



**SÜLFAT RADİKALLERİ İLE BAKTERİLERİN
İNAKTİVASYONU**

Ebru YAVAŞ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜLFAT RADİKALLERİ İLE BAKTERİLERİN İNAKTİVASYONU

Ebru YAVAŞ

Orcid No: 0000-0002-3176-8886

Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN

Orcid No: 0000-0002-8489-9214
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2020
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜLFAT RADİKALLERİ İLE BAKTERİLERİN İNAKTİVASYONU

Ebru YAVAŞ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN

Bu çalışmada UV-A radyasyonu ve alkali ortam ile aktive edilmiş sülfat radikallerinin *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerine inaktivasyon etkisi araştırılmıştır. Sülfat radikalleri elde etmek için $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ ve Oxone kullanılmıştır. UV-A radyasyonu ile aktive edilen $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ ve Oxone'un iki farklı dozunun (2 ve 3 mmol/L) etkileri incelenmiştir. Alkali ortamda sülfat radikallerinin aktivasyonu prosesinde sülfat radikali elde etmek için $K_2S_2O_8$ ile birlikte 0,25, 0,5, 0,75 ve 1,5 mmol/L NaOH kullanılmıştır. Deneysel elde edilen inaktivasyon eğrileri kullanılarak GInaFiT (Geeraerd ve Van Impe Inactivation Fitting Tool) yardımı ile inaktivasyon katsayıları (k) elde edilmiştir.

UV-A radyasyonu ile aktive edilmiş üç farklı sülfat tuzunun bakteri inaktivasyonuna etkisi incelenmiş ve UV-A radyasyonu ile aktivasyon sonucu oluşan sülfat radikallerinin bakteri inaktivasyonunu yaklaşık 1,3 log daha fazla giderdiği ortaya konmuştur. Ayrıca üç farklı sülfat tuzu arasında en yüksek bakteri inaktivasyonu UV-A + Oxone prosesinde görülmüştür. Alkali ortam aktivasyonunda NaOH konsantrasyonunun artması, bakteri inaktivasyonunun artmasına sebep olmuştur. Ayrıca başlangıç sülfat tuzu dozunun yüksek olduğu durumlarda bakteri inaktivasyonunun arttığı tespit edilmiştir.

Her iki dezenfeksiyon prosesinde *E. coli* ve *P. aeruginosa*'nın dezenfeksiyon hızının farklı olduğu, *P. aeruginosa*'nın *E. coli* bakterisine göre daha dirençli olduğu tespit edilmiştir. Deneysel inaktivasyon verilerine uyması için farklı matematiksel modeller (Microsoft® Excel eklentisi yardımcı programı GInaFiT içinde bulunan) test edilmiştir. Genel olarak, Bifazik model uygulanan tüm tedavilerde iki mikroorganizmanın inaktivasyon sonuçlarını doğru bir şekilde yerleştirmiştir. Genel olarak, tüm dezenfeksiyon proseslerinde iki mikroorganizmanın inaktivasyon sonuçlarına Bifazik modelin uygun olduğu belirlenmiştir. Bifazik model ile belirlenen inaktivasyon katsayılarına göre sülfat radikalinin oluşumunun inaktivasyon katsayısını arttırdığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, sülfat radikallerinin test edilen bakterilerin inaktivasyonunda etkili olduğu ve farklı yöntemlerle aktive edilen sülfat tuzlarının su dezenfeksiyonu için alternatif bir yöntem olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sülfat Radikalleri, UV-A radyasyonu, