varlığında 2,8 V oksidasyon potansiyeline sahip OH•' ni oluşturabilir. Ek olarak, SO4•-' leri suyla reaksiyona girdiğinde OH•' leri de üretilir. Daha güçlü asidik koşullar altında PS, 1,44 V oksidasyon potansiyeli ile PMS anyonları oluşturabilir:

$$S_2 O_8^{-2} + H_2 O \to HSO_5^{-} + HSO_4^{-}$$
 (2.32)

Yeraltı suyunda bir miktar alkali ortamın olmasının gerekli olabileceği düşünülmektedir (Tsitonaki ve ark. 2010). Çok miktarda alkali ortamının ise, yeraltı suyunun kimyasal dengesini bozabileceği öne sürülmüştür (Matzek ve Carter 2016).

Her ne kadar daha yüksek baz/PS oranları bir sistemdeki reaktif oksitleyici türleri arttırsa da, yerinde kullanım için reaksiyonun sonunda nötr koşullar elde etmek için 2:1 (baz/PS) molar oranı önerilir (Furman ve ark. 2011). Baz aktivasyonun sürdürülmesi, suyun ve toprağın doğal tamponlama kapasitesini veya PS reaksiyonlarından kaynaklanan sülfürik asiti nötralize etmek için ilave baz gerektirebilir. Yükseltilmiş baz seviyeleri, toprak dispersiyonunda ve metal konsantrasyonlarında değişikliklere neden olabilir (Tsitonaki ve ark. 2010, Furman ve ark. 2011, Qi ve ark. 2018).

Qi ve ark. (2018), *E. coli* O157: H7 ve *L. monocytogenes* inaktive edilmesinde baz ile aktive PS' in etkinliğini değerlendirmek için çalışma yapmışlardır. Her iki bakteri türünü sodyum hidroksitle aktive edilmiş PS ile 60 saniye veya 120 saniye boyunca işleme tabi tutmuşlardır. Uygun aktivasyon koşullarında her iki bakteri için 120 saniyede 7 log inaktivasyon elde edilebileceğini bildirmişlerdir. Baz inaktivasyon etkinliği yüksek sodyum hidroksit konsantrasyonu ile artmaktadır. Maksimum inaktivasyonu, *E. coli* O157: H7 (6,21 log) için 30 mmol/L sodyum hidroksit ile 40 mmol/L PS ve *L.monocytogenes* (8,64 log) için ise 350 mmol/L sodyum hidroksit ile 500 mmol/L PS ile elde etmişlerdir. Ayrıca, sodyum hidroksit ile aktive edilen PS ile, tek başına sodyum hidroksit veya PS'den önemli ölçüde daha yüksek mikrobiyal giderim olduğunu bildirmişlerdir. Süperoksit radikalinin, baz aktivasyonunda her iki patojeni de inaktive eden ana radikal olduğu gösterilmiştir.

<u>Metal aktivasyonu</u>

PMS veya PS farklı enerji aktivatörleri tarafından etkin bir şekilde aktif hale getirilebilse de, yüksek enerji ihtiyacından kaçınmak ve işlemin karmaşıklığını ve maliyetlerini azaltmak nedeniyle geçiş metali bazlı aktivasyon saha uygulaması için en uygun olanıdır. Değişken değerliğe sahip geçiş metal iyonları gibi katalizörler, PMS'yi aşağıdaki reaksiyonlar yoluyla (Denklem 2.33, 2.34) SO₄•-' leri ve hidroksil radikalleri oluşturacak şekilde aktive edebilir. Ayrıca denklem 2.35' te verildiği gibi PMS, oksitlenmiş metaller ile reaksiyona girerek sülfür pentoksit radikelinin (SO₅•) üretilmesine neden olabilir.

$$HSO_{5}^{-} + M^{n+} \to M^{(n+1)+} + SO_{4}^{-} \bullet + OH^{-}$$
 (2.33)

$$HSO_5^- + M^{n+} \to M^{(n+1)+} + SO_4^{-2} + HO \bullet$$
 (2.34)

 $HSO_5^- + M^{(n+1)+} \to SO_5^- \bullet + M^{n+} + H^+$ (2.35)

Metal bazlı katalizörler kullanılarak PS' nin aktivasyonu ile SO₄•-' lerinin oluşumunda yer alan reaksiyonlar denklem 2.36' da verilmiştir (Arellano 2019).

$$S_2 O_8^{-2} + M^n \to M^{n+1} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{-2}$$
 (2.36)

Co⁺² ve Fe⁺², PMS'nin aktivasyonu için en yaygın kullanılan katalizörlerdir (Matzek ve Carter 2016). Cu⁺² ve Ag⁺ ile PS aktivasyonu ise, zaman içinde yavaş ama sürekli serbest radikal oluşumu gösterir. PS'ın çözünmüş Fe⁺² iyonları ile aktivasyonu, diğer aktivasyon tekniklerine kıyasla daha düşük aktivasyon enerjisi (14,8 kcal/mol) gerektirir, bu da hızlı şekilde SO4^{•-}' leri oluşturmak için büyük bir avantajdır. Diğer genel aktivatörler arasında bakır, gümüş, manganez ve seryum iyonları bulunur (Nfodzo ve Choi 2011, Devi 2016).

Şekil 2.16, hem heterojen hem de homojen metal katalizörler tarafından PS ve PMS'nin aktivasyon mekanizmasını göstermektedir. Metal katalizörlerin, PS aktivasyonu ile iki SO₄^{•-} üretilirken, PMS aktivasyonu ile bir hidroksil ve bir SO₄^{•-} üretilmektedir (Guerra-Rodríguez 2018).



Şekil 2.16. Metal katalizörler tarafından PMS ve PS aktivasyon mekanizması (Wang, 2018)

Sularda bulunan zararlı mikroorganizmalar metal aktivasyonu ile oluşturulan $SO_4^{\bullet-}$ leriyle giderilebilmektedir. Anipsitakis ve ark. (2008) sülfat bazlı metal aktivasyon prosesinin *E. coli* bakterisi üzerine inaktivasyon etkisini incelediklerinde, Co/PMS sisteminin etkili bir dezenfeksiyon reaktifi olduğunu görmüşlerdir. Düşük PMS dozunda (25 ppm) ve düşük Co dozunda (0,1 ppm) arıtmanın 60. dakikasında %99,99 (4-log) *E. coli* inaktivasyonu sağlamıştır.

Wordofa (2014) yaptığı tez çalışmasında, potansiyel atık sudaki *E. coli* bakterisinin inaktivasyonunda Fe^{+2} ile aktive edilmiş PS' ın etkinliğini incelemiştir. Hem PS hem de Fe^{+2} konsantrasyonunun, dezenfeksiyon etkinliği üzerinde doğrudan etkisi olduğu sonucuna varmıştır. Yüksek PS ve Fe^{+2} konsantrasyonunda (3 mmol/L), maksimum bakteri inaktivasyonu (üç saatte 3,5 log) elde etmiştir. Hem PS hem de Fe^{+2} konsantrasyonu 2 ve 1 mmol/L' ye düştükçe, inaktivasyon hızının azaldığını gözlemlemiştir. Bunun nedenini, reaktan (PS ve Fe^{+2}) konsantrasyonu ne kadar yüksekse $SO_4^{\bullet-}$ oluşumunun da o kadar yüksek olmasına bağlamıştır.

Rodríguez -Chueca ve ark. (2017a) tarafından yapılan çalışmada, simüle edilmiş ve gerçek şaraphane atık sularında, UV-A radyasyonu (370 nm) ve metal (Fe⁺² veya Co⁺²) aktivasyonu ile oluşturulan serbest SO4^{•-}' leri kullanılarak *E. coli, Bacillus mycoides, Staphylococcus aureus ve Candida albicans* mikroorganizmalarının inaktivasyonunu değerlendirmişlerdir. Deneysel koşulları, simüle edilmiş atık suda mikroorganizmaların inaktivasyonu için PMS =0.1 mM ve Fe⁺² veya Co⁺²=0.1 mM olarak belirlemişlerdir. Gerçek şaraphane atıksuyunda aynı organizmaları inaktive etmek için beş kat reaktif konsantrasyonu gerektiğini bildirmişlerdir. Simüle edilmiş atık suda, PMS'nin bir geçiş metali (Fe⁺² veya Co⁺²) kullanılarak metal aktivasyonu, özellikle maruz kalma süresinin ilk dakikalarında inaktivasyon oranını hızlandırarak mikroorganizmaların 1 ila 3 log değerlerine ulaştığını bulmuşlardır.

Qi ve ark. (2018), *E. coli* O157: H7 ve *L. monocytogenes* inaktive edilmesinde aktive PS'ın etkinliğini değerlendirmek için çalışma yapmışlardır. Her bakterinin 60 saniye veya 120 saniye boyunca demir sülfat veya sodyum hidroksit ile aktive edilmiş PS ile işleme tabi tutmuşlardır. Uygun aktivasyon koşullarında her iki bakteri için 120 saniyede 7 log inaktivasyon elde edilebileceğini bildirmişlerdir. Maksimum bakteri inaktivasyonunu (*E. coli* O157: H7 için 7.77 log ve *L. monocytogenes* için 7.25 log), ilk PS konsantrasyonu 40 mmol olarak ayarlandığında 1:0.33 (PS/Fe) oranında elde etmişlerdir. Demir oranının daha fazla artması veya azalmasının, daha düşük bakteri inaktivasyonuna yol açtığı sonucuna varmışlardır.

Wordofa ve ark. (2017), Fe⁺² ile aktive edilmiş PS'ın patojenik bir *E. coli* suşu üzerindeki dezenfeksiyon etkisini incelemişkerdir. PS aktivasyonunun ve ardından SO4•⁻ maruziyetinin patojenik *E. coli* canlılığını kaybetmesine neden olduğu sonucuna varmışlardır. Bu dezenfeksiyon ile *E. coli* inaktivasyonunda kinetik bir indüksiyon fazı ve ardından hızlı bir birinci derece bozunma fazı meydana gelmiştir. PS ve Fe⁺² dozajları, indüksiyon fazının süresini ve dezenfeksiyon oranını önemli ölçüde etkilemektedir. SO4⁻• maruziyetinin, HO• maruziyetinden 5 kat daha hızlı *E. coli* inaktivasyonuna neden olduğunu göstermektedir. SO4⁻•'ün inaktivasyon hızının daha fazla olması, *E. coli* hücre zarlarının yüzeyindeki yüksek seçici reaktivitesiyle ilişkilendirilmiştir.

Rodríguez-Chueca ve ark. (2019b), UV-C ve Fe⁺² kullanarak PMS ve PS'nin fotokatalitik aktivasyonu ile mikroorganizmaların inaktivasyonunu değerlendirmişlerdir. Çalıştıkları deneysel şartlarda (UV-C dozu 5,7-57 J/L; PMS, PS ve Fe⁺² dozları 0,01 mmol/L, temas süresi 28 sn), UV-C/PMS/Fe aktivasyonuda 5,5 log, UV-C/PS/Fe aktivasyon proseslerinde ise 4,5 log *E. coli* inaktivasyonu gözlemlemişlerdir.

40

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda metaryal olarak saf su kullanılmıştır. Gerekli olan tüm çözeltilerin hazırlanmasında laboratuvar standardındaki kimyasallar kullanılmıştır. *P. aeruginosa* (ATCC 15442) ve *E. coli* (ATCC 25922) bakterileri, ATCC tarafından belirtilen şekilde liyofilize suşlardan hazırlanmıştır.

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılacak SO4[•] üretmek amacıyla potasyum peroksidisülfat (Fluka, kütlece \geq %99) ve sodyum peroksidisülfat (Merck, \geq %99) çözeltileri kullanılmıştır. Potasyum peroksimonosülfat (Oxone, Sigma Aldrich) kimyasalı kullanılarak monosülfat çözeltisi hazırlanmıştır. Metal aktivasyonu deneylerinde, geçiş elementi olarak kullanılacak demir iyonu, demir (II) sülfat hepta hidrattan (Merck, %99) hazırlanmıştır. Bakteriler için kültür ortamı olarak Plate Count Agar (PCA, Merck,1 05463 0500) kullanılmıştır (Rincon ve Pulgarin 2000).

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneysel çalışmalarda;

- Su Banyosu (NUVE NB 20)
- Kaynatmalı saf su cihazı (GFL 2001/4)
- Orbital İnkübatör (GALLENKAMP INR200)
- Manyetik Karıştırıcı (CHILTERN HS31)
- Soğutmalı Santrifüj (BECKMAN COULTER Allegra 25R)
- Otoklav (SYSTEC VE-75)
- Etüv (ELEKTROMAG M6 PHILIP HARRIS LTD.)
- İnkübatör (PHILIP HARRIS LTD.)
- pH Metre (ADWA AD12)

- Hassas Terazi (GEC AVERY)
- Koloni Sayacı (STUART SCIENTIFIC)
- Spektrofotometre (HACH LANGE DR5000) kullanılmıştır.

3.2. Deney Düzeneği

Deneyler 2L hacimli silindirik cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1' de gösterilen UV reaktörü, indikatör bakterilerin fotokimyasal inaktivasyonu için kullanılmıştır. Kullanılan silindirik reaktörün dış çapı 14,7 cm, iç çapı 13,5 cm ve boyu 45 cm' dir. Bu reaktördeki kuvars kılıfın içerisine UV radyasyonu sağlayacak Light Tech marka bir UV-C lambası (Şekil 3.2) yerleştirilmiştir. Kullanılan UV-C lambasının ışık yoğunluğu 3,37 mW/cm² olarak ölçülmüştür. Manyetik karıştırıcı kullanılarak çözeltinin karışımı sağlanmıştır.



Şekil 3.1. UV Reaktörü



Şekil 3.2. UV-C Lambası

3.3. Deneysel Çalışma

3.3.1. UV-C Radyasyonu ile İnaktivasyon

Deneysel çalışmalara başlamadan önce, UV-C lambası, en az 15 dakika boş olarak çalıştırılarak sabit ışık çıkışı ve cam silindirin sterilizasyonu sağlanmıştır. Reaktöre 2 L saf su doldurulmuş ve suyun içerisine konsantrasyonu yaklaşık 10⁸ CFU/mL olacak şekilde bakteri eklenmiştir. UV ışığı çalıştırılmadan önce başlangıç bakteri miktarını belirlemek üzere örnek alınmıştır. Ardından kimyasal ilavesi olmadan sadece UV ışığı çalıştırılarak, UV ışığının bakteri inaktivasyonuna etkisini incelemek üzere 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60, 90 ve 120. saniyelerde su örnekleri alınmıştır. Alınan su örneklerinin mikrobiyolojik analizi yapılmış ve pH değerleri ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar, iki tekrarlı gerçekleştirilmiştir.

Sadece tuz etkisinin bakteri inaktivasyonuna etkisini (şahit deneyleri) incelemek için reaktöre 2 L saf su doldurulmuştur ve suyun içerisine gerekli miktarda bakteri eklenmiştir. Daha sonra suyun içerisine 0,1, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L konsantrasyonlarında K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone ilave edilmiştir ve homojenliğin sağlanması için karıştırılmıştır. Zamana bağlı bakteri inaktivasyonunu belirlemek üzere 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60, 90 ve 120 saniyelerinde reaktörden su örnekleri alınmıştır. Alınan su örneklerinin mikrobiyolojik analizi yapılmış ve pH değerleri ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar, iki tekrarlı gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. UV-C/Sülfat Tuzları ile İnaktivasyon

2 L'lik cam reaktörde başlangıç bakteri konsantrasyonu 10⁸ CFU/mL olacak şekilde bakteri ilave edildikten sonra, farklı tuzların bakteri inaktivasyonu etkisini belirlemek için belirli dozlarda sülfat tuzları ilave edilmiştir. UV/K₂S₂O₈ ve UV/Na₂S₂O₈ prosesleri ile PS iyonlarının bakteri inaktivasyonuna etkisini belirlemek için belirli konsantrasyonda (0,1, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L) K₂S₂O₈ ve Na₂S₂O₈ tuzundan ve UV/Oxone prosesi ile monosülfat iyonlarının bakteri inaktivasyonuna etkisini belirlemek için ise belirli konsantrasyonda (0,1, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L) Oxone tuzundan ilave edilmiştir. Ardından UV ışığı çalıştırılmıştır. Zamana bağlı bakteri inaktivasyonunu belirlemek üzere 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60, 90 ve 120. saniyelerinde reaktörden su örnekleri alınmıştır. Alınan su örneklerinin mikrobiyolojik analizi değerleri ölçülmüştür. Deneysel yapılmış ve pН çalışmalar, iki tekrarlı gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Sülfat Tuzları/Fe⁺² ile İnaktivasyon

Fenton prosesi olan K₂S₂O₈/Fe⁺² prosesinin bakteri inaktivasyonuna etkisini belirlemek için 3 mmol/L konsantrasyonlarında K₂S₂O₈ tuzu ve 1:0,05, 1:0,33 ve 1:1 (Qi ve ark. 2018) oranı olacak şekilde Fe⁺² kullanılmıştır. K₂S₂O₈'ın Fe⁺² ile aktifleştirmesi durumunda K₂S₂O₈/Fe⁺² oranları Çizelge 3.1' de belirtilmiştir. Reaktöre 2 L saf su doldurulmuştur ve suyun içerisine bakteri eklenmiştir. Üzerine K₂S₂O₈ tuzu ve Fe⁺² ilave edilmiştir. Zamana bağlı bakteri inaktivasyonunu belirlemek üzere 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60 ve 90. saniyelerinde reaktörden su örnekleri alınmıştır. Alınan su örneklerinin mikrobiyolojik analizi yapılmış ve pH değerleri ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar, iki tekrarlı gerçekleştirilmiştir.

K ₂ S ₂ O ₈ /Fe ⁺²	K2S2O8	Fe ⁺² (mmol/L)	
	(mmol/L)		
1/0,05	3	0,15	
1/0,33	3	1	
1/1	3	3	

Çizelge 3.1. $K_2S_2O_8$ 'ın Fe⁺² ile aktifleştirmesi durumunda $K_2S_2O_8$ /Fe⁺² oranları

3.3.4. UV-C/ K₂S₂O₈/Fe⁺² İnaktivasyonu

2 L'lik reaktöre saf su ve gerekli miktarda bakteri ilave edilmiştir. Ardından reaktöre $K_2S_2O_8$ tuzu ve Fe⁺² eklenmiş ve UV-C lambası çalıştırılmıştır. Homojenliğin sağlanması için reaksiyon süresince karışım sağlanmıştır. 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60 ve 90. saniyelerinde reaktörden su örnekleri alınmıştır. Alınan su örneklerinin mikrobiyolojik analizi yapılmış ve pH değerleri ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar, iki tekrarlı gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.2' de UV ve $K_2S_2O_8$ 'ın Fe⁺² ile aktifleştirmesi durumunda $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ oranları verilmiştir.

Çizelge 3.2. $K_2S_2O_8$ 'ın Fe⁺² ve UV-C ile aktifleştirmesi durumunda $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ oranları

	$K_2S_2O_8/Fe^{+2}$	$K_2S_2O_8$	Fe ⁺² (mmol/L)
		(mmol/L)	
	1/0,05	3	0,15
UV-C	1/0,33	3	1
	1/1	3	3

Yapılan tüm aktivasyon işlemleri (UV-C radyasyonu, sülfat tuzu ve Fe⁺² ile aktivasyon prosesleri) ile dezenfeksiyon deneylerinin şematik gösterimi Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.3. Sülfat tuzu, UV-C ve Fe⁺² kaynaklı aktivasyon prosesleri ile dezenfeksiyon deneyi

3.4. Yöntem

3.4.1. Bakteri kültürlerinin hazırlanması ve sayımı

Çalışmalarda kullanılan *E. coli* (ATCC 25922) ve *P. aeruginosa* (ATCC 15442) liyofilize suşları ATCC tarafından belirtilen şekilde sulandırılarak kullanılmıştır.

<u>Escherichia coli</u>

E. coli (ATCC 25922) kültürünün stok çözeltisinin hazırlanması için 200 ml' lik steril (15 dk, 121°C ve 1,5 atm'de) Tryptic Soy Broth'a (TSB, Merck 1 05459 0500) bakteriler aşılanarak süspansiyon elde edilmiş ve orbital inkübatörde 18 saat 37 °C' de inkübe edilmiştir. İnkübe edilmiş bakteri süspansiyondan belirlenen miktarda alınıp 200 ml' lik steril TSB' a aşılanarak yeni süspansiyon elde edilmiştir. Büyüme fazı eğrisini belirlemek üzere, aşılanan bu süspansiyon orbital inkübatörde inkübe edilmiştür. Şekil 3.4' de verilen büyüme fazı eğrisinde *E. coli* kültürünün 3 saat içinde durgun faza ulaştığı belirlenmiştir. *E. coli* kültürü, belirlenen durgun faz süresince orbital inkübatörde inkübe edilmiştir.



Şekil 3.4. E. coli büyüme fazı eğrisi

Bakteri süspansiyonu daha sonra 50 ml' lik steril santrifüj tüplerine aktarılmıştır. Tüpler 8000 rpm 26°C' de 10 dakika santrifüjlenmiştir ve tüplerde oluşan çökelek dağılmayacak şekilde üzerindeki sıvı dökülmüştür. Bakteri çökeleği iki kez de 50 mL fosfat tampon çözeltisi (PBS; 1 L saf suda pH 7, 1,25 mL fosfat tamponu ve 5 mL MgCl₂) ile yıkanmıştır. Santrifüj tüplerinde oluşan süspansiyonlar ve çökelek Şekil 3.5' de verilmiştir. *E. coli*' nin stok süspansiyonu, nihai çökelek 50 mL PBS içerisinde yeniden süspanse edilmesi suretiyle hazırlanmıştır ve 4°C' de saklanmıştır. *E. coli*' nin stok süspansiyonu 10^8 - 10^9 CFU/mL civarında elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Santrüfüj tüplerindeki süspansiyonlar ve çökelek

E. coli bakteri ekimleri PCA kullanılarak dökme plaka yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Rincon ve Pulgarin 2004). Ekim yapılan petriler 37°C' de 48 saat inkübe edilmiştir.

Şekil 3.6'de *E. coli*' nin inkübasyon sonunda petrilerde oluşan krem renkli kolonileri görülmektedir.



Şekil 3.6. E. coli kolonileri

Pseudomonas aeruginosa

P. aeruginosa (ATCC 15442) kültürünün hazırlanması için *E. coli* kültürünün hazırlandığı adımlar uygulanmıştır. *P. aeruginosa* kültürüne ait büyüme eğrisi Şekil 3.7' da verilmiştir. *P. aeruginosa* için durgun fazın başlangıcı olarak 840 dk belirlenmiştir. *P. aeruginosa*' nın stok süspansiyonu 10⁸-10⁹ CFU/mL civarında elde edilmiştir. Şekil 3.8'de inkübasyon sonunda petrilerde oluşan krem renkli *P. aeruginosa* kolonileri gösterilmiştir.



Şekil 3.7. P. aeruginosa büyüme fazı eğrisi



Şekil 3.8. P. aeruginosa kolonileri

3.4.2. İnaktivasyon Katsayılarının Hesaplanması

Dezenfeksiyon işlemlerinde mikrobiyal inaktivasyonun zamana karşı değerlendirilmesi kinetik modeller yardımı ile yapılmaktadır. Yapılan literatür çalışmaları, mikrobiyal inaktivasyonun doğrusal, içbükey ve dışbükey olarak tanımlanabileceğini göstermiştir (Rodriguez-Chueca ve ark. 2017a). Bu nedenle, yapılan deneysel çalışmalardaki inaktivasyon katsayıları, Microsoft Excel eklentisi olan GInaFiT (Geeraerd and Van Impe Inactivation Model Fitting Tool) modelleme aracı ile hesaplanmıştır. GInaFiT, dezenfeksiyon yöntemleri ile zarar görmüş bakteri hücrelerinin (log CFU/ml) zamanla değişimini dokuz farklı mikrobiyal inaktivasyon modeli ile test etmektedir. İnaktivasyon eğrisinin şeklini değerlendirmek için Şekil 3.9' deki diyagram kullanılarak anahtar tanımlayıcı özellikler ile bakteriyel inaktivasyon eğrilerinin şekli belirlenmektedir. İnaktivasyon eğrisi numaralandırılan on olası şekilden biri olarak kategorize edilmektedir. Bu nedenle, GInaFiT programının bakteri hücreleri için bilinen tüm eğri şekillerini kapsadığı düşünülmektedir (Geeraerd ve ark. 2005). Değerlendirilen dokuz model tipi şunlardır: Log-lineer, Log-lineer + omuz, Log-lineer + kuyruk, Log-lineer + omuz + kuyruk, Weibull, Weibull + kuyruk, Double Weibull, Bifazik Model ve Bifazik + omuz. İnaktivasyon eğrisine göre model tipinin belirlenmesi Çizelge 3.3' te ve model tiplerine ait parametreler ve denklemleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Eğrinin şekli ve ilişkili model tipi farklı bakteri kültürleri için değişebilir. Ayrıca bakteri hücreleri stres yoğunluğundan (konkav, konveks veya sigmoidal), fizyolojik durumu, büyüme fazından (üstel veya sabit faz) ve stres öncesi koşullardan etkilenmektedir. İnaktivasyon eğrisindeki omuz etkisi strese karşı ilk direnci göstermektedir (Albert ve Mafart 2005). İnaktivasyon eğrisindeki kuyruk etkisi, örneğin karışık popülasyonlar, topaklanma, süspansiyon ortamının koruyucu etkisi nedeniyle değişen direnç seviyelerini göstermektedir (Geeraerd ve ark. 2005). Ayrıca GInaFiT programındaki inaktivasyon katsayısı gibi model parametreleri, bakteri hücrelerinin strese olan direnci, kalıntı hücre konsantrasyonu ve arıtma verimliliği gibi çeşitli konularda bilgi vermektedir.





Şekil	Ginafit'te Uygulanabilir	Model Yapısından
	Modeller	Çıkarımlar/Varsayımlar
Şekil 1 Doğrusal	Log-lineer	 Geleneksel birinci dereceden inaktivasyon kinetiği denklemi (Bigelow ve Esty 1920) Tüm bakteriyel hücrelerin eşit duyarlılığa sahip olduğunu ve inaktivasyonun rastgele ölümcül tedavi alma şansına bağlı olduğunu varsayar (Bigelow ve Esty 1920).
	Weibull + kuyruk Bifazik model	Not: Bu modeller, temel yanıta bağlı olarak klasik Log-lineer regresyonu çoğaltan sağkalım eğrileri üretebilir, ancak verilerin modellenmesi için en uygun seçenek olmayabilir (Geeraerd ve ark. 2000).
Şekil 2 Bifazik	Log-lineer + kuyruk	- Eklenen kuyruk parametresi ile geleneksel birinci dereceden inaktivasyon kinetiği denklemi (Geeraerd ve ark., 2000)
	Bifazik model	- Başlangıçta büyük bir alt popülasyon olduğunu, yani strese daha duyarlı olduğunu (ilk düşüş) ve strese karşı daha dirençli bir küçük alt popülasyon olduğunu varsaymaktadır (kuyruk) (Cerf 1977)
Şekil 3 Sigmoidal	Log-lineer + omuz + kuyruk	- Kuyruk ve omuz için eklenen parametrelerle geleneksel birinci dereceden inaktivasyon kinetiği denklemi (Geeraerd ve ark. 2000; Greenacre ve ark., 2003; Marquenie ve ark. 2003, Mossel ve ark. 1995)
Şekil 4 Lineer,omuz	Log-lineer + omuz	- Eklenen omuz parametresi ile geleneksel birinci dereceden inaktivasyon kinetiği denklemi (Geeraerd ve ark. 2000, Mossel ve ark. 1995)
Şekil 5 Bifazik, kuyruk	Bifazik model	- Başlangıçta büyük bir alt popülasyon, strese daha duyarlı (başlangıç dik ve sabit düşüş) ve strese daha dirençli bir küçük alt popülasyon (daha yumuşak sabit düşüş) varsayar (Cerf 1977).

Çizelge 3.3. İnaktivasyon eğrisine göre model tipinin belirlenmesi

Şekil	Ginafit'te Uygulanabilir Modeller	Model Yapısından Çıkarımlar/Varsayımlar
Şekil 6		
Konkav	Weibull	- Şekil parametresi (p <1) içbükey şekli açıklamaktadır.
		- Otonom olmayan model, yani D zamana göre değişmektedir (Mafart ve ark. 2002, Peleg ve Cole 1998, Van oekel 2002)
Şekil 7		
Sigmoidal, kuyruk	Bifazik + omuz	- En karmaşık şekil
		- Bifazik modeli ve Geeraerd ve ark.
		(2000) omuz parametresi
		(Geeraerd ve ark. 2005)
Şekil 8		
Konveks	Weibull	- Şekil parametresi (p <1) dışbükey şekli açıklamaktadır.
		- Otonom olmayan model: D zamana göre
		değişir (Mafart ve ark. 2002, Peleg ve Cole
		1998, Van Boekel 2002).
Şekil 9		
Konveks ya da konkav,	Weibull + kuyruk	- Şekil parametresi dışbükey/içbükey şekli açıklamaktadır
		- Otonom olmayan model, yani D zamana
		göre değişir (Albert ve Mafart 2005)
Şekil 10		
Çift konveks	Çift Weibull	- Başlangıçta büyük bir alt popülasyon olduğunu, yani strese daha duyarlı (birinci dalga) ve strese karşı daha dirençli küçük alt popülasyonu (ikinci dalga) varsayar (Coroller ve ark. 2006).

Çizelge 3.3. İnaktivasyon eğrisine göre model tipinin belirlenmesi (devam)

Model name	Model	Model	Referans
		Parameters	
Log lineer	$N = N_0 * exp(-k*t)$	k	Bigelow ve
			Esty 1920
Log lineer + omuz	$N = N_0 \exp(-k^*t) (\exp(k^*Sl)) / (1 + (\exp(k^*Sl) - 1)) \exp(-k^*sl) - 1) \exp(-k^*sl) - 1 + \exp(k^*sl) - 1$	k, Sl,	Geeraerd ve ark.
	k*t)))		2000
Log lineer + kuyruk	$N = (N_0 - N_{res})^* exp(-k^*t) + N_{res}$	k, N_res	Geeraerd ve ark.
			2000
Log lineekuyrukr + omuz	$N = (N_0 - N_{res}) * exp(-k*t) * ((exp(k*Sl)))/$	k, N_res, Sl	Geeraerd ve ark.
+ kuyruk	$(1+(\exp(k*S1) - 1)*\exp(-k*t)) + N_{res}$		2000
Weibull	$N/N_{o} = 10^{(-((t/a)^{n}))}$	a, n	Mafart
			ve ark. 2002
Weibull kuyruk	$N = (N_0 - N_{res}) * 10^{(-t/a)n} + N_{res}$	a, n, Nres	Albert ve Mafart
			2005
Double Weibull	$N(t) = (N_0/(1+10^{\alpha}))^*((10^{((-t/a1)^n)+\alpha} + (10^{((-t/a2)^n2))})$	$a_1, a_2, n_1, n_2, \alpha$	Coroller ve ark. 2006
Bifazik model	$N = N_0 (f^* exp(-k_1^* t) + (1 - f)^* exp(-k_2^* t))$	f, k_1, k_2	Cerf 1977
Bifazik omuz	$\log_{10}(N) = \log_{10}(N_0) + \log_{10}(f^*exp(-k_1^*t)^*(exp(k_1^*Sl)))/(1 + 1)$	f, k_1, k_2, Sl	Geeraerd
	$(\exp(k_1*Sl) - 1)*\exp(-k_1*t)) (1 - f)*\exp(-k_2*t)*$		ve ark. 2006
	$(\exp(k_2*Sl))/(1 + (\exp(k_1*Sl) - 1)*\exp(-k_1*t))^{(k_2/k_1)})$		
1			

Çizelge 3.4. Model tiplerinin parametreleri ile denklemleri

k: spesifik inaktivasyon katsayısı; N: t zamanında mikrobiyal popülasyon; N₀: sıfır zamanında mikrobiyal popülasyon; Nres: kalıntı nüfus yoğunluğu; Sl: omuz uzunluğu; a: scale parametresi; n: şekil parametresi; k₁ ve k₂: iki alt popülasyonun spesifik inaktivasyon oranları; f: daha az dirençli bir alt popülasyonda başlangıç popülasyonunun fraksiyonu.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, içme suyu arıtımında kullanılacak ileri dezenfeksiyon süreçlerine bir alternatif oluşturarak katkı sağlamak için UV-C, Fenton ve Foto-fenton prosesleri ile elde edilen $SO_4^{\bullet-}$ nin, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerindeki inaktivasyon etkileri araştırılmıştır. UV-C ve Fe⁺² ile aktifleştirmek üzere farklı sülfat tuzları (K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone) kullanılarak, bu tuzların bakteri giderimine etkileri değerlendirilmiştir.

Tüm deneylerde, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin başlangıç konsantrasyonları yaklaşık 10^8 CFU/ml olarak kullanılmıştır. UV-C ile SO₄^{•-} oluşturmak için deneylerde beş farklı dozda (0,1, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L) K₂S₂O₈ tuzu ve dört farklı dozda (0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L) Na₂S₂O₈ ve Oxone tuzları kullanılmıştır. Sülfat tuzlarının dozundaki artış bakteri inaktivasyonunu arttırmıştır. Fenton ve Foto-fenton proseslerinde SO₄^{•-} oluşturmak için ise üç farklı dozda (0,15, 1 ve 3 mmol/L) Fe⁺² kullanılmıştır. 1 mmol/L Fe⁺² dozunda optimum inaktivasyon verimi olduğu görülmüştür.

4.1. UV-C ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi

Farklı sülfat tuzlarının (K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone) UV-C ile aktifleştirilmesi sonucu oluşan SO₄^{•-}'lerinin, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyonuna etkisi incelenmiştir.

<u>a. E. coli</u>

UV-C ve üç farklı sülfat tuzu (K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone) kullanılarak oluşturulan SO₄•-' lerinin *E. coli* inaktivasyonuna etkisinin araştırıldığı deneylerde beş farklı dozda K₂S₂O₈ tuzu (0,1, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L) kullanılmıştır. Deneylerde bakteri konsantrasyonu yaklaşık 10⁸ CFU/mL olarak belirlenmiştir. 120 sn'lik deney süresi boyunca 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60, 90 ve 120. sn'lerde UV reaktöründen su örnekleri alınarak giderim verimleri tespit edilmiştir. Deneylerde kullanılan PS kaynağı K₂S₂O₈ tuzunun inaktivasyonda bir etkisi olup olmadığını ortaya koymak için 0,1, 0,5, 1, 2 ve 3

mmol/L dozunda $K_2S_2O_8$ ile deneyler yapılmış ve deney süresince bakteri giderimine herhangi bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Sadece UV-C radyasyonu uygulanan suda, *E. coli* gideriminin 120 sn temas süresi sonunda 5,22 log olduğu görülmüştür (Şekil 4.1). 300 nm'den daha kısa dalga boylarında DNA absorpsiyonu, daha uzun dalga boylarındakine nazaran çok daha güçlüdür ve bu da DNA'nın bozulmasına sebep olmaktadır (Sutherland ve Griffin 1981). Nyangaresi ve ark. (2019) 265, 275. 310 ve 365 nm dalga boyundaki UV radyasyonlarında *E. coli* üzerindeki etkisini incelediklerinde dalga boyu düştükçe inaktivasyonun arttığını ve en yüksek giderimin 265 nm dalga boyunda (45 sn'de 4,5 log) olduğunu ortaya koymuşlardır.

UV-C ile birlikte aktifleştirilen $K_2S_2O_8$ 'nin düşük dozunda (0,1 mmol/L), deney sonunda *E. coli* bakteri giderim veriminde yalnızca 0,2 log'luk bir fark oluşmuştur. $K_2S_2O_8$ tuzunun konsantrasyonu 0,5 mmol/L'ye arttırıldığında, deney sonunda (120. sn) *E. coli* bakterisi 6,26 log giderimi meydana gelirken, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu 1 mmol/L olduğunda bu giderim 7,16 log'lara kadar çıkmıştır. Şekil 4.1'de $K_2S_2O_8$ konsantrasyonunun daha da arttırılması ile log giderim değerlerinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Hatta $K_2S_2O_8$ konsantrasyonunun 3 mmol/L'ye çıkarılması ile, 1 mmol/L $K_2S_2O_8$ ilave edildiğinde 120. sn'de elde edilen yaklaşık 7 log'luk giderim veriminin 60. sn' de elde edildiğini, yani aynı inaktivasyon verimi için sürenin yarıya indiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. UV-C ve UV-C/K₂S₂O₈ proseslerinin pH değişimi ve *E. coli* inaktivasyonuna etkisi

UV-C ile bir diğer PS kaynağı olan Na₂S₂O₈'in birlikte kullanıldığı proseslerde Na₂S₂O₈ konsantrasyonlarının *E. coli* inaktivasyonuna etkisi belirlenmiştir (Şekil 4.2). PS kaynağı Na₂S₂O₈ tuzunun bakteri inaktivasyonunda tek başına etkisini ortaya koymak için 0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L konsantrasyonlarında deneyler yapılmış ve bakteri inaktivasyonunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuç literatür ile paralellik göstermektedir. Marjanovic ve ark. (2018) PS anyonlarının etkilerini değerlendirmek için yaptıkları çalışmada tek başına (aktivasyon araçları olmadan) farklı Na₂S₂O₈ konsantrasyonlarında *E. coli* sayılarının sabit (5 saat temas süresinde) kaldığını görmüşlerdir.

Na₂S₂O₈ tuzunun UV-C ile aktivasyonu sonucunda *E. coli* inaktivasyonu UV-C/K₂S₂O₈ inaktivasyonuna benzerlik göstermiştir. UV-C ile 0,1 ve 0,5 mmol/L Na₂S₂O₈ kullanıldığında 120. sn' de sırasıyla 5,15 log ve 6,25 log *E. coli* giderimi gerçekleşirken, 2 ve 3 mmol/L Na₂S₂O₈ kullanıldığında 90. sn'de sırası ile 7,48 log ve 8 log inaktivasyon gerçekleşmiştir. Deneylerde 0,1 mmol/L Na₂S₂O₈ konsantrasyonunu arttırdığımızda SO₄•- oluşumu arttığı için yüksek verimlilikte bakteri inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Bu dezenfeksiyon işlemleri bir yan ürün olarak sülfat üretse de, EPA' ya göre içme suyunda 250 mg/L''nin altında bulunması sağlık sorunu oluşturmamaktadır (EPA 2003). Sülfat oluşumu, PS gibi kimyasalların optimum dozajı


kontrol edilerek, PS' den $SO_4^{\bullet-}$ oluşum veriminin arttırılmasıyla en aza indirilebilir (Wordofa ve ark. 2017).

Şekil 4.2. UV-C ve UV-C/Na₂S₂O₈ proseslerinin pH değişimi ve *E. coli* inaktivasyonuna etkisi

PMS kaynağı olan Oxone'un UV-C ile aktivasyonu prosesleri ile *E. coli* inaktivasyonu deneylerinde 0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L Oxone kullanılarak oluşturulan SO₄•-'nin, *E. coli* üzerine inaktivasyonu değerlendirilmiştir (Şekil 4.3). Oxone'un tek başına inaktivasyon etkisini ortaya koymak için yapılan deneylerde, en yüksek (3 mmol/L) konsantrasyondaki Oxone'un bile tek başına inaktivasyon etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Qi ve ark. (2020), aktivasyon araçları olmadan PMS' nin düşük dozlarından ziyade yüksek dozlarının bakteri giderimine neden olduğunu ve PMS' nin *E. coli* üzerindeki inaktivasyon etkisinin doza bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Karbasi ve ark. (2020), 10 mmol/L konsantrasyondaki PMS'nin bir aktivasyon aracı olmadan, 180 dakika boyunca *E. coli* inaktivasyonuna göz ardı edilebilir düzeyde olduğunu bulmuşlardır.

PMS kaynağı olan Oxone'un UV-C ile aktivasyonu prosesleri ile *E. coli* inaktivasyonu deneylerinde, inaktivasyon için önemli bir parametre olan pH değişimi değerlendirilmiştir (Şekil 4.3). Sadece UV-C prosesiyle, 120 sn temas süresi boyunca pH=7,08' de yaklaşık 5,22 log giderim elde edilirken, UV-C ile birlikte kullanılan en

düşük Oxone konsantrasyonunda (0,1 mmol/L) pH 5,46' ya düşerek 6,48 log giderim elde edilmiştir. Oxone'nun artan konsantrasyonları pH'ı önemli ölçüde düşürmüştür (Şekil 4.3). Bazı araştırmacılar, pH modifikasyonu ile bakteri popülasyonunun azalmasını ihmal edebilmek için pH'ın 4,8'in altında olmaması gerektiğini savunmuştur (Serna-Galvis ve ark. 2020, Rodríguez-Chueca ve ark. 2012, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019a). Rodríguez-Chueca ve ark. (2017) PMS için UV-A radyasyonu ile aktifleştirilmesi için yaptıkları bir çalışmada, sülfat radikallerinin etkisini değerlendirmek için pH değerini minimum 5 olarak seçmişlerdir. Bu sınır değer göz önüne alındığında, Oxone konsantrasyonu 0,5 mmol/L olduğunda 8 sn' ye kadar pH 5,40 da 3,26 log bakteri inaktivasyonu elde edilirken, 120 sn sonunda pH 4,11'e düşerek 7,76 log bakteri inaktivasyonu sağlanmıştır. Yine sınır değere göre, 2 mmol/L Oxone ile 3 sn'de pH 5,02'e düşerek 2,84 log'luk giderim görülmüştür. Oxone konsantrasyonu 3 mmol/L'ye çıkarıldığında pH ilk saniyeden itibaren literatürde belirtilen sınır değerin altına düşmüştür. Qi ve ark. (2020) UV-A radyasyonu ile aktifleştirilen PMS'nin bakteri inaktivasyonunu önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir. 60 dakika içinde sırasıyla, UV-A/PMS (0,1 mg/L) ve UV-A/PMS (1 mg/L) ile 4,04 ve 5,90 log E. coli inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Bu durum, UV radyasyonu altında PMS aktivasyonu ile üretilen HO• ve SO₄-•'ten kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3. UV-C ve UV-C/Oxone proseslerinin pH değişimi ve *E. coli* inaktivasyonuna etkisi

PS' nin tek başına dezenfeksiyon etkisinin olmaması ve PMS' nin dezenfeksiyon aktivitesinin gözlenebilmesi için yüksek konsantrasyon ve yüksek reaksiyon süresinin (4 saat) gerekmesi nedeniyle inaktivasyon etkilerinin oluşması için, aktivatör ajanların kullanılması gerekir (Rodríguez-Chueca ve ark. 2019b). Aktivatör aracı olarak UV-C' nin kullanılması sonucu farklı sülfat tuzlarının (Oxone, K₂S₂O₈ ve Na₂S₂O₈) kullanımı ile, SO4^{•-}' lerinin oluşumu sayesinde sadece UV-C ile elde edilen inaktivasyon verimleri artmıştır. Oxone ile 60 sn'lik temas süresi sonunda tam inaktivasyon gözlendiğinden sağlıklı bir karşılaştırma yapılabilmesi için tüm sülfat tuzlarının 60. sn'deki inaktivasyon değerleri Şekil 4.4.a'te verilmiştir. Genel olarak UV-C radyasyonu ile aktivasyonu gerçekleştirilen tüm sülfat tuzlarında inaktivasyon verimi, sülfat tuzu konsantrasyonunun artması ile artmıştır. 0,1 mmol/L konsantrasyonundaki K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone tuzları için sırasıyla 4,34 log, 4,42 log ve 5,11 log E. coli inaktivasyonu gözlenirken tuz konsantrasyonları 0,5 mmol/L'ye çıkarıldığında sırasıyla 4,81 log, 4,81 log ve 5,95 log E. coli inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Tuz konsantrasyonlarının artması ile 2 mmol/L için sırasıyla 6,34 log, 6,35 log ve 7,30 log, 3 mmol/L için 7,23 log, 7,30 log ve 8,30 log E. coli inaktivasyonu gözlenmiştir. Farklı dozlardaki sülfat tuzları karşılaştırıldığında, PS kaynağı olarak kullanılan $K_2S_2O_8$ ve Na₂S₂O₈ tuzlarının tüm dozları benzer bakteri giderim eğilimi gösterirken PMS kaynağı olan Oxone'un tüm dozlarında diğer tuzlara göre yaklaşık 1 log'luk daha fazla bakteri giderimi gözlemlenmiştir. Bakteri inaktivasyonunda PMS'nin PS'ye göre daha verimli olması, PMS' nin yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması dolayısıyladır (Rodríguez-Chueca ve ark. 2019a). Ayrıca UV radyasyonu ile aktifleştirilen PS, 2 adet SO4 • oluştururken; PMS, SO4 • ve HO• oluşturduğundan daha yüksek bakteri giderim verimine neden olur (Wang ve ark. 2018).

UV-C radyasyonu ile birlikte düşük dozda (0,1 mmol/L) K₂S₂O₈ ve Na₂S₂O₈ tuzlarının kullanılması, sadece UV-C'nin aktivasyon deneyleri ile benzer bir giderim göstermiştir. Yüksek dozdaki (2 ve 3 mmol/L) PS ve PMS tuzlarının UV-C ile aktivasyonunda ise yüksek verimlilikte bakteri giderimi gözlenmiştir. Bu durum, sülfat bazlı dezenfeksiyon sistemlerinde üretilen SO₄•-' lerinin, lipidler ve polisakkaritler gibi bakteriyel hücre duvarının biyomolekülleriyle reaksiyona girerek inaktivasyona neden olmasından kaynaklanmaktadır (Sun ve ark. 2016, Marjanovic ve ark. 2018).

Ancak karşılaştırma yaparken Oxone'un yüksek konsantrasyonlarının neden olduğu pH düşüşünün inaktivasyon üzerindeki etkisinin önemi de unutulmamalıdır. Bu etkiyi göz ardı etmek için pH değerinin 4,8-5 civarının altına indiği deney koşullarını dikkate almazsak, deneyin 8. sn'sinde (Şekil 4.8.b) UV-C radyasyonu ile aktivasyonu gerçekleştirilen 0,1 mmol/L konsantrasyonundaki K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone tuzları için sırasıyla 1,71 log, 1,37 log ve 1,82 log *E. coli* inaktivasyonu gözlenirken tuz konsantrasyonları 0,5 mmol/L'ye çıkarıldığında sırasıyla 2,12 log, 2,03 log ve 3,26 log *E. coli* inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Sonuçlara bakıldığında, düşük dozlarda dahi (0,1 mmol/L) Oxone'un etkili olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.4. UV-C radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının 60 sn (a) ve 8 sn (b) dezenfeksiyon sonunda elde edilen *E. coli* giderimleri

b. P. aeruginosa

 $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ ve Oxone tuzlarının, UV-C ile aktifleştirilmesi sonucu oluşan $SO_4^{\bullet-}$ lerinin *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisini araştırmak için, her bir tuzdan 4 farklı dozda (0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L) deneyler yürütülmüştür. PS kaynağı olarak K₂S₂O₈ tuzunun kullanıldığı UV-C/K₂S₂O₈ proseslerinde elde edilen *P. aeruginosa* inaktivasyon değerleri Şekil 4.5'de verilmiştir. K₂S₂O₈ 'in *P. aeruginosa* üzerinde inaktivasyon etkisini belirlemek için yüksek dozda (3 mmol/L) deneyler yapılmış ve etkisi olmadığı gözlenmiştir. Sadece UV-C radyasyonu kullanılan deneylerde *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyonu temas süresi boyunca artış göstererek, Şekil 4.5'de görüldüğü üzere 120. sn'de 4,34 log bakteri giderimi elde edilirken, UV-C ile birlikte aktifleştirilen K₂S₂O₈ 'nin düşük dozunda (0,1 mmol/L) ise 4,66 log bakteri giderimi olmuştur. K₂S₂O₈ tuzunun konsantrasyonu 0,5 mmol/L'ye arttırıldığında, deney sonunda (120. sn) *P. aeruginosa* bakterisinin 5,11 log giderimi meydana gelmiştir. UV-C+2 mmol/L K₂S₂O₈ prosesinde giderim 5,65 log'a yükselmiştir. K₂S₂O₈ konsantrasyonu 3mmol/L'ye çıkarıldığında ise 7,23 log bakteri giderimi elde edilmiştir. UV-C/K₂S₂O₈ prosesinde, K₂S₂O₈ konsantrasyonlarının arttırılması ile *P. aeruginosa* bakterisinin gideriminin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.5. UV-C ve UV-C/K $_2$ S $_2$ O $_8$ proseslerinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi

PS kaynağı olarak kullanılan diğer tuz (0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L) Na₂S₂O₈ ile de UV-C/sülfat tuzu deneyleri yürütülmüştür. Şekil 4.6' da UV-C ve UV-C/Na₂S₂O₈ proseslerinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi verilmiştir. Na₂S₂O₈ tuzu ile yapılan deney sonuçları K₂S₂O₈ tuzu ile benzerlik göstermiştir. UV-C ile 0,1 ve 0,5 mmol/L Na₂S₂O₈ kullanıldığında 120. sn' de sırasıyla 4,56 log ve 4,88 log *P*. *aeruginosa* bakteri giderimi gerçekleşmiştir. UV-C radyasyonu ile birlikte, 2 ve 3 mmol/L Na₂S₂O₈ tuzu kullanıldığında ise *P. aeruginosa* inaktivasyonu 5,25 ve 7,14 log olarak belirlenmiştir. Na₂S₂O₈ konsantrasyonu arttıkça *P. aeruginosa* inaktivasyonu da artmıştır.



Şekil 4.6. UV-C ve UV-C/Na₂S₂O₈ proseslerinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi

PMS olarak Oxone'un kullanıldığı UV-C/Oxone proseslerinde, 4 farklı dozda (0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L) Oxone'un *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi incelenmiştir. Oxone kullanması inaktivasyon süresini kısaltarak *P. aeruginosa* bakterisinin yüksek verimlilikte inaktivasyonunu sağlamıştır (Şekil 4.7). UV-C/Oxone proseslerinin *P. aeruginosa* bakterisi üzerindeki inaktivasyon eğilimi, *E. coli* bakterisindekine benzer şekilde gerçekleşmiştir.

PMS kaynağı olan Oxone'un UV-C ile aktivasyonu prosesleri ile *P. aeruginosa* inaktivasyonu deneylerinde, inaktivasyon için önemli bir parametre olan pH değişimi değerlendirilmiştir (Şekil 4.7). Sadece UV-C prosesiyle, 120 sn temas süresi boyunca pH=7,03' de yaklaşık 4,34 log giderim elde edilirken, UV-C ile birlikte kullanılan en düşük Oxone konsantrasyonunda (0,1 mmol/L) pH 5,68' e düşerek 5,24 log giderim elde edilmiştir. Oxone'nun artan konsantrasyonları pH'ı önemli ölçüde düşürmüştür (Şekil 4.7). *E. coli* bakterisi için de bahsettiğimiz gibi, pH modifikasyonu ile bakteri

popülasyonunun azalmasını ihmal edebilmek için pH'ın 4,8'in altında olmaması gerektiğini düşündüğümüzde, Oxone konsantrasyonu 0,5 mmol/L olduğunda 10 sn' ye kadar pH 5,23' de 2,65 log bakteri inaktivasyonu elde edilirken, 120 sn sonunda pH 4,30'a düşerek 6,67 log bakteri inaktivasyonu sağlanmıştır. Yine sınır değere göre, 2 mmol/L Oxone ile 3 sn'de pH 5,05'e düşerek 1,92 log'luk giderim görülmüştür. Oxone konsantrasyonu 3 mmol/L'ye çıkarıldığında pH ilk saniyeden itibaren literatürde belirtilen sınır değerin altına düşmüştür.



Şekil 4.7. UV-C ve UV-C/Oxone proseslerinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi

Şekil 4.8.a'de UV-C radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının 60 sn dezenfeksiyon sonunda elde edilen *P. aeruginosa* giderimleri verilmiştir. Sadece UV-C radyasyonu ile *P. aeruginosa* bakterisinin dezenfeksiyonu sağlansa da sülfat tuzları ile birlikte UV-C kullanılması bakterinin dezenfeksiyonunda daha verimli olmuştur. UV-C radyasyonu ile aktivasyonu gerçekleştirilen 0,1 mmol/L konsantrasyonundaki K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone tuzları için sırasıyla 2,97 log, 3,40 log ve 3,94 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu gözlenirken tuz konsantrasyonları 0,5 mmol/L'ye çıkarıldığında sırasıyla 3,30 log, 3,55 log ve 4,60 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Tuz konsantrasyonlarının artması ile 2 mmol/L için sırasıyla 3,51 log, 4,20 log ve 6,30 log, 3 mmol/L için 5,01 log, 5,15 log ve 7,54 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu gözlenmiştir. Damla ve ark. (2019), UV-C radyasyonunun kimyasal dezenfektanlarla birlikte

kullanılmasının bakteriyel dezenfeksiyonda daha etkili olacağını vurgulamışlardır. UV-C/Oxone proseslerinin PS tuzlarına kıyasla *P. aeruginosa* inaktivasyonunda daha verimli olduğu görülmüştür. Sadece UV-C' ye kıyasla 2 mmol/L konsantrasyonundaki PS tuzlarının bakteri inaktivasyonu 0,5-1 log daha fazla olurken, 3 mmol/L PS için yaklaşık 2 log kadar fark ortaya koymuştur.

pH etkisini göz ardı edebilmek için, pH'ın 4,8'in altına düşen giderim değerlerini ele almaz isek deneyin 10. sn'sinde (Şekil 4.8.b) UV-C radyasyonu ile aktivasyonu gerçekleştirilen 0,1 mmol/L konsantrasyonundaki K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone tuzları için sırasıyla 1,22 log, 1,20 log ve 1,84 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu gözlenirken tuz konsantrasyonları 0,5 mmol/L'ye çıkarıldığında sırasıyla 1,60 log, 1,65 log ve 2,65 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu gerçekleşmiştir.



Şekil 4.8. UV-C radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının 60 sn (a) ve 10 sn (b) dezenfeksiyon sonunda elde edilen *P. aeruginosa* giderimleri

UV-C ve UV-C/ $K_2S_2O_8$ proseslerindeki *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin log giderimleri Şekil 4.9'da verilmiştir. UV-C radyasyonu ile yapılan deneyler sonucu E. coli bakterisinin inaktivasyonu, *P. aeruginosa* bakterisinden 0,88 log daha fazla

olmuştur. 120 sn'de 0,1 ve 0,5 mmol/L $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu için, *E. coli* inaktivasyonu sırasıyla 5,42 log ve 6,26 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu ise sırasıyla 4,66 log ve 5,11 log bulunmuştur. 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu için 90 sn'de, *E. coli* inaktivasyonu 7,70 log ve *P. aeruginosa* inaktivasyonu 5,65 log olmuştur. 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu için 90 sn'de, *E. coli* inaktivasyonu 8,23 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu 8,23 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu 8,20 log bulunmuştur.



Şekil 4.9. UV-C ve UV-C/K₂S₂O₈ prosesleri ile farklı bakteri giderimleri. (a)Yalnız UV-C, (b) 0,1 mmol/L K₂S₂O₈, (c) 0,5 mmol/L K₂S₂O₈ (d) 2 mmol/L K₂S₂O₈, (e) 3 mmol/L K₂S₂O₈ ($\blacksquare E. \ coli, P.Aeruginosa$)

UV-C/Na₂S₂O₈ prosesindeki *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin log giderimleri Şekil 4.10'da verilmiştir. 120 sn'de 0,1 ve 0,5 mmol/L Na₂S₂O₈ konsantrasyonu için, *E. coli* inaktivasyonu sırasıyla 7,17 log ve 6,43 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu ise sırasıyla 4,56 log ve 4,88 log bulunmuştur. 2 mmol/L Na₂S₂O₈ konsantrasyonu için 90 sn'de, *E. coli* inaktivasyonu 7,48 log ve *P. aeruginosa* inaktivasyonu 4,82 log olmuştur. 3 mmol/L Na₂S₂O₈ konsantrasyonu için 90 sn'de, *E. coli* inaktivasyonu 8 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu ise 6,46 log bulunmuştur.



Şekil 4.10. UV-C/Na₂S₂O₈ prosesi ile farklı bakteri giderimleri. (a) 0,1 mmol/L Na₂S₂O₈, (b) 0,5 mmol/L Na₂S₂O₈, (c) 2 mmol/L Na₂S₂O₈ (d) 3 mmol/L Na₂S₂O₈ ($\blacksquare E$. *coli*, *P*.*Aeruginosa*)

UV-C/Oxone prosesindeki *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin log giderimleri Şekil 4.11'de verilmiştir. 120 sn'de 0,1 ve 0,5 mmol/L Oxone konsantrasyonu için, *E. coli* inaktivasyonu sırasıyla 6,48 log ve 7,76 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu ise sırasıyla 5,24 log ve 6,67 log bulunmuştur. 2 mmol/L Oxone konsantrasyonu için 90 sn'de, *E. coli* inaktivasyonu 8,23 log ve *P. aeruginosa* inaktivasyonu 7,55 log olmuştur. 3 mmol/L Oxone konsantrasyonu için 60 sn'de, *E. coli* inaktivasyonu 8,30 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu 8,30 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu işe 7,54 log bulunmuştur.

Sonuç olarak, *E. coli* inaktivasyonunun, *P. aeruginosa* inaktivasyona göre daha hızlı olduğu açıkça görülmektedir. Rattanakul ve Oguma (2018)' deki çalışmalarında, 254 nm dalga boyundaki UV radyasyonu ile elde ettikleri inaktivasyon hız sabitlerine göre *P. aeruginosa* (0,45)'nın *E. coli* (0,81)'ye göre daha dirençli olduğunu bildirmiştir. *P.*

aeruginosa yapısal özellikleri ve kimyasal maddelere karşı hızlıca direnç geliştiren bir bakteridir (Uzunbayır-Akel ve ark. 2019).



Şekil 4.11. UV-C/Oxone prosesi ile farklı bakteri giderimleri. (a) 0,1 mmol/L Oxone, (b) 0,5 mmol/L Oxone, (c) 2 mmol/L Oxone, (d) 3 mmol/L Oxone (■*E. coli*, *P. aeruginosa*)

Çözelti pH' 1, su arıtmalarındaki en önemli parametrelerden biridir. pH, hücresel bileşenlerin, özellikle proteinlerin çözünürlüğünü etkiler. Kısa bir dezenfeksiyon süresi için bile, pH' daki değişiklik dezenfeksiyon performansını etkilemektedir (Xiao ve ark. 2019). Serna-Galvis ve ark. (2020)' göre, UV-C/PS proseslerinde, pH modifikasyonu ile bakteri popülasyonunun azalmasını ihmal etmek için pH'ın 5,3-4,8 sınırının üzerinde olması gerekir. Bu nedenle, UV-C ile aktifleştirilen SO_4^{\bullet} proseslerinin deney süresi boyunca pH değişimi incelenmiştir (bkz. Şekil 4.1-4.3). UV-C ve UV-C ile birlikte 0,1 mmol/L PS tuzları ile yapılan deneylerde, 120 sn temas süresi boyunca, pH değişiminin nötr değerlerinde gözlenmiştir. PS ve PMS tuzlarının konsantrasyonları arttıkça pH değerlerinin düştüğü görülmüştür. *E. coli* bakterisi inaktivasyonu için uygulanan UV-C+ K₂S₂O₈ proseslerinde, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L dozunda K₂S₂O₈ tuzu kullanıldığında çözelti pH'ı 120 sn'lik deney süresi sonunda sırasıyla 6,43, 5,92 ve 5,34 olarak değişimiştir. 0,1, 0,5,

2 ve 3 mmol//L Oxone dozu kullanıldığında ise 120 sn'lik deney süresi sonunda sırası ile 5,46, 4,11, 3,68 ve 3,58 olarak belirlenmiştir. pH değerinin 4,8' in altına düşmesi çözeltinin asitliğinden dolayı bakteri ölümüne neden olabileceği için, 0,5 mmol//L Oxone tuzu kullanıldığında 8 sn temas süresi sonunda pH 5,40 (3,26 log) iken 2 mmol//L Oxone tuzu kullanıldığında 3 sn sonunda 5,02 (1,84 log) olarak belirlenmiştir.

P. aeruginosa bakterisinin inaktivasyon deneylerinin pH değişimi incelendiğinde (bkz. Şekil 4.5-4.7), E. coli bakterisi ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. 0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L dozunda K₂S₂O₈ tuzu kullanıldığında çözelti pH'1 120 sn'lik deney süresi sonunda sırasıyla 7,05, 6,22, 5,94 ve 5,24 olmuştur. 0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L dozunda Na₂S₂O₈ tuzu kullanıldığında da çözelti pH'ı 120 sn'lik deney süresi sonunda sırasıyla 7,00, 6,32, 5,88 ve 5,26 olarak değişmiştir. Çözelti pH'ı 2 mmol//L Oxone dozu kullanıldığında 3 sn'de 5,05'e (1,84 log) düşerken 3 mmol/L Oxone dozunda 4,52 ile reaksiyonun ilk saniyelerinden itibaren çözelti pH'ında hızlı bir düşüş meydana geldiği görülmüştür. Bazı çalışmalar, sülfat radikallerinin inaktivasyona etkisinin değerlendirilebilmesi için pH'ın 5'den düşük olmaması gerektiğini bildirmişlerdir (Rodríguez-Chueca ve ark. 2012, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019b).

4.2. Fe⁺² ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi

E. coli ve *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyonunda, demir ile aktifleştirilmiş SO₄•'lerinin (Fenton proseslerinin) etkisinin belirlenmesi için farklı PS/Fe⁺² oranlarında deneyler yürütülmüştür.

Literatürde, Fenton proseslerinde Fe^{+2} ile birlikte en çok kullanılan $SO_4^{\bullet-}$ kaynağı PS' dir (Qi ve ark. 2018, Dawid 2014, Wordofa 2017, Marjanovic ve ark. 2018, Rodríguez-Chueca ve ark. 2017). Bu yüzden deneylerimizde Fenton proseslerinde $SO_4^{\bullet-}$ kaynağı olarak $K_2S_2O_8$ (3 mmol/L) kullanılmıştır. Qi ve ark. (2018)' e göre PS/aktivatör oranlarının Fenton proseslerinde önemli etkisi olduğunu bildirmişlerdir. Fenton prosesi ile içme sularının dezenfeksiyonunda, en etkili PS/Fe oranını belirlemek için, Çizelge 3.1'de de belirttiğimiz oranlar dikkate alınarak çalışmalar yürütülmüştür. Fenton ve Foto-Fenton proseslerinin en önemli temel prensibi asidik (2-4) pH aralığında çalışmasıdır. Ancak su dezenfeksiyonunda ana zorluklardan biri pH'ın şartlandırılması olmuştur. Son yıllarda, suyun pH'ını düşürmek zorunda kalmamak, kimyasallarla ilişkili maliyeti düşürmek ve suyu tekrar nötralize etmek tuzluluğu arttırdığı için süreci nötr ve nötre yakın pH'da kullanma üzerine durulmuştur (Serna-Galvis ve ark. 2020, O'Dowd ve Pillai 2020).

<u>a. E. coli</u>

3 farklı (0,15, 1 ve 3 mmol/L) Fe^{+2} konsantrasyonları ve 3 mmol/L K₂S₂O₈ tuzu kullanılarak oluşturulan SO₄^{•-}' lerinin *E. coli* inaktivasyonuna etkisine bakılmıştır. *E. coli* bakterisinin başlangıç konsantrasyonu yaklaşık 10⁸ CFU/ml olarak belirlenmiştir. 90 sn'lik reaksiyon boyunca 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60 ve 90. sn'lerde UV reaktöründen su örnekleri alınarak *E. coli* inaktivasyonu incelenmiştir.

Fe⁺² ile aktifleştirilen 3 mmol/L K₂S₂O₈ prosesinin pH değişimi ve *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi Şekil 4.12'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, Fe içeren PS aktivasyon proseslerinde, sabit K₂S₂O₈ dozuna rağmen Fe⁺² konsantrasyonunun arttırılması, başlangıçta bakteri giderim verimini arttırırken, sonra bir azalma olmuştur. Bu durum bakteri inaktivasyonunda PS/Fe⁺² oranının önemli olduğunu göstermektedir. Sabit K₂S₂O₈ (3 mmol/L) dozunda 0,15 mmol/L, 1 mmol/L ve 3 mmol/L Fe⁺² dozlarında dezenfeksiyonun 120. sn sonunda sırası ile 5,12, 7,98 ve 7,11 log'luk giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı Fe⁺² dozları ile aktifleştirilen K₂S₂O₈ (3 mmol/L) prosesinin pH değişimi ve *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi

Demir içeren genel PS aktivasyon reaksiyonunda (bkz. Eşitlik 2.36) Fe⁺², Fe⁺³, e oksitlenirken PS iyonu ($S_2O_8^{-2}$), sülfat iyonuna (SO_4^{-2}) ve $SO_4^{\bullet-2}$ ne indirgenir. Üretilen SO4^{•-} ayrıca hidroksil radikalleri oluşturmak için su molekülleri ile reaksiyona girebilir. Bu nedenle, demir ile aktifleştirilmiş PS tarafından üretilen başlıca serbest radikal, SO4^{•-} 'dir (Liang ve ark, 2008). Şekil 4.13'de gösterildiği gibi, PS/Fe⁺² oranı, inaktivasyon etkinliginin belirlenmesinde önemli bir rol oynamıştır. Elde edilen sonuçlar, 1/0,33'deki PS/Fe oranının 120 sn'de en yüksek giderim sağladığını göstermiştir. 1/0,33 oranından daha düşük (1/0,15) ve daha yüksek (1/1) PS/Fe değerlerinin kullanılması inaktivasyon verimini düşürmüştür. Deneysel çalışmalarda pH etkisini göz ardı etmek için pH'ın 4,8'in altına düşen değerlerin alınmadığı (8 sn, 3 mmol/L Fe⁺²) değerler için de benzer sonuç meydana gelmiştir. Literatürde bildirildiği üzere, PS aktivasyon sürecini optimize etmek için uygun miktarda demir gereklidir (Matzek ve Carter, 2016). Yetersiz demir, PS'ın verimsiz kullanımına neden olur ve daha az SO4^{•-} üretilebilir. Aşırı demir kullanımı da uygun değildir, çünkü fazla demir, genel olarak mevcut SO4^{•-}' lerini azaltmak için SO4^{•-} temizleyicileri olarak işlev görebilmektedir (Qi ve ark. 2018). Liang ve ark. (2004b), trikloroetilenin demirli aktive edilmiş persülfat tarafından bozunmasının 1/1 oranında maksimize edildiğini, demirdeki daha fazla artışın genel bozunma etkinliğini azalttığını bulmuştur. Wordofa ve ark. (2017), 3 mmol/L PS ve 3 mmol/L Fe konsantrasyonu ile yaptıkları aktivasyon deneylerinde 180 dakikada 3,4 log E. coli O157: H7 inaktivasyonu olduğunu bildirmişlerdir. PS aktivasyonunda Fe konsantrasyonunun 3'ten 6 mmol/L'ye yükselmesinin, *E. coli* O157: H7 bakterisinin inaktivasyonunda düşüşe neden olduğunu gözlemlemiştir.



Şekil 4.13. $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ aktivasyonu prosesinde, PS(3 mmol/L)/Fe oranının *E. coli* inaktivasyonuna etkisi (\blacksquare 5.sn, \blacklozenge 120.sn)

<u>b. P. aeruginosa</u>

Şekil 4.14'de Fe⁺² ile K₂S₂O₈ (3 mmol/L) aktivasyon prosesinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi gösterilmiştir. K₂S₂O₈/Fe prosesi için *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyon sonuçları *E. coli* ile benzerlik göstermiştir (bkz. Şekil 4.12). En yüksek *P. aeruginosa* inaktivasyonu, 1 mmol/L Fe⁺² konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. *P. aeruginosa* inaktivasyonunda sabit K₂S₂O₈ (3 mmol/L) dozunda 0,15 mmol/L, 1 mmol/L ve 3 mmol/L Fe⁺² dozlarında dezenfeksiyonun 120. sn sonunda sırası ile 4,03, 6,56 ve 5,94 log'luk giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı Fe⁺² dozları ile aktifleştirilmiş $K_2S_2O_8$ (3 mmol/L) prosesinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi

Şekil 4.15'te Fe⁺² aktivasyonu prosesinde, PS(3 mmol/L)/Fe oranının *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi verilmiştir. K₂S₂O₈/Fe⁺² oranı, *E. coli* inaktivasyon sonuçları ile benzerdir (bkz. Şekil 4.13). *P. aeruginosa* bakterisinin PS/Fe⁺² oranının optimum değeri 1/0,33 olarak tespit edilmiştir. Artan ve azalan PS/Fe⁺² oranları inaktivasyonu azaltmıştır. pH etkisini göz ardı edebilmek için, pH'ın 4,8'in altına düşen giderim değerlerini ele almaz isek deneyin 5. sn'sinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.15. K₂S₂O₈/Fe⁺² aktivasyonu prosesinde PS(3 mmol/L)/Fe⁺² oranının *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi (\blacksquare 5.sn, \blacklozenge 120.sn)

 $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ prosesleri kullanılarak, sulardan *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin giderimi karşılaştırıldığında oluşan $SO_4^{\bullet-}$ ' lerine karşı *E. coli*' nin *P. aeruginosa* bakterisinden daha dirençsiz olduğu görülmüştür (Şekil 4.16). Gram negatif bakterilerde, suda çözünebilir küçük moleküllerin zardan içeri geçmesini sağlayan dış lipopolisakkaritler arasındaki bir protein olan porinler mevcuttur. Porin bulunan gram negatif bakteriler iyi inaktivasyon verimi göstermektedir (Gannakis ve ark. 2018). $SO_4^{\bullet-}$ lerinin, porin bulunan gram negatif bakterilerden olan *P. aeruginosa* ve *E. coli* bakterilerinin inaktivasyonunda etkili bir yöntem olduğu söylenebilir.



Şekil 4.16. $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ prosesleri ile sularda bakteri giderimi. (a) $Fe^{+2}:0,05$ mmol/L, (b) $Fe^{+2}:1$ mmol/L, (c) $Fe^{+2}:3$ mmol/L ($\blacksquare E. \ coli, \blacklozenge P.Aeruginosa$)

Çözelti pH'ı, sistemdeki inaktivasyon oranlarının, $SO_4^{\bullet-}/HO^{\bullet}$ miktarının, metal katalizör iyonları (Örn. Fe⁺² ve Co⁺²), $SO_4^{\bullet-}$ ve yüklü hücre zarları arasındaki elektrostatik etkileşimlerin belirlenmesinde önemli bir rol oynar (Xiao ve ark. 2019). PS oksidasyon sistemlerinde, $SO_4^{\bullet-}/HO^{\bullet}$ ayrı ayrı veya aynı anda bulunabilir. pH' ın $SO_4^{\bullet-}$ ve HO oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmış ve $SO_4^{\bullet-}$ ağırlıklı olarak pH <7'de mevcut olduğu bulunmuştur. Hem $SO_4^{\bullet-}$ hem de HO• pH 9' da bulunmaktadır; HO• daha bazik bir pH' ta (yani pH 12) baskın radikaldır. Asidik koşullar altında PS'ın $SO_4^{\bullet-}$

parçalanması, asitle katalize edilebilir. Öte yandan, aktivatör olarak demir kullanılırsa, asidik pH koşulları nedeniyle SO₄⁻• üretilirken ihmal edilebilir bir demir çökelmesi ortaya çıkar (Devi ve ark. 2016, Romero ve ark. 2010). Ayrıca Fe⁺², yüksek pH değerlerinde (pH>7) çözünmüş O₂ ile reaksiyona girerek, PS'ı SO₄^{•-} 'e aktive eden Fe⁺² oranını azaltır. Yüksek bir pH'da *E. coli* hücrelerinin negatif yüzey yükünü artırarak SO₄^{•-'} nin *E. coli* hücre zarlarına erişilebilirliğini azaltmaktadır (Wordofa ve ark. 2017).

Fe⁺² ile aktiflestirilen 3 mmol/L K₂S₂O₈ proseslerinin baslangıc pH'1 7-7,5 iken 0,15, 1 ve 3 mmol/L Fe⁺² dozları kullanılarak yapılan deneylerde 120 sn sonundaki pH'lar, sırasıyla 4,5, 4,23 ve 3,7'ye düşmüştür (bkz. Şekil 4.12). Ortega-Gomez ve ark. 2013 de, foto-Fenton prosesi ile reaksiyonun ilk dakikalarında, pH'ın 8,4'ten 3,4'e düştüğünü, ardından yavaşça 7,7'ye yükseldiğini bildirmişlerdir. Sadece 0,15, 1 ve 3 mmol/L Fe⁺² dozları kullanılarak yaptığımız deneylerde, 120 sn temas süresi sonunda pH 3,5-4 değerine kadar düşmüş, fakat E. coli inaktivasyonu gerçekleşmemiştir. Benzer şekilde yapılan başka bir çalışmada, suya demir tuzu eklediklerinde pH'ın 7'den 3,5'e düştüğünü ve asidik pH'ın bakteri canlılığını etkilemediğini, bu nedenle E. faecalis'in inaktivasyonunun sadece fotokatalitik işlemden kaynaklandığını bildirmişlerdir (Ortega-Gomez ve ark. 2013). Bu sebeple çalıştığımız pH'larda bakteri giderimi sülfat radikalinden kaynaklanmaktadır. Bazı çalışmalar ise, pH modifikasyonu ile bakteri popülasyonunun azalmasını ihmal etmek için pH'ın 5,0-4,8 aralığında değerlendirilmesinin uygun olacağını bildirmişlerdir (Serna-Galvis ve ark. 2020, Rodríguez-Chueca ve ark. 2012, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019b). Fenton proseslerinde pH 3,80'e kadar düşen yapılmış çalışmalar olsa da güvenli aralık değerlendirildiğinde, 0,15 mmol/L ve 1 mmol/L Fe⁺² dozlarında 30 sn' ye kadar sırası ile pH 5,28 ve 4,42 de 3,50 ve 5,12 log bakteri inaktivasyonu elde edilirken, 120 sn sonunda pH 4,42 ve 4,2'e düşerek 5,12 ve 7,98 log bakteri inaktivasyonu sağlanmıştır. Fe⁺² dozunun 0,15'den 1 'e çıkarılması bakteri inaktivasyonunu arttırmıştır. Fe⁺² dozu 3 mmol/L'ye çıkarıldığında 5 sn'lik kısa temas süresinde pH 5,16' ya düşerek 0,98 log'luk giderim elde edilirken, 120 sn sonunda pH 3,7'e düşerek 7,11 log bakteri inaktivasyonu görülmüştür (bkz. Şekil 4.12). Fe⁺² dozunun 1 mmol/L'den 3 mmol/L'ye çıkarılması ise bakteri inaktivasyonunda düşüşe neden olmuştur. Bunun sebebi, Fe⁺² konsantrasyonun artması ile, mevcut SO4^{•-} lerini azaltmak için Fe⁺²'in SO4^{•-}

temizleyicileri olarak işlev görebilmesinden kaynaklanmaktadır (İsmail ve ark. 2017, Qi ve ark. 2018).

P. aeruginosa bakterisinin inaktivasyonunda ise 0,15, 1 ve 3 mmol/L Fe⁺² dozları kullanıldığında 120 sn deney süresi sonunda, sırasıyla 4,31, 4,22 ve 3,68 olarak belirlenmiştir. Prosesin asitlik sınırı değerlendirildiğinde, 5. sn' yede 0,15, 1 ve 3 mmol/L Fe⁺² dozları uygulanan deneylerde pH, sırası ile 6,87 (0,26 log), 6,25 (1,44 log) ve 5,23 (0,28 log) olarak değişmiştir (bkz. Şekil 4.14).

Nötre yakın pH'da, çeşitli mikroorganizmaların dezenfeksiyonu üzerine bazı çalışmalar değerlendirildiğinde, pH 7' de *Ascaris* yumurtalarının gideriminde 120 dakikada Fenton prosesi ile %55, Foto-Fenton prosesi ile % 99 inaktivasyon sağlamışlardır (Bandala ve ark. 2012). Kim ve ark. (2010)'da MS2 bakterisinin H₂O₂ ve Fe⁺² ile yaptıkları çalışmada başlangıç pH'ının inaktivasyon hızı üzerine etkisini incelemişlerdir. 60 dk sonunda, pH 6, 7 ve 8 değerlerinde sırası ile 0,7, 1,2 ve 5,8 log bakteri inaktivasyonu elde etmişlerdir.

4.3. UV-C ve Fe⁺² ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi

UV-C ve Fe⁺² iyonları ile aktifleştirilen SO4^{•-}' lerinin *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin dezenfeksiyonuna etkisi incelenmiştir. PS/Fe⁺²/UV-C ile optimum inaktivasyonu tespit etmek için üç farklı demir konsantrasyonu (0,15 mmol/L, 1 mmol/L ve 3 mmol/L) ile deneyler yürütülmüştür.

<u>a. E. coli</u>

UV-C/3 mmol/L K₂S₂O₈/Fe⁺² (3 farklı doz) prosesinin *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi Şekil 4.17'de verilmiştir. UV-C ve demir ile aktifleştirilen SO₄^{•-}'leri, 8-10 sn gibi kısa temas sürelerinde, *E. coli* bakterisinin inaktivasyonunda yüksek giderim (yaklaşık 4-6 log gibi) göstermiştir. Şekil 4.17 incelendiğinde UV-C/K₂S₂O₈ (3mmol/L)/Fe⁺² proseslerinde, Fe⁺²' nin 3 farklı dozu (0,15, 1, ve 3 mmol/L) için de prosesin ilk 8-10 sn'sinde hızlı bir giderim göze çarpmaktadır. Bu süre zarfında, farklı Fe

konsantrasyonlarının kullanıldığı 3 proses arasında sadece 0,15-1 log'luk bir inaktivasyon farkı var iken, bu farklar 10 sn'den sonra açılmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi PS/Fe⁺² oranlarının inaktivasyona etkisi bu proseste de başlangıçta Fe⁺² oranının artması ile artarken (0,15 mmol/L'den 1 mmol/L'ye) daha sonra Fe oranının daha da arttırılması ile (1 mmol/L'den 3 mmol/L'ye) azalmaya başlamıştır. 30. sn'de inaktivasyon düzeyleri arasındaki fark 2 log civarına kadar yükselmiştir.



Şekil 4.17. UV-C/K₂S₂O₈(3 mmol/L)/Fe⁺² aktivasyon prosesinin pH değişimi ve *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi

UV-C/PS deneyleri ile bu prosese düşük dozda Fe^{+2} (0,15 mmol/L) ilave edilmesi önemli bir bakteri inaktivasyon farkı göstermemiştir. Fe^{+2} dozunun 1 mmol/L'ye çıkması deney süresi sonunda inaktivasyonu önemli ölçüde arttırmıştır (Şekil 4.18). $K_2S_2O_8/Fe$ aktivasyon yöntemine kıyasla, *E. coli*'yi inaktive etmek için, $K_2S_2O_8$ 'ın UV-C ve Fe^{+2} gibi iki aktivasyon faktörü ile birlikte kullanılarak oluşturulmuş bir proseste yüksek verimlilik elde edilmiştir. Rodríguez-Chueca ve ark. (2019)'daki çalışmalarında, PMS ve PS'nin kendi başına düşük verimliliği nedeniyle, *E. coli*'yi inaktive etmek için, PMS ve PS'nin güneş ışığı ve Fe gibi iki aktivasyon faktörü kullanılarak birleştirilmiş bir proseste yüksek verimlilik elde ettiklerini bildirmiştir.



Şekil 4.18. UV-C/K₂S₂O₈, K₂S₂O₈/Fe⁺² ve UV-C/K₂S₂O₈/Fe⁺² aktivasyon proseslerinin *E. coli* bakterisine inaktivasyonunun karşılaştırılması

<u>b. P. aeruginosa</u>

UV-C/K₂S₂O₈(3 mmol/L)/Fe⁺² aktivasyon prosesinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi Şekil 4.19' de verilmiştir. UV-C ve demir ile aktifleştirilen SO₄•' leri, kısa temas sürelerinde (8-10 sn gibi), *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyonu yaklaşık 3-5 log giderim göstermiştir. Şekil 4.19 incelendiğinde UV-C/K₂S₂O₈ (3mmol/L)/Fe⁺² proseslerinde, Fe⁺²' nin 3 farklı dozu (0,15, 1, ve 3 mmol/L) için de prosesin ilk 8-10 sn'sinde hızlı bir giderim göze çarpmaktadır. Bu süre zarfında, farklı Fe⁺² konsantrasyonlarının kullanıldığı 3 proses arasında sadece 0,15-1 log'luk bir inaktivasyon farkı var iken, daha önce de belirttiğimiz gibi PS/Fe⁺² oranlarının inaktivasyona etkisi Fe⁺² oranının daha da arttırılması ile (1 mmol/L'den 3 mmol/L'ye) azalmaya başlamıştır. 30. sn'de inaktivasyon düzeyleri arasındaki fark 2 log civarına kadar yükselmiştir.



Şekil 4.19. UV-C/K₂S₂O₈(3 mmol/L)/Fe⁺² aktivasyon prosesinin pH değişimi ve *P*. *aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi

UV-C/PS deneyleri ile bu prosese düşük dozda Fe^{+2} (0,15 mmol/L) ilave edilmesi *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyonunda fark göstermemiştir. Fe^{+2} dozunun 1 mmol/L'ye çıkması deney süresi sonunda inaktivasyonu önemli ölçüde arttırmıştır. K₂S₂O₈/Fe⁺² aktivasyon yöntemine kıyasla, *P. aeruginosa*'yı inaktive etmek için, K₂S₂O₈'ın UV-C ve Fe⁺² gibi iki aktivasyon faktörü ile birlikte kullanılarak oluşturulmuş bir proseste yüksek verimlilik elde edilmiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. UV-C/K₂S₂O₈, K₂S₂O₈/Fe⁺² ve UV-C/K₂S₂O₈/Fe⁺² aktivasyon proseslerinin *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon karşılaştırılması

UV-C/K₂S₂O₈/Fe⁺² prosesleri ile sulardan *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin giderimi karşılaştırıldığında (Şekil 4.21), diğer SO₄^{•-} üretim prosesleri ile oluşan bakteri inaktivasyonları ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. UV-C ve Fe⁺² ile üretilen sülfat proseslerinde *E. coli* inaktivasyonu *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyonundan 0,5-1,5 log daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 4.21. UV-C/K₂S₂O₈/Fe⁺² prosesleri ile sularda bakteri giderimi. (a) Fe⁺²:0,05 mmol/L, (b) Fe⁺²:1 mmol/L, (c) Fe⁺²:3 mmol/L (\blacksquare *E. coli*, \blacklozenge *P. aeruginosa*)

UV/Fe⁺² ile aktifleştirilen SO₄^{•-} proseslerinin deney süresi boyunca pH değişimi incelenmiştir. *E. coli* deneyleri için, 0,15, 1 ve 3 mmol/L Fe⁺² dozları ile 60 sn'lik deney süresi sonunda, sırasıyla 4,51, 3,96 ve 3,52 olarak belirlenmiştir. Sınır pH değeri dikkate alındığında, 3 mmol/L Fe⁺² dozunda pH ilk saniyede bu değerin altına düşmüştür. 0,15 Fe⁺² dozunda pH, 30 sn de 5,14 (5,91 log) olurken 1 mmol/L Fe⁺² dozunda 5 sn de 5,28 (4,68 log) değerine düşmüştür (bkz. Şekil 4.17). Ayrıca pH sınır değerini göz önünde bulundurmayan Garkusheva ve ark. (2017)' de *E. coli* inaktivasyonu için yaptıkları çalışmada, pH 3,8-3,9'da, 1,8 kJ/L UV(A+B) radyasyonu, 5 mg/L Fe⁺² ve 150 mg/L PS dozunda 60 dk'da 3 log giderim olduğunu bildirmişlerdir.

P. aeruginosa deneyleri için, 0,15, 1 ve 3 mmol/L Fe⁺² dozları 60 sn deney süresi sonunda, sırasıyla 4,53, 3,92 ve 3,62 olarak değişmiştir. Sınır pH değeri dikkate alındığında, 3 mmol/L Fe⁺² dozunda pH ilk saniyede bu değerin altına düşmüştür. 0,15 Fe⁺² dozunda pH, 30 sn de 5,22 (4,62 log) olurken 1 mmol/L Fe⁺² dozunda 5 sn' de 5,31 (3,67 log) değerine düşmüştür (bkz. Şekil 4.20).

4.4. Dezenfeksiyon Yöntemlerinin Modellenmesi ve Dezenfeksiyon Katsayılarının Hesaplanması

Çok sayıda mikroorganizmanın logaritmik inaktivasyon eğrileri, gözle görülür bir üst içbükeyliğe sahiptir. Bu eğriler doğrusal olmadıkları için, birinci dereceden kinetik modelin savunucuları bile, log-lineer modelini inaktivasyon eğrilerini tanımlamak için yeterli kabul etmemektedirler (Peleg 2006). Bu sebeple, belirgin içbükeyliğe sahip inaktivasyon eğrilerini açıklamak için tipik log-lineer modele alternatif olarak bifazik model önerilmiştir (Lopez-Galvez ve ark. 2020). Bu model, inaktivasyonun hızlı gerçekleştiği birinci kısım ve inaktivasyonun yavaş devam ettiği ikinci kısım olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır.

Deneysel verilere karşılık gelen inaktivasyon eğrileri, Geeraerd tarafından geliştirilen Microsoft Excel eklenti aracı GInafit (Geeraerd ve Van Impe Inactivation Fitting Tool) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GInafit içeriğinde kullanılan matematiksel kinetik modeller farklı dezenfeksiyon yöntemlerine uygulanmıştır. Modelin uygunluğunu değerlendirmek için hata kareler ortalaması (RMSE) ve determinasyon katsayısı (R^2) parametreleri kullanılmıştır. Çalışmamızda elde edilen inaktivasyon eğrilerinin Bifazik modele uyum sağladığı görülmüştür. Farklı iki fazı ifade eden iki inaktivasyon hız sabiti (k_1 ve k_2) belirlenip dezenfeksiyon yöntemleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca deneysel bulgulara genel bir bakış olarak ve denenen çeşitli proseslerin sonuçlarının karşılaştırmasını kolaylaştırmak için, bifazik model ile birlikte mikrobiyal popülasyonun 4 log azalması için gereken süre (t_{4D}) de belirlenmiştir.

4.4.1. UV-C ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin İnaktivasyon Katsayıları

<u>a. E. coli</u>

E. coli' nin UV-C ve UV-C+5 farklı $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu ile inaktivasyonunu değerlendirmek için yapılan deneylere ait bifazik model sonuçları sırasıyla Şekil 4.22 ve 4.23'da verilmiştir.



Şekil 4.22. *E. coli* inaktivasyonu için UV-C ile yapılan deneyin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (* Ölçülen,– Modellenen)



Şekil 4.23. *E. coli* inaktivasyonu için UV-C/K₂S₂O₈ tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L K₂S₂O₈ (b) 0,5 mmol/L K₂S₂O₈ (c) 1 mmol/L K₂S₂O₈ (d) 2 mmol/L K₂S₂O₈ (e) 3 mmol/L K₂S₂O₈ (\diamond Ölçülen, – Modellenen)

E. coli' nin UV-C ile aktifleştirilen diğer sülfat tuzları olan $Na_2S_2O_8$ ve Oxone ile yapılan deneylerine ait inaktivasyon verilerinin bifazik modelleri sırası ile Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.24. *E. coli* inaktivasyonu için UV-C/Na₂S₂O₈ tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L Na₂S₂O₈ (b) 0,5 mmol/L Na₂S₂O₈ (c) 2 mmol/L Na₂S₂O₈ (d) 3 mmol/L Na₂S₂O₈ (\diamond Ölçülen, – Modellenen)



Şekil 4.25. *E. coli* inaktivasyonu için UV-C/Oxone tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L Oxone (b) 0,5 mmol/L Oxone (c) 2 mmol/L Oxone (d) 3 mmol/L Oxone (\diamond Ölçülen, – Modellenen)

E. coli inaktivasyonu için UV-C ve üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k₁ ve k₂ katsayıları ile logaritmik bakteri giderimi Şekil 4.26'de gösterilmiştir. Sadece UV-C ile 0,26 (k₁) ve 0,04 (k₂) inaktivasyon katsayıları belirlenirken, UV-C'nin sülfat tuzları ile birlikte kullanılması bu inaktivasyon katsayılarını arttırmıştır. Ayrıca tüm deneylerde, k₁ katsayılarının k₂ katsayıları için 2 mmol/L konsantrasyonuna kadar arttığı, 3 mmol/L konsantrasyonunda bu değerin düştüğü görülmüştür. Sülfat tuzları karşılaştırıldığında, Oxone tuzunun inaktivasyon katsayıları, K₂S₂O₈ ve Na₂S₂O₈ ve Na₂S₂O₈ tuzları için 2 görülmüştür. Sülfat tuzları karşılaştırıldığında, Oxone tuzunun inaktivasyon katsayıları, K₂S₂O₈ ve Na₂S₂O₈ tuzlarını inaktivasyon katsayılarını (şekil 4.26).



Şekil 4.26. *E. coli* inaktivasyonu için UV-C ve üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi

Sommer ve ark. (2000) matematiksel kinetik modeller (GInafit) üzerine yaptıkları çalışmada, 253,7 nm dalga boyundaki UV-C radyasyonuna (katalizör ilavesiz) maruz bırakılan farklı *E. coli* kültürlerinin inaktivasyon katsayı değerleri 0,08 ile 0,45 arasında değiştiğini göstermişlerdir. Bu alanda yapılan diğer litaratür çalışmalarında ise *E. coli* inaktivasyonunda, 254 nm dalga boyunda 0,44-0,91 arasında değişen k değerleri verilmiştir (Rattanakul ve ark. 2014; Rattanakul ve Oguma 2018; Hijnen ve ark. 2006). Çalışmamızda katalizör ilavesi olmadan UV-C radyasyonu ile elde edilen (0,26-0,04) inaktivasyon katsayıları literatür ile uyumluluk göstermiştir.

Rodríguez-Chueca ve ark. (2017) UV-A+0,1 mmol/L PMS prosesinin *E. coli*' ye etkisini inceledikleri çalışmada, Ginafit (bifazik model) yardımıyla belirledikleri k_1 ve

k₂ inaktivasyon katsayılarını sırası ile 0,34 ve 0,14 olarak elde etmişlerdir. Yapılan bu tez çalışmasında UV-C/0,1 mmol/L PMS için bu değerler sırası ile 0,59 ve 0,08 olarak belirlenmiştir. UV-C/Sülfat prosesi ile yaptığımız çalışmada da (Şekil 4.26) görüldüğü gibi ilk fazda belirlenen inaktivasyon katsayısının ikinci fazdakinden yüksek olması kuyruk oluşumuyla açıklanabilmektedir. Kuyruk kısmında, inaktivasyon verimliliği düşmektedir (Cerf 1977).

<u>b. P. aeruginosa</u>

P. aeruginosa' nın UV-C ve UV-C+4 farklı $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu ile inaktivasyonunu değerlendirmek için yapılan deneylere ait bifazik model sonuçları sırasıyla Şekil 4.27 ve 4.28'da verilmiştir.



Şekil 4.27. *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (* Ölçülen, – Modellenen)



Şekil 4.28. *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C/K₂S₂O₈ tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L K₂S₂O₈, (b) 0,5 mmol/L K₂S₂O₈, (c) 2 mmol/L K₂S₂O₈, (d) 3 mmol/L K₂S₂O₈ (\diamond Ölçülen, – Modellenen)

P. aeruginosa' nın UV-C ile aktifleştirilen diğer sülfat tuzları olan Na₂S₂O₈ ve Oxone ile yapılan deneylerine ait inaktivasyon verilerinin bifazik modelleri sırası ile Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'de verilmiştir.



Şekil 4.29. *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C/Na₂S₂O₈ tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L Na₂S₂O₈ (b) 0,5 mmol/L Na₂S₂O₈ (c) 2 mmol/L Na₂S₂O₈ (d) 3 mmol/L Na₂S₂O₈ (\blacklozenge Ölçülen, – Modellenen)



Şekil 4.30. *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C/Oxone tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L Oxone (b) 0,5 mmol/L Oxone (c) 2 mmol/L Oxone (d) 3 mmol/L Oxone (\diamond Ölçülen, – Modellenen)

Şekil 4.31'de *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C ve üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k₁ ve k₂ katsayıları ile logaritmik bakteri giderimi karşılaştırılmıştır. *E. coli* inaktivasyon sonuçlarında olduğu gibi *P. aeruginosa* UV-C/PMS proseslerinde elde edilen inaktivasyon katsayıları, UV-C ve UV-C/PS proseslerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. UV-C/PS ve UV-C/PMS deneylerinde sülfat konsantrasyonu arttıkça (0,1 mmol/L'den 3 mmol/L' ye) Bifazik modelle belirlenen k₁ ve k₂ değerleri de artmıştır. Sülfat konsantrasyonu ve inaktivasyon katsayıları arasında belirgin bir ilişki görülmüştür. Bifazik model sonuçlarına göre, k₁ katsayıları k₂ katsayılarından daha yüksek olduğu ve logaritmik bakteri grafikleri ile uyumlu olduğu söylenebilir (Şekil 4.31). Yani temas süresinin ilk sn'lerinde hızlı inaktivasyon gerçekleşirken belirli bir süreden sonra inaktivasyon hızı düşmüştür. Buda omuz uzunluğunun azalması ile inaktivasyon hızının artması (Gayan ve ark. 2011), kuyruk oluşumunda ise inaktivasyon hızının yavaşlaması (Cerf 1977) olarak düşünülmektedir.



Şekil 4.31. *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C ve üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi

Rattanagul ve Oguma (2018), Geeraerd'ın modeline göre *P. aeruginosa* bakterisinin 254 nm dalga boyunda UV radyasyonuna (katölizör ilavesiz) maruz bıraktığı çalışmada inaktivasyon katsayısını 0,45 olarak belirlemişlerdir. Ayrıca bizim sonuçlarımıza uygun olarak (0,25-0,05) *P. aeruginosa* için belirlenen inaktivasyon katsayısı *E. coli* bakterisinden daha düşük olduğunu bulmuşlardır. Buradan da anlaşılacağı üzere UV radyasyonuna duyarlılık mikroorganizma türleri açısından farklılık göstermektedir ve *P. aeruginosa* bakterisinin UV radyasyonuna karşı dirençli olduğu söylenebilir.

Rodríguez-Chueca ve ark. (2017b) UV-A/0,1 mmol/L PMS prosesinin *S. aureus*' a etkisini inceledikleri çalışmada, bifazik model yardımıyla belirledikleri k_1 ve k_2 inaktivasyon katsayılarını sırası ile 0,16 ve 0,02 olarak belirlemişlerdir. Farklı

mikroorganizmalarda da *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri gibi ilk fazda belirlenen inaktivasyon katsayısı ikinci fazdakinden yüksektir. Böylece, ilk fazda inaktivasyon verimliliği yüksek olurken ikinci fazda verim düşmektedir.

4.4.2. Fe⁺² ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin İnaktivasyon Katsayıları

<u>a. E. coli</u>

 Fe^{+2} ile aktive edilmiş $K_2S_2O_8$ deneyleri sonucu oluşan *E. coli* inaktivasyonu için Bifazik modele göre belirlenen inaktivasyon eğrileri Şekil 4.32'da gösterilmiştir.



Şekil 4.32. *E. coli* inaktivasyonu için Fe^{+2} ve $K_2S_2O_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L Fe^{+2} , (b) 1 mmol/L Fe^{+2} , (c) 3 mmol/L Fe^{+2} (\blacklozenge Ölçülen, – Modellenen)

PS/Fe⁺² prosesleri ile *E. coli* giderimi için inaktivasyon katsayıları karşılaştırıldığında, logaritmik inaktivasyon grafiklerinde de gördüğümüz gibi k₁ ve k₂ katsayıları PS/Fe⁺² oranına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 4.33). Logaritmik bakteri grafiğinde de gördüğümüz gibi deney süresinin ilk 20 sn'sinde (ilk faz) hızlı 20. sn'den sonra (ikinci faz) inaktivasyon yavaşlamış ve bu nedenle k₁ değerleri k₂ değerlerinden yüksek bulunmuştur. K₂S₂O₈ diğer Fe⁺² konsantrasyonlarına kıyasla, 1 mmol/L Fe⁺² (1/0,33) ile aktive edildiğinde en yüksek k₁ değeri elde edilmiştir. k₂ değerlerinde ise büyük bir fark görülmemekle birlikte yine 1/0,33 oranı daha iyi giderim göstermiştir.



Şekil 4.33. *E. coli* inaktivasyonu için Fe^{+2} ve $K_2S_2O_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi
<u>b. P. aeruginosa</u>

 Fe^{+2} ile aktive edilmiş $K_2S_2O_8$ deneyleri sonucu oluşan *P. aeruginosa* inaktivasyonu için Bifazik modele göre belirlenen inaktivasyon eğrileri Şekil 4.34 gösterilmiştir.



Şekil 4.34. *P. aeruginosa* inaktivasyonu için Fe^{+2} ve $K_2S_2O_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L Fe^{+2} , (b) 1 mmol/L Fe^{+2} , (c) 3 mmol/L Fe^{+2} (\blacklozenge Ölçülen, – Modellenen)

3 mmol/L K₂S₂O₈ sülfat tuzunun 3 farklı Fe⁺² konsantrasyonu ile aktifleştirilmesi ile gerçekleştirilen dezenfeksiyon deneylerinde elde edilen k₁ ve k₂ inaktivasyon katsayıları karşılaştırılmıştır. PS/Fe⁺² proseslerinde, *P. aeruginosa* için Bifazik modelde belirlenen inaktivasyon katsayıları incelendiğinde, 0,15 mmol/L Fe⁺² iyonu konsantrasyonunda k₁ değerinin 0,03 olduğu görülmektedir. 1mmol/L Fe⁺² iyonu konsantrasyonunda k₁ değeri 0,65 ve k₂ değeri 0,07 iken 3 mmol/L Fe⁺² iyonu konsantrasyonunda k₁ değeri 0,35 ve k₂ değeri ise 0,07'dir. Buradan da anlaşılacağı

üzere, diğer PS/Fe⁺² oranlarına kıyasla, en yüksek inaktivasyon katsayı değeri optimum PS/Fe⁺² (1/0,33) oranında elde edilmiştir. Optimum PS/Fe⁺² oranının daha düşük (1/0,05) ve daha yüksek (1/1) oran ile yürütülen deneylerin inaktivasyon katsayıları düşmüştür. Optimum PS/Fe⁺² oranı inaktivasyon katsayıları ve logaritmik bakteri sonuçları ile örtüşmektedir (Şekil 4.35). Logaritmik bakteri grafiğinde de gördüğümüz gibi deney süresinin ilk 20 sn'sinde (ilk faz) hızlı 20. sn'den sonra (ikinci faz) inaktivasyon yavaşlamış ve bu nedenle k_1 değerleri k_2 değerlerinden yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.35. *P. aeruginosa* inaktivasyonu için $Fe^{+2} + K_2S_2O_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k₁ ve k₂ katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi

4.4.3. UV-C+Fe⁺² ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin İnaktivasyon Katsayıları

<u>a. E. coli</u>

UV-C/Fe⁺² ile aktive edilmiş $K_2S_2O_8$ deneyleri sonucu oluşan *E. coli* inaktivasyonu için Bifazik modele göre belirlenen inaktivasyon eğrileri Şekil 4.36'de gösterilmiştir.



Şekil 4.36. *E. coli* inaktivasyonu için UV-C, Fe^{+2} ve $K_2S_2O_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L Fe^{+2} , (b) 1 mmol/L Fe^{+2} , (c) 3 mmol/L Fe^{+2} (\diamond Ölçülen, – Modellenen)

UV-C/Fe⁺² ile oluşturulan SO₄^{•-} proseslerinde, *E. coli* için Bifazik modelde belirlenen inaktivasyon katsayıları incelendiğinde (Şekil 4.37), 0,15 mmol/L Fe⁺² iyonu konsantrasyonunda k₁ değerinin 1,42 ve k₂ değerinin 0,15 olduğu görülmektedir. 1 mmol/L Fe⁺² iyonu konsantrasyonunda k₁ değeri 2,38 ve k₂ değeri 0,12 iken 3 mmol/L Fe⁺² iyonu konsantrasyonunda k₁ değeri 0,12 ve k₂ değeri ise 0,12'dir. Yani k₁, 1 mmol/L Fe⁺² iyonu konsantrasyonunda en yüksek değeri alırken, 3 mmol/L Fe iyonu konsantrasyonunda ise en düşük değeri almıştır. UV-C/PS/Fe⁺² proseslerinde PS/Fe⁺² oranını önemi k₁ katsayılarından da açıkça görülmektedir. 1/0,05 (PS/Fe⁺²) oranını 1/0,33' e çıkardığımızda k₁ değeri yükselmiş, bu oranı 1/0,33'den 1/1 çıkardığımızda ise k₁ değerinde ani düşüş görülmüştür. En iyi inaktivasyon verimi, en yüksek k₁ katsayısı ile optimum PS/Fe⁺² (1/0,33) oranında olmuştur. Logaritmik bakteri grafiğinde de gördüğümüz gibi (Şekil 4.37) deney süresinin ilk 10 sn'sinde (ilk faz) hızlı 10. sn'den sonra (ikinci faz) inaktivasyon yavaşlamış ve bu nedenle k₁ değerleri k₂ değerlerinden yüksek bulunmuştur. Benzer bir çalışma yapan Rodríguez-Chueca ve ark. (2017b) 0,1 mmol/L PMS+0,1 mmol/L Fe⁺² +UV-A prosesinin *E. coli*' ye etkisini incelediklerinde, bifazik model yardımıyla belirledikleri k₁ (0,39) değerlerinin k₂ (0,002) değerlerinden yüksek olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.37. *E. coli* inaktivasyonu için UV-C+Fe⁺²+ K₂S₂O₈ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi

<u>b. P. aeruginosa</u>

UV-C/Fe⁺² ile aktive edilmiş $K_2S_2O_8$ deneyleri sonucu oluşan *P. aeruginosa* inaktivasyonu için Bifazik modele göre belirlenen inaktivasyon eğrileri Şekil 4.38'de gösterilmiştir.



Şekil 4.38. *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C+Fe⁺²+ K₂S₂O₈ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L Fe⁺², (b) 1 mmol/L Fe⁺², (c) 3 mmol/L Fe⁺² (\diamond Ölçülen, – Modellenen)

UV-C/Fe⁺² ile oluşturulan SO₄^{•-} proseslerinde, *P. aeruginosa* için Bifazik modelde belirlenen inaktivasyon katsayıları incelendiğinde (Şekil 4.39), 0,15 mmol/L Fe⁺² iyonu konsantrasyonunda k₁ değerinin 1,15 ve k₂ değerinin 0,12 olduğu görülmektedir. 1 mmol/L Fe iyonu konsantrasyonunda k₁ değeri 1,51 ve k₂ değeri 0,1 iken 3 mmol/L Fe iyonu konsantrasyonunda k₁ değeri 1,30 ve k₂ değeri ise 0,1'tir. UV-C/PS/Fe⁺² proseslerinde PS/Fe⁺² oranının önemi k₁ katsayılarından açıkça görülmektedir. k₁ değeri, Ps/Fe⁺² oranını 1/0,05 (1,15)'den 1/0,33 (1,51) çıkardığımızda yükselmiş, 1/0,33 (1,51) oranını 1/1 (1,30)'e düşürdüğümüzde az da olsa düşmüştür. En iyi inaktivasyon verimi, en yüksek k₁ katsayısı ile optimum PS/Fe⁺² (1/0,33) oranı olarak belirlenmiştir. UV-C/PS/Fe⁺² proseslerinde, *P. aeruginosa* popülasyonunun spesifik inaktivasyon oranlarının k₁>k₂ olduğu görülmüş, ilk anda (ilk 10 sn, ilk faz) SO4^{•-}' ne maruz kalan kısmın hızlı bir şekilde inaktivasyonunun gerçekleştiğini ve daha sonra (10 sn'den 60 sn'ye, ikinci faz) arta kalan kısımda inaktivasyonunun daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.39). Benzer bir çalışma yapan Rodríguez-Chueca ve ark. (2017b) 0,1 mmol/L PMS+0,1 mmol/L Fe+UV-A prosesinin *S. aureus*' e etkisini incelediklerinde, bifazik model yardımıyla belirledikleri k₁ (0,16) değerlerinin k₂ (0,006) değerlerinden yüksek olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.39. *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C+Fe⁺²+K₂S₂O₈ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi

P. aeruginosa ve *E. coli* karşılaştırıldığında, *E. coli*'nin $SO_4^{\bullet-}$ prosesleri ile daha fazla giderildiğini k₁ ve k₂ değerleri açıkça ortaya koymaktadır. Fe⁺² iyonu için belirlenen uygun konsantrasyon ile her bir bakterinin inaktivasyon katsayısının artması ile dezenfeksiyon verimliliğinin arttığı söylenebilir.

4.4.4. Farklı Yöntemlerle Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Üretildiği Proseslerde t4d Süreleri

 $SO_4^{\bullet-}$ leri ile dezenfeksiyon teknolojinin kapsamlı bir değerlendirmesinde dezenfektan dozajı ve aktivasyon yöntemi önemli bir rol oynamaktadır. $SO_4^{\bullet-}$ proseslerinin bulgularına genel bir bakış ve çeşitli $SO_4^{\bullet-}$ üretim sistemlerin sonuçlarının karşılaştırmasını kolaylaştırmak için, Bifazik modele göre 4-log inaktivasyon için gereken süreler (t_{4D}, sn) belirlenmiştir.

Şekil 4.40'da sülfat radikali üreten proseslerde E. coli bakterisinin 4-log inaktivasyonu için gereken süreler verilmiştir. UV-C/K₂S₂O₈ proseslerinde, 0,1 mmol/L K₂S₂O₈ tuzu uygulandığında E. coli bakterisinin 4 log E. coli inaktivasyonu için gereken süre UV-C prosesi ile neredeyse aynı kalırken (% 0,95), 3 mmol/L K₂S₂O₈ dozunda % 90 daha az zamana ihtiyaç duyulmuştur. UV-C/Na₂S₂O₈ proseslerinde de benzer durum gözlenmektedir. Na₂S₂O₈ tuzunun konsantrasyonu arttıkça 4 log *E. coli* inaktivasyonu için gereken süre 51,4 sn'den 9 sn'ye düşerek inaktivasyon süresinin % 85,71 azalması sağlanmıştır. UV-C/Oxone proseslerinde ise en düşük 0,1 mmol/L Oxone dozunda bile inaktivasyon süresinde (39,6 sn) % 37 azalma sağlanmıştır. Sülfat konsantrasyonunun artması ile 4 log inaktivasyon için gereken sürenin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Bu inaktivasyon süresindeki düşüş, sülfat konsantrasyonunun artması ile oluşan SO4^{•-}'lerinin artması ve pH değerlerinin düşmesinden kaynaklanmaktadır. Fakat SO4^{•-} proseslerinde, daha fazla sülfat kullanılması daha fazla zararlı DBP oluşuma neden olabilir. Bu yüzden daha az kimyasal ile daha uzun inaktivasyon süreleri tercih edilmektedir. Yine de diğer dezenfeksiyon yöntemlerine göre SO4^{•-}' leri, daha az DBP oluşumu sağlamaktadır (Xiao ve ark. 2019).

K₂S₂O₈/Fe⁺² proseslerinde 0,15, 1 ve 3 mmol/L Fe⁺² konsantrasyonları için t_{4D} değerleri sırası ile 58,8, 12 ve 28 sn, K₂S₂O₈/Fe⁺² prosesinin UV-C ile kombinasyonu sonucu sırası ile 7,2, 4,2 ve 4,8 sn olduğu tespit edilmiştir. Her iki proses için de en iyi 4 log inaktivasyon süresi 1 mmol/L Fe⁺² dozunda elde edilmiştir. Daha önce de belirttiğimiz gibi, 1/0,33'deki PS/Fe⁺² oranı en yüksek inaktivasyon potansiyeline sahiptir. Kullanılan optimum Fe⁺² dozu ile etkili dezenfeksiyon için optimum süre belirlenerek fazla metal iyonu kullanılması sonucu insan sağlığında ve ekosistemde oluşacak sorunları en aza indirmek mümkündür. Ayrıca UV-C/K₂S₂O₈/Fe⁺² kombine prosesin, K₂S₂O₈/Fe⁺² prosesine kıyasla inaktivasyon süresinde % 65-87 azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. UV-C ile aktifleştirilen (3 mmol/L K₂S₂O₈+Fe⁺²) SO₄••• i ile 4 log *E. coli* inaktivasyonu 6,3 sn'de elde edilirken, Fe⁺² ile aktifleştirilenden 3 mmol/L K₂S₂O₈ (farklı Fe⁺² dozlarında) 12-58 sn daha kısa olduğu görülmüştür. Bu durum, Fe⁺² iyonları ile aktifleştirilmiş proseslerin, UV-C radyasyonu ile aktifleştirilmiş proseslerden daha düşük aktivasyon potansiyeline sahip olduğunu açıkça göstermiştir.

UV-C/K₂S₂O₈ prosesinde Fe⁺² katalizörünün varlığı ve yokluğu değerlendirildiğinde, UV-C/K₂S₂O₈ aktivasyon sistemine (6,3 sn) 0,15 mmol/L Fe⁺² (7,2 sn) katalizörünün eklenmesi *E. coli* inaktivasyon süresinde düşüş olmadığını göstermiştir. Ancak optimum 1 mmol/L Fe⁺² dozunun kullanılması *E. coli* için t_{4D} sürelerini 6,3 sn'den 4,2 sn'ye düşürmüştür.



Şekil 4.40. Sülfat radikali üretilen proseslerde *E. coli* bakterisinin 4-log inaktivasyonu için gereken süreler (t_{4D})

Şekil 4.41'de ise sülfat radikali üreten proseslerde *P. aeruginosa* bakterisinin 4-log inaktivasyonu için gereken süreler verilmiştir. UV-C radyasyonu ile *P. aeruginosa* bakterisinin 4-log inaktivasyonu 99,6 sn temas süresinde elde edilmiştir. UV-C radyasyonunun en yüksek konsantrasyonda $K_2S_2O_8$ ve $Na_2S_2O_8$ tuzu (3mmol/L) ile birlikte kullanılması sonucu t_{4D} değerleri sırasıyla 36 ve 38,4 sn'ye düşmüştür. Aynı konsantrasyonda Oxone tuzu ilavesi ise t_{4D} değerini 4,8 sn' ye düşürmüştür. UV-C radyasyonuna ek olarak PMS tuzunun kullanılması inaktivasyon süresini % 95,18 oranında azaltmıştır.

 $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ proseslerinde 0,15, 1 ve 3 mmol/L Fe⁺² konsantrasyonları için t_{4D} değerleri sırası ile 114, 25,2 ve 43,2 sn, $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ prosesinin UV-C ile kombinasyonu sonucu sırası ile 13,3, 6,6 ve 7,8 sn olduğu görülmüştür. Bu durum, UV-C/K₂S₂O₈/Fe⁺² prosesinin, $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ prosesine kıyasla inaktivasyon süresini % 73,8-88,3 azalttığını göstermiştir. Ayrıca UV-C ile aktifleştirilen sülfat radikalleri ile 4 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu, Fe⁺² ile aktifleştirilenden daha kısa inaktivasyon süresi gerektirmiştir. Bu durum, Fe⁺² iyonlarının, UV-C radyasyonunundan daha düşük aktivasyon potansiyeline sahip olduğunu açıkça göstermiştir (Marjanovic ve ark. 2018, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019a).

UV-C/K₂S₂O₈ prosesine optimum doz olan 1 mmol/L Fe⁺² katalizörünün eklenmesi *P. aeruginosa* bakterisinin t_{4D} süresini 36 sn'den 6,6 sn'ye düşürmüştür. UV-C/K₂S₂O₈ prosesinde Fe⁺² katalizörünün varlığı *P. aeruginosa* bakterisinin 4-log inaktivasyon süresini önemli ölçüde düşürmüştür.



Şekil 4.41. Sülfat radikali üreten proseslerde *P. aeruginosa* bakterisinin 4-log inaktivasyonu için gereken süreler (t_{4D})

Çizelge 4.1'de Bifazik model ile belirlenen dezenfeksiyon metodlarının bazı parametreleri verilmiştir. Doğrusal olmayan inaktivasyon eğrileri için, sadece R² varsayımı ile model belirlemek yetersiz olabildiğinden RMSE parametresi de uygunluğun belirlenmesinde kullanılmaktadır (Geeraerd ve ark. 2005). Deneysel veriler sonucu yapılan modellemelerden elde edilen verilere göre, yüksek bir R² ve düşük RMSE değeri ile Bifazik model uygunluğu kanıtlanmıştır.

	E. coli					P. auroginosa			
Aktifleştirme	SO•								
Metodu	Kaynağı	k 1	k 2	R ² /RMSE	T _{4D}	k 1	k 2	R ² /RMSE	T _{4D}
UV-C	-	0,26	0,04	0,98/0,34	63	0,25	0,05	0,99/0,14	99,6
UV-C	0,1mmol/	0,47	0,06	0,99/0,21	62,4	0,29	0,06	0,99/0,18	91,2
	L K ₂ S ₂ O ₈								
UV-C	0,5mmol/	0,56	0,07	0,98/0,29	48	0,45	0,07	1/0,09	82,8
	$L K_2 S_2 O_8$	0.92	0.00	0.00/0.24	16.0				
UV-C	Immol/L K2S2Os	0,85	0,08	0,99/0,24	10,8	-	-	-	-
UV-C	2mmol/L	2,65	0,11	0,99/0,21	9,9	0,62	0,08	0,99/0,24	68,4
	$K_2S_2O_8$,	,	, ,	,	,	,	, ,	,
UV-C	3mmol/L	1,77	0,11	0,97/0,58	6,3	0,82	0,08	0,99/0,26	36
	$K_2S_2O_8$	0.04	0.00	0.00/0.04		0.00	0.05	0.00/0.00	
UV-C	0,1mmol/ L Na2S2O0	0,26	0,03	0,99/0,24	51,4	0,30	0,05	0,99/0,20	90
UV-C	0.5mmol/	0.53	0.07	0.98/0.30	52.8	0.35	0.06	0.99/0.15	82.8
0 + 0	$L Na_2S_2O_8$	•,••	-,		,-	•,==	.,	•,	,-
UV-C	2mmol/L	1,94	0,11	1,00/0,19	14,4	0,30	0,05	0,99/0,19	68,4
	Na ₂ S ₂ O ₈								
UV-C	3mmol/L	1,12	0,02	0,98/0,46	9	1,18	0,09	0,99/0,30	38,4
		0.50	0.00	0.00/0.29	20.6	0.20	0.05	0.00/0.10	(0)
UV-C	U,1MMOI/ I Oyone	0,39	0,08	0,99/0,28	39,0	0,39	0,03	0,99/0,19	00
UV-C	0.5mmol/	1.04	0.09	0.99/0.37	13.2	0.70	0.08	0.98/0.33	37.2
0,00	L Oxone	-,	-,	•,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	,-		-,	•,• •,• •,• •	
UV-C	2mmol/L	1,60	0,12	0,96/0,66	7,2	0,82	0,10	0,98/0,40	18
	Oxone								
UV-C	3mmol/L	2,89	0,14	0,98/0,42	3,6	2,19	0,14	0,98/0,43	4,8
0.15 mmol/I	3mmol	0.60	0.05	0.98/0.31	58.8	0.28	0.03	0.98/0.25	114
Fe ⁺²	$K_2S_2O_8$	0,00	0,05	0,70/0,51	50,0	0,20	0,05	0,70/0,25	114
1 mmol/L	3mmol/L	0,86	0,09	0,99/0,39	12	0,65	0,07	0,99/0,30	25,2
Fe ⁺²	$K_2S_2O_8$								
3 mmol/L	3mmol/L	0,51	0,08	1,00/0,18	24	0,35	0,07	0,99/0,24	43,2
$\frac{\mathbf{F}\mathbf{e}^{+2}}{\mathbf{I}\mathbf{W}\mathbf{C}+0.15}$	K2S2U8	1.40	0.15	0.00/0.22	7.2	1.05	0.12	0.00/0.26	12.0
0.0 - C + 0.15 mmol/L Fe ⁺²	SININOI/L K2S2Og	1,42	0,13	0,99/0,33	1,2	1,03	0,12	0,99/0,20	15,2
UV-C + 1	3mmol/L	2.38	0.12	0,95/0.80	4.2	1.51	0.10	0.94/0.85	6,6
mmol/L Fe ⁺²	K2S2O8	,	- ,		,-	,	- ,= -	, ,	- , -
UV-C + 3	3mmol/L	2,05	0,12	0,99/0,26	4,8	1,30	0,10	0,98/0,39	7,8
mmol/L Fe ⁺²	$K_2S_2O_8$								

Çizelge 4.1. Bifazik model ile belirlenen dezenfeksiyon metodlarının bazı parametreleri

5. SONUÇ

Bu çalışmada, UV-C radyasyonu ve Fe⁺² aktivasyonu ile elde edilen SO4^{•-}' lerinin, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyonu üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. SO4^{•-} kaynağı olarak K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone tuzları kullanılmıştır. Deneysel verilere karşılık gelen inaktivasyon eğrileri ile, Microsoft Excel eklenti aracı GInafit (Geeraerd ve Van Impe Inactivation Fitting Tool) kullanılarak inaktivasyon katsayıları (k₁ ve k₂) belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Sülfat tuzlarının tek başlarına bakteri inaktivasyonunda etkisi olmamıştır. Katalizör ilave etmeden UV-C radyasyonunun, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin giderimleri sırası ile 5,22 ve 4,34 log olarak belirlenmiştir. UV-C radyasyonunun, PS ve PMS tuzları ile birlikte kullanılması bakteri inaktivasyon verimini arttırmıştır.
- UV-C/K₂S₂O₈, UV-C/Na₂S₂O₈ ve UV-C/Oxone proseslerinde, PS kaynağı olan Na₂S₂O₈ ve K₂S₂O₈ tuzları benzer bakteri inaktivasyonu gösterirken, en yüksek inaktivasyon PMS kaynağı olan Oxone tuzunun kullanılması ile gerçekleşmiştir. Bu da fotokimyasal aktivasyon sırasında PMS ile HO• ve SO₄•- üretilirken, PS ile iki SO₄•- 'nin üretilmesi olarak açıklanabilir. Ayrıca sülfat tuzlarının artması da bakteri inaktivasyonunu arttırmıştır.
- Fe⁺² ile SO4^{•-} oluşumunun etkisini ortaya koyabilmek için yapılan deneylerde, UV-C radyasyonu ile gerçekleştirilen K₂S₂O₈/Fe⁺² prosesleri, K₂S₂O₈/Fe⁺² proseslerinden daha fazla bakteri inaktivasyonu sağlamıştır. UV-C/K₂S₂O₈/Fe⁺² ve K₂S₂O₈/Fe⁺² proseslerinde, PS/Fe⁺² oranının inaktivasyon verimi için önemli olduğu görülmüştür. 1/0,15, 1/0,33 ve 1/1 (PS/Fe⁺²) oranında yapılan deneyler sonucunda 1/0,33 oranında optimum giderim verimi gerçekleşmiştir. Bu oranın düşmesi veya yükselmesi bakteri giderim verimini düşürmüştür.
- Oxone ve Fe⁺² kullanımı sırasında pH düşüşlerinin önemli olduğu ve sağlık etkisi oluşturmaması adına sınır pH düzeylerinin üzerinde kalan değerler dikkate

alındığında, Oxone'un düşük dozlarında ve Fe⁺² nin optimum oranında düşük dezenfeksiyon süresi ile daha iyi verimler elde edildiği görülmüştür.

- UV-C radyasyonu ve/veya Fe⁺² aktivasyonu ile elde edilen SO4^{•-} prosesleri ile *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyon hızı *E. coli*'ye göre daha az olmuş, *P. aeruginosa*'nın SO4^{•-}' ne karşı daha dirençli olduğu bulunmuştur.
- GInafit programındaki Bifazik modele göre belirlenen k₁ ve k₂ inaktivasyon katsayıları karşılaştırıldığında, k₁ katsayılarının k₂ katsayılarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, uyguladığımız tüm SO4^{•-} üretimi proseslerinde yaklaşık ilk 10 20 sn sürelerinde hızlı inaktivasyon gerçekleştiğini göstermiştir.
- Çeşitli SO4^{•-} üretim sistemlerinin sonuçlarının karşılaştırmasında kullandığımız 4-log inaktivasyonu için gereken süreler (t_{4D}) değerlendirildiğinde, en hızlı t_{4D} inaktivasyon süresi, ikili aktivasyon faktörü kullanılan UV-C/K₂S₂O₈/Fe⁺² prosesinde (4,2 sn'de) gerçekleşmiştir.

Fe⁺² ve UV-C ile aktifleştirilen sülfat radikali bazlı ileri oksidasyon prosesleri ile *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin dezenfeksiyonu içme suyu arıtımında uygun bir yöntem olarak öngörülebilir. Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde düşük pH'da çalışılsa da, insan sağlığına zararlı etkisini ortadan kaldırmak ve kimyasallarla ilişkili maliyeti düşürmek için içme suyu arıtma tesislerinde nötr pH'larda da etkili bir dezenfeksiyon alternatifi olarak kullanılabilir. İleride yapılacak çalışmalara temel teşkil edecek bu çalışmaya ek olarak farklı metal iyonları ve bakteri türleri ile sıcaklık ve pH gibi farklı parametrelerin etkileri de değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

Abeledo-Lameiro, M. J., Polo-López, M. I., Ares-Mazás, E., Gómez-Couso, H. 2019. Inactivation of the waterborne pathogen Cryptosporidium parvum by photo-Fenton process under natural solar conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 253: 341-347.

Adewuyi, Y. G., Owusu, S. O. 2006. Ultrasound-induced aqueous removal of nitric oxide from flue gases: effects of sulfur dioxide, chloride, and chemical oxidant. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(38): 11098-11107.

Ahmadi, M., Ghanbari, F. 2016. Optimizing COD removal from greywater by photoelectro-persulfate process using Box-Behnken design: assessment of effluent quality and electrical energy consumption. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(19): 19350-19361.

Albert, I., Mafart, P. 2005. A modified Weibull model for bacterial inactivation. *International journal of food microbiology*, 100(1-3), 197-211.

Anipsitakis, G. P. 2005. Cobalt/peroxymonosulfate and related oxidizing reagents for water treatment. Doctoral dissertation, University of Cincinnati, Ohio.

Anipsitakis, G. P., Dionysiou, D. D. 2003. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environmental science & technology*, 37(20): 4790-4797.

Anipsitakis, G. P., Tufano, T. P., Dionysiou, D. D. 2008. Chemical and microbial decontamination of pool water using activated potassium peroxymonosulfate. *Water research*, 42(12): 2899-2910.

Anonim 2005. Sağlık Bakanlığı, İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik. *Resmi Gazete*, 17(02): 2005.

Arellano, M., Pazos, M., Sanromán, M. Á. 2019. Sulfate Radicals-Based Technology as a Promising Strategy for Wastewater. *Water*, 11(8), 1695.

Avşar, E., Karadağ, S. G., Toröz, İ., Hanedar, A. 2017. İstanbul Ömerli ham suyunda dezenfeksiyon amaçlı klor dioksit kullanımının dezenfeksiyon yan ürün (DYÜ) oluşumuna etkisinin araştırılması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(3): 298-303.

B.,Sampaio, A., Peres, J. A. 2017. Disinfection of simulated and real winery wastewater using sulphate radicals: Peroxymonosulphate/transition metal/UV-A LED oxidation. *Journal of Cleaner Production*, 149: 805-817.

Bandala, E. R., González, L., Sanchez-Salas, J. L., Castillo, J. H. 2012. Inactivation of Ascaris eggs in water using sequential solar driven photo-Fenton and free chlorine. *Journal of Water and Health*, 10(1): 20-30.

Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A, Zazo, J. A., Rodriguez, J. J. 2008. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 83(10): 1323–1338.

Behrman, E. J., Dean, D. H. 1999. Sodium peroxydisulfate is a stable and cheap substitute for ammonium peroxydisulfate (persulfate) in polyacrylamide gel electrophoresis. *Journal of chromatography. B, Biomedical sciences and applications*, 723(1-2): 325.

Bigelow, W. D., Esty, J. R. 1920. The thermal death point in relation to time of typical thermophilic organisms. *The Journal of Infectious Diseases*, 602-617.

Bogdan, J., Zarzyńska, J., Pławińska-Czarnak, J. 2015. Comparison of infectious agents susceptibility to photocatalytic effects of nanosized titanium and zinc oxides: a practical approach. *Nanoscale research letters*, 10(1): 1-15.

Bolton, J.R., K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, 2001. Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation technologies for Both Electric and Solar Driven Systems. *Pure Appl. Chem.* 73(4): 627-637.

Bossmann, S. H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., Braun, A. M. 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(28): 5542-5550.

Braun, D. 1996. Initiation of free radical polymerization by thermal cleavage of carbon-carbon bonds. *In Macromolecular Symposia*. Basel: Hüthig & Wepf Verlag, 111(1): 63-71.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman,W.P., Ross, A.B. 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17: 513–886.

Centers for Disease Control and Prevention (CDC). 2014. Pseudomonas aeruginosa in Healthcare Settings.

Cerf, O., 1977. A review: tailing of survival curves of bacterial spores. *J. ApplBacteriol.* 42: 1-19.

Chakma, S., Praneeth, S., Moholkar, V. S. 2017. Mechanistic investigations in sonohybrid (ultrasound/Fe⁺²/UVC) techniques of persulfate activation for degradation of Azorubine. *Ultrasonics sonochemistry*, 38: 652-663.

Chromostat, N., De Laat, J., Doré, M., Suty, H., Pouillot, M. 1993. Étude de la dégradation de triazine par O₃/H₂O₂ et O₃. Cinétique et sous-produits de dégradation. *Water Supply*, 11: 149-157.

Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Benigna, I., Sorlini, S., Torretta, V. 2018. Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants. *Sustainability*, 10(1): 86.

Corporation, F., 2001. Technical Information. *PeroxyChem*. <u>http://www.peroxychem.com/media/90826/AOD_Brochure_Persulfate.pdf</u> (Erişim tarihi: 14.07.2020).

Coroller, L., Leguérinel, I., Mettler, E., Savy, N., Mafart, P. 2006. General model, based on two mixed Weibull distributions of bacterial resistance, for describing various shapes of inactivation curves. *Applied and Environmental Microbiology*, *72*(10), 6493-6502.

Crane, R. A., Scott, T. B. 2012. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of hazardous materials*, 211: 112-125.

Crissot, F. 1996. Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. University of Poitiers, Poitiers, France.

Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., Fernández-González, C. 2020. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, 12(1): 102.

Çakmak, Y. K. 2013. Yüksek gerilimli elektrik deşarjı kullanılarak fenolik bileşiklerin giderimi. *Doktora Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta. **De Victorica J, Galván M., 2001.** *Pseudomonas aeruginosa* as an indicator of health risk in water for human consumption. *Water Science and Technology*, 43: 49–52.

DEH 1993. Microbiological Aspects of the Disinfection of Sewage Effluents, Environment Technical Report – Policy Review Paper, *Queensland Department of Environment and Heritage (DEH)*, Brisbane.

Devi, L. G., Munikrishnappa, C., Nagaraj, B., Rajashekhar, K. E. 2013. Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374: 125-131.

Devi, P., Das, U., Dalai, A. K. 2016. In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of the Total Environment*, 571: 643-657.

Dogliotti, L., Hayon, E., 1967. Flash photolysis of per[oxydi]sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions. *The Journal of Physical Chemistry*, July, 71(8): 2511–2516.

Dokuzoğlu, Z. 2008. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyon İşlemiyle Biyolojik Arıtılabilirliğinin Artırılması. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Dotson, A. D., Metz, D., Linden, K. G. 2010. UV/H₂O₂ treatment of drinking water increases post-chlorination DBP formation. *Water Research*, 44(12): 3703-3713.

Druggan, P., Iversen, C. 2011. Culture Media for Food Spoilage Bacteria of the Order Pseudomonadales: Pseudomonas, Acinetobacter and Psychrobacter spp. *In Handbook of Culture Media for Food and Water Microbiology*, 482-507.

Duan, X., Sun, H., Kang, J., Wang, Y., Indrawirawan, S., Wang, S. 2015. Insights into heterogeneous catalysis of persulfate activation on dimensional-structured nanocarbons. *Acs Catalysis*, 5(8): 4629-4636.

Duan, X., Zhou, X., Wang, R., Wang, S., Ren, N. Q., Ho, S. H. 2020. Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 128207.

EPA 2011. Water Treatment Manual–Disinfection. Process Design Manual U.S. EPA, Wexford, Ireland.

Fahey, R. J. 1990. The UV effect on wastewater. *Water Engineering and Management WENMD* 2, 137(12).

Fan, Y., Ji, Y., Kong, D., Lu, J., Zhou, Q. 2015. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. *Journal of hazardous materials*, 300: 39-47.

Fenton, H. J. H. 1894. LXXIII.Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions,* 65: 899-910.

Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr, J. N. 1986. Atmospheric chemistry. *Fundamentals and experimental techniques*.

Flanagan, J., Griffith, W. P., Skapski, A. C. 1984. The active principle of Caro's acid, HSO₅: X-ray crystal structure of KHSO₅H₂O. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 23: 1574-1575.

Furman, O., Teel, A., Watts, R.J. 2010. Mechanism of Base Activation of Persulfate. *Environ. Sci. Technol.* 44: 6423–6428.

Furman, O.S., Teel, A.L., Ahmad, M., Merker, M.C., Watts, R.J., 2011. Effect of basicity on persulfate reactivity. *J. Environ. Eng.*, 137: 241–247.

Galeano, L. A., Guerrero-Flórez, M., Sánchez, C. A., Gil, A., Vicente, M. Á. 2017. Disinfection by chemical oxidation methods. In Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment, *Springer, Cham.* 257-295. Galey, C., Paslawski, D. 1993. Élimination des micropolluants par l'ozone couplé avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de potabilisation de l'eau. *L'eau, l'industrie, les nuisances,* 161: 46-49.

Gao, Y. Q., Gao, N. Y., Deng, Y., Yang, Y. Q., Ma, Y. 2012. Ultraviolet (UV) lightactivated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chemical Engineering Journal*, 195: 248-253.

Garkusheva, N., Matafonova, G., Tsenter, I., Beck, S., Batoev, V., Linden, K. 2017. Simultaneous atrazine degradation and *E. coli* inactivation by simulated solar photo-Fenton-like process using persulfate. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(9): 849-855.

Gasset, M., Martínez del Pozo, A., Onaderra, M., Gavilanes, J. G. 1989. Study of the interaction between the antitumour protein α -sarcin and phospholipid vesicles. *Biochemical Journal*, 258(2): 569-575.

Gayán, E., Monfort, S., Álvarez, I., Condón, S. 2011. UV-C inactivation of Escherichia coli at different temperatures. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 12(4): 531-541.

Geeraerd, A. H., Herremans, C. H., Van Impe, J. F. 2000. Structural model requirements to describe microbial inactivation during a mild heat treatment. *International journal of food microbiology*, 59(3), 185-209.

Geeraerd, A. H., Valdramidis, V. P., Van Impe, J. F. 2005. GInaFiT, a freeware tool to assess non-log-linear microbial survivor curves. *International journal of food microbiology*, 102(1), 95-105.

Ghanbari, F., Moradi, M. 2017. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 310: 41-62.

Giannakis, S., Voumard, M., Grandjean, D., Magnet, A., De Alencastro, L. F., Pulgarin, C. 2016. Micropollutant degradation, bacterial inactivation and regrowth risk in wastewater effluents: Influence of the secondary (pre) treatment on the efficiency of Advanced Oxidation Processes. *Water research*, 102: 505-515.

Goldstein, S., Aschengrau, D., Diamant, Y., Rabani, J. 2007. Photolysis of aqueous H_2O_2 : quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors. *Environmental science & technology*, 41(21): 7486-7490.

Gomes, J., Matos, A., Gmurek, M., Quinta-Ferreira, R. M., Martins, R. C. 2019. Ozone and photocatalytic processes for pathogens removal from water: a review. *Catalysts*, 9(1): 46.

Gök, N. 2007. İçmesularında Ön Klorlama İle Thm Oluşumu Ve Engelleyici Alternatif Ön Dezenfeksiyon Yöntemleri. *Y.Lisans Tezi*, HRÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Şanlıurfa.

Guay, C., Rodriguez, M., Serodes, J. 2005. Using ozonation and chloramination to reduce the formation of trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water. *Desalination*, 176(1-3): 229-240.

Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D. N., Rodríguez-Chueca, J. 2018. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. *Water*, 10(12): 1828.

Haber, F., Weiss, J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 147(861): 332-351.

Hanzon, B. D., Vigilia, R. 1999. Just the facts. Water environment & technology, 11(11): 34-42.

Hardalo C, Edberg SC. 1997. *Pseudomonas aeruginosa*: Assessment of risk from drinking-water. *Critical Reviews in Microbiology*, 23: 47–75.

Health Canada 2020. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document -Escherichia coli. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. (Catalogue No. H129-27/2020E-PDF).

Hernandez, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R. 2002. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of hazardous materials*, 92(1): 33-50.

Hijnen, W.A.M., Beerendonk, E.F., Medema, G.J., 2006. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan(o-o)cysts in water; a review. *Water Res.* 40(1): 3-22.

Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S., Arakawa, R. 2005. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environmental Science & Technology*, 39(7): 2383-2388.

House, D. A., 1961. Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate. *Chemical Reviews*, 62(3): 185–203.

Hu, P., Long, M. 2016. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Appl. Catal. B Environ.* 181: 103–117.

Hua, G., Reckhow, D. A. 2007. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Research*, 41(8): 1667-1678.

Huang, K. C., Couttenye, R. A., Hoag, G. E., 2002. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). Chemosphere, Issue 49: 413-420.

Hussain, H., Green, I. R., Ahmed, I. 2013. Journey describing applications of oxone in synthetic chemistry. *Chemical reviews*, 113(5): 3329-3371.

Ike, I. A., Linden, K. G., Orbell, J. D., Duke, M. 2018. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 338: 651-669.

Ingerson-Mahar, M., Reid, A. 2011. FAQ: E. Coli: Good, Bad, and Deadly. A *report from the American Academy of Microbiology*.

Ishii, S., Sadowsky, M. J. 2008. Escherichia coli in the environment: implications for water quality and human health. *Microbes and Environments*, 23(2): 101-108.

İsmail, L., Ferronato, C., Fine, L., Jaber, F., Chovelon, J. M. 2017. Elimination of sulfaclozine from water with SO4– radicals: evaluation of different persulfate activation methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201: 573-581.

Jang, J., Jang, M., Mui, W., Delcomyn, C. A., Henley, M. V., Hearn, J. D. 2010. Formation of active chlorine oxidants in saline-oxone aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 44(11): 1018-1026.

Karbasi, M., Karimzadeh, F., Raeissi, K., Giannakis, S., Pulgarin, C. 2020. Improving visible light photocatalytic inactivation of E. coli by inducing highly efficient radical pathways through peroxymonosulfate activation using 3-D, surfaceenhanced, reduced graphene oxide (rGO) aerogels. *Chemical Engineering Journal*, *396*, 125189. Keloğlu, B., Öztürk, Ş., Yalçın, S. 2019. Atık sudan izole edilen Pseudomonas spp. suşları ile kurşun ve nikel ağır metallerinin giderimi. *Türk Hijyen Ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 289.

Khalifa, A. B. H., Moissenet, D., Thien, H. V., Khedher, M. 2011. Les facteurs de virulence de Pseudomonas aeruginosa: mécanismes et modes de régulations. *In Annales de biologie clinique*. 69(4): 393-403.

Kim, J. Y., Lee, C., Sedlak, D. L., Yoon, J., Nelson, K. L. 2010. Inactivation of MS2 coliphage by Fenton's reagent. *Water research*, 44(8): 2647-2653.

Koller L. R. 1965. Ultraviolet Radiation. 2nd edn, Wiley, New York, 1–312.

Kolthoff, I. M., Miller, I. K. 1951. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *Journal of the American Chemical Society*, 73(7): 3055-3059.

Kommineni, S., Chowdhury, Z., Kavanaugh, M., Mishra, D., Croue, J. P. 2008. Advanced oxidation of methyl-tertiary butyl ether: pilot study findings and full-scale implications. *Journal of Water Supply: Research and Technology*—*AQUA*, 57(6): 403-418.

Kulik, N., Trapido, M., Goi, A., Veressinina, Y., Munter, R. 2008. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*, 70(8): 1525-1531

Kumar, J. K., Pandit, A. B. 2012. Drinking water disinfection techniques. *CRC Press*. Labas, M. D., Zalazar, C. S., Brandi, R. J., Cassano, A. E. 2008. Reaction kinetics of bacteria disinfection employing hydrogen peroxide. *Biochemical Engineering Journal*, 38(1): 78-87.

Leclerc, H. 2003. Relationships between common water bacteria and pathogens in drinking-water. *Heterotrophic Plate Counts and Drinking-water Safety. London: IWA Publishing*, 80-118.

Legrini, O., Oliverose, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* 93: 671-698.

Li, B., Li, L., Lin, K., Zhang, W., Lu, S., Luo, Q. 2013. Removal of 1,1,1trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process. *Ultrasonics sonochemistry*, 20(3): 855-863.

Liang, C., Su, H.W. 2009. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48: 5558–5562.

Lin, C.-C., Wu, M.-S., 2014. Degradation of ciprofloxacin by U /S₂O₈²⁻ process in a large photoreactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 285: 1-6.

Lin, K. Y. A., Chen, B. J. 2017. Prussian blue analogue derived magnetic carbon/cobalt/iron nanocomposite as an efficient and recyclable catalyst for activation of peroxymonosulfate. *Chemosphere*, 166, 146-156.

Liu, C.S., Shih, K., Sun, C.X., Wang, F. 2012. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Sci. Total Environ*. 416: 507–512.

Manning, S. D. 2010. Escherichia coli infections. Infobase Publishing.

Marjanovic, M., Giannakis, S., Grandjean, D., de Alencastro, L. F., Pulgarin, C. 2018. Effect of μ M Fe addition, mild heat and solar UV on sulfate radical-mediated inactivation of bacteria, viruses, and micropollutant degradation in water. *Water research*, 140: 220-231.

Matzek, L. W., Carter, K. E. 2016. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. *Chemosphere*, 151: 178-188.

Meunier, B. 1992. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chemical Reviews*, 92(6): 1411-1456.

Mirza-Aghayan, M., Tavana, M. M., Boukherroub, R. 2014. Direct oxidative synthesis of nitrones from aldehydes and primary anilines using graphite oxide and Oxone. *Tetrahedron Letters*, 55(40): 5471-5474.

Mishra, N. S., Reddy, R., Kuila, A., Rani, A., Mukherjee, P., Nawaz, A., Pichiah, S. 2017. A review on advanced oxidation processes for effective water treatment. *Current World Environment*, 12(3): 470.

Momba, M. N., Cloete, T. E., Venter, S. N., Kfir, R. 1998. Evaluation of the impact of disinfection processes on the formation of biofilms in potable surface water distribution systems. *Water Science and Technology*, *38*(8-9): 283-289.

Munter, R. 2001. Advanced oxidation processes–current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50(2): 59-80.

Muthuvel, I., Swaminathan, M. 2007. Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe (III)–Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Communications*, 8(7): 981-986.

Nataro JP, Kaper JB. 1998. Diarrheagenic Escherichia coli. *Clinical Microbiology Reviews*, 11: 142–201.

Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H. 2010. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2): 1-26.

Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R. W. 1977. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 99(1): 163-164.

Nfodzo, P., Choi, H. 2011. Triclosan decomposition by sulfate radicals: effects of oxidant and metal doses. *Chem. Eng. J.* 174: 629–634.

Nyangaresi, P. O., Qin, Y., Chen, G., Zhang, B., Lu, Y., Shen, L. 2019. Comparison of UV-LED photolytic and UV-LED/TiO₂ photocatalytic disinfection for Escherichia coli in water. *Catalysis Today*, 335: 200-207.

O'Dowd, K., Pillai, S. C. 2020. Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 104063.

Oppenlander, T. 2007. Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts. *John Wiley & Sons.*

Ortega-Gómez, E., García, B. E., Martín, M. B., Ibáñez, P. F., Pérez, J. S. 2013. Inactivation of Enterococcus faecalis in simulated wastewater treatment plant effluent by solar photo-Fenton at initial neutral pH. *Catalysis Today*, 209: 195-200.

Oturan, M. A., Aaron, J. J. 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23): 2577-2641.

Paillard, H. 1988. Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system. *Water research*, 22: 91-103.

Paillard, H. 1994. Étude de la min'eralisation de la mati`ere organique dissoute en milieu aqueux dilu'e par ozonation, oxydation avanc'ee O_3/H_2O_2 et ozonation catalytique h'et'erog`ene. *PhD thesis*, University of Poitiers, Poitiers, France.

Paul, J., Naik, D. B., Bhardwaj, Y. K., Varshney, L. 2014. Studies on oxidative radiolysis of ibuprofen in presence of potassium persulfate. *Radiation Physics and Chemistry*, 100: 38-44.

Peleg, M., Cole, M. B. 1998. Reinterpretation of microbial survival curves. *Critical Reviews in Food Science*, *38*(5), 353-380.

Peleg, M. 2006. Advanced quantitative microbiology for foods and biosystems: models for predicting growth and inactivation. *CRC Press.*

Peyton, G. R., Glaze, W. H., 1988. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environmental Science & Technology*, 22(7): 761-767.

Phillips R. 1983. Sources and Applications of Ultraviolet Radiation. Academic Press Inc., New York.

Pichel, N., Vivar, M., Fuentes, M. 2019. The problem of drinking water access: A review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods. *Chemosphere*, 218: 1014-1030.

Pignatello, J. J. 1992. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5): 944-951.

Qi, H., Huang, Q., Hung, Y.-C. 2018. Efficacy Of Activated Persulfate in inactivating Escherichia Coli O157:H7 And Listeria Monocytogenes. *International Journal of Food Microbiology*, 284: 40-47.

Qi, W., Zhu, S., Shitu, A., Ye, Z., Liu, D. 2020. Low concentration peroxymonosulfate and UVA-LED combination for E. coli inactivation and wastewater disinfection from recirculating aquaculture systems. *Journal of Water Process Engineering*, 36: 101362.

Rattanakul, S., Oguma, K. 2018. Inactivation kinetics and efficiencies of UV-LEDs against Pseudomonas aeruginosa, Legionella pneumophila, and surrogate microorganisms. *Water Research*, 130: 31-37.

Rattanakul, S., Oguma, K., Sakai, H., Takızawa, S. 2014. Inactivation of viruses by combination processes of UV and chlorine. *Journal of Water and Environment Technology*, 12(6): 511-523.

Reisner, T. 2016. Application Of Persulfate For Water And Wastewater Treatment. Doctoral dissertation, *MSc Thesis*, Tallinn University of Technology.

Rincon, A. G., Pulgarin, C. 2004. Bactericidal action of illuminated TiO_2 on pure Escherichia coli and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(2): 99-112.

Rodríguez-Chueca, J., García-Cañibano, C., Lepistö, R. J., Encinas, Á., Pellinen, J., Marugán, J. 2019b. Intensification of UV-C tertiary treatment: Disinfection and removal of micropollutants by sulfate radical based Advanced Oxidation Processes. *Journal of hazardous materials*, 372: 94-102.

Rodríguez-Chueca, J., Giannakis, S., Marjanovic, M., Kohantorabi, M., Gholami, M. R., Grandjean, D., Alencastro, L.F., Pulgarín, C. 2019a. Solar-assisted bacterial disinfection and removal of contaminants of emerging concern by Fe^{2+} -activated HSO₅⁻ vs. S₂O₈²⁻in drinking water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248: 62-72.

Rodríguez-Chueca, J., Moreira, S. I., Lucas, M. S., Fernandes, J. R., Tavares, P. B., Sampaio, A., Peres, J. A. 2017a. Disinfection of simulated and real winery wastewater using sulphate radicals: Peroxymonosulphate/transition metal/UV-A LED oxidation. *Journal of Cleaner Production*, 149: 805-817.

Rodríguez-Chueca, J., Silva, T., Fernandes, J. R., Lucas, M. S., Puma, G. L., Peres, J. A., Sampaio, A. 2017b. Inactivation of pathogenic microorganisms in freshwater

using HSO₅⁻/UV-A LED and HSO₅⁻/Mn⁺/UV-A LED oxidation processes. *Water research*, 123: 113-123.

Santos, A. L., Oliveira, V., Baptista, I., Henriques, I., Gomes, N. C., Almeida, A., Correia, A., Cunha, Â. 2013. Wavelength dependence of biological damage induced by UV radiation on bacteria. *Archives of microbiology*, 195(1), 63-74.

Savageau, M.A. 1983. Escherichia coli habitats, cell types, and molecular mechanisms of gene control. *Am. Nat.* 122:732–744.

Schumb, W. C., Satterfield, C. N., Wentworth, R. L. 1955. Hydrogen peroxide.

Sedlak, D. L., Andren, A. W. 1991. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, 25(4): 777-782.

Semitsoglou-Tsiapou, S., Templeton, M. R., Graham, N. J., Leal, L. H., Martijn, B. J., Royce, A., Kruithof, J. C. 2016. Low pressure UV/H₂O₂ treatment for the degradation of the pesticides metaldehyde, clopyralid and mecoprop–kinetics and reaction product formation. *Water research*, 91: 285-294.

Serna-Galvis, E. A., Salazar-Ospina, L., Jiménez, J. N., Pino, N. J., Torres-Palma, R. A. 2020. Elimination of carbapenem resistant Klebsiella pneumoniae in water by UV-C, UV-C/persulfate and UV-C/H₂O₂. Evaluation of response to antibiotic, residual effect of the processes and removal of resistance gene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1): 102196.

Shu, H.Y., Chang, M.C., Huang, S.W., 2015. UV irradiation catalyzed persulfate advanced oxidation process for decolorization of Acid Blue 113 wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 54(4-5): 1013-1021.

Shu, Z., Singh, A., Klamerth, N., McPhedran, K., Bolton, J. R., Belosevic, M., El-Din, M. G. 2016. Pilot-scale UV/H₂O₂ advanced oxidation process for municipal reuse water: Assessing micropollutant degradation and estrogenic impacts on goldfish (Carassius auratus L.). *Water research*, 101: 157-166.

Siegrist, R. L., Crimi, M., Simpkin, T. J., 2011. In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. *New York: Springer Science+Business Media*.

Solís, R. R., Rivas, F. J., Gimeno, O. 2017. Removal of aqueous metazachlor, tembotrione, tritosulfuron and ethofumesate by heterogeneous monopersulfate decomposition on lanthanum-cobalt perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200: 83-92.

Sommer, R., Lhotsky, M., Haider, T., Cabaj, A. 2000. UV inactivation, liquid-holding recovery, and photoreactivation of Escherichia coli O157 and other pathogenic Escherichia coli strains in water. *Journal of food protection*, 63(8): 1015-1020.

Spaulding, A., Middleton, D. 1977. Optimum reception in an impulsive interference environment-Part I: Coherent detection. *IEEE Transactions on Communications*, 25(9): 910-923.

Stasinakis, A. S., 2008. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment - A Mini Review. *Global NEST Journal*, 10(3): 376-385.

Stefan, M. I. 2017. UV/Hydrogen peroxide process. Londres: IWA Publishing, 7-122.

Sun, P., Tyree, C., Huang, C. H. 2016. Inactivation of Escherichia coli, bacteriophage MS2, and Bacillus spores under UV/H₂O₂ and UV/peroxydisulfate advanced disinfection conditions. *Environmental Science & Technology*, 50(8): 4448-4458.

Sutherland, J. C., Griffin, K. P. 1981. Absorption spectrum of DNA for wavelengths greater than 300 nm. *Radiation research*, 86(3): 399-410.

Tarr, M. A. 2003. Chemical degradation methods for wastes and pollutants: Environmental and industrial applications. New York, NY: Marcel Dekker.

Teixeira, L. A. C., Andia, J. P. M., Yokoyama, L., da Fonseca Araújo, F. V., Sarmiento, C. M. 2013. Oxidation of cyanide in effluents by Caro's Acid. *Minerals Engineering*, 45: 81-87.

Toledo-Pereyra, L. H., Simmons, R. L., Najarian, J. S. 1975. Protection of the ischemic liver by donor pretreatment before transplantation.*The American Journal of Surgery*, 129(5): 513-517.

Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R. L., Bjerg, P. L. 2010. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(1): 55-91.

Tyagi, V. K., Lo, S. L., Appels, L., Dewil, R. 2014. Ultrasonic treatment of waste sludge: a review on mechanisms and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(11): 1220-1288.

U.S. Environmental Protection Agency, 2003. Contaminant Candidate List Regulatory Determination Support Document for Sulfate.

Ulusal Araştırma Konseyi, 1987. İçme Suyu ve Sağlık, Cilt 7: Dezenfektanlar ve Dezenfektan Yan Ürünleri. *Washington, DC: Ulusal Akademiler Yayınları*.

Uzunbayır-Akel, N., Tekintaş, Y., Yılmaz, F. F., Öztürk, I., Ökeer, M., Aydemir, S. Ş., Hoşgör-Limoncu, M. 2019. Klinik *Pseudomonas aeruginosa* izolatlarının virülans özellikleri ve epidemiyolojik ilişkisi. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 395.

Van Boekel, M. A. 2002. On the use of the Weibull model to describe thermal inactivation of microbial vegetative cells. *International journal of food microbiology*, 74(1-2), 139-159.

Vanloon, G. W., Duffy, S. J. 2000. Environmental chemistry, first printed. *New York: Oxford University Press*, 250–450.

Von Gunten, U. 2003a. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and byproduct formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water research*, 37(7): 1469-1487.

Von Gunten, U. 2003b. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research*, 37(7): 1443-1467.

Voukkali, I., Zorpas, A. A. 2015. Disinfection methods and by-products formation. *Desalination and Water Treatment*, 56(5): 1150-1161.

Wacławek, S., Lutze, H.V., Grübel, K., Padil, V.V.T., Černík, M., Dionysiou, D.D. 2017. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *ScienceDirect, Chemical Engineering Journal*, 330: 44-62.

Waldemer, R. H., Tratnyek, P. G., Johnson, R. L., Nurmi, J. T., 2007. Oxidation of Chlorinated Ethenes by Heat-Activated Persulfate: Kinetics and Products. *Environmental Science Technology*, 41: 1010-1015.

Walling, C. F. 1975. Fenton's Reagent Revisited. Acc. Chem. Res, 8(4), 125-131.

Wang, D., Cheng, L., Wang, M., Zhang, X., Xue, D., Zhuo, W., Zheng, L., Ding, A. 2018. The performance of a sulfate-radical mediated advanced oxidation process in the degradation of organic matter from secondary effluents. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(6): 773-782.

Wang, Y., Indrawirawan, S., Duan, X., Sun, H., Ang, H.M., Tadé, M.O., Wang, S. 2015. New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional α -MnO2 nanostructures. *Chem. Eng. J.* 266: 12–20.

Wardle, M. D., Renninger, G. M. 1975. Bactericidal effect of hydrogen peroxide on spacecraft isolates. *Applied Microbiology*, 30(4): 710-711.

Watts, R. J., Teel, A. L. 2006. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 10(1): 2-9.

Wei, Z., Villamena, F. A., Weavers, L. K. 2017. Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of persulfate: an in situ EPR spin trapping study. *Environmental science & technology*, 51(6): 3410-3417.

Wen, G., Xu, X., Zhu, H., Huang, T., Ma, J. 2017. Inactivation of four genera of dominant fungal spores in groundwater using UV and UV/PMS: Efficiency and mechanisms. *Chem. Eng. J.* 328: 619–628.

WHO 2011. Guidelines for drinking-water quality. *World Health Organization*, 216: 303-304.

Wordofa, D. N., Walker, S. L., Liu, H. 2017. Sulfate radical-induced disinfection of pathogenic Escherichia coli O157: H7 via iron-activated persulfate. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(4): 154-160.

Wordofa, D.N. 2014. Application of Iron Activated Persulfate for Disinfection in Water Treatment. *Master Thesis*. University of California, Chemical and Environmental Engineering, *Riverside*.

Wu, X., Gu, X., Lu, S., Xu, M., Zang, X., Miao, Z., Qiu, Z., Sui, Q. 2014. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion Xiaoliang. Chem. Eng. J. 284: 585–592.

Xiao, R., Liu, K., Bai, L., Minakata, D., Seo, Y., Göktaş, R. K., Dionysiou, D., Tang, C., Wei, R., Spinney, R. 2019. Inactivation of pathogenic microorganisms by sulfate radical: Present and future. *Chemical Engineering Journal*, 371: 222-232.

Xie, P., Ma, J., Liu, W., Zou, J., Yue, S., Li, X., Wiesner, R., Fang, J. 2015. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals. Water research, 69: 223-233.

Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., Niu, R. 2010. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3): 552-558.

Yu, M., Teel, A. L., Watts, R. J. 2016. Activation of peroxymonosulfate by subsurface minerals. *Journal of Contaminant Hydrology*, 191: 33-43.

Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J. F. 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22(4): 535-564.

Zeeshan, M., Prasad, S. M. 2009. Differential response of growth, photosynthesis, antioxidant enzymes and lipid peroxidation to UV-B radiation in three cyanobacteria. *South African Journal of Botany*, 75(3), 466-474.

Zhang, B.T., Zhang, Y., Teng, Y., Fan, M. 2015. Sulfate radical and its application in decontamination technologies. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 45: 1756–1800.

Zhou, D., Zhang, H., Chen, L. 2015. Sulfur-replaced Fenton systems: can sulfate radical substitute hydroxyl radical for advanced oxidation technologies?. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(5): 775-779.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Gamze ŞENER
Doğum Yeri ve Tarihi	: Yalova 18.07.1994
Yabancı Dil	: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise	: Yalova Lisesi
Lisans	: Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği
Yüksek Lisans	: Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği

İletişim (e-posta) : <u>nurgamzemerve@gmail.com</u>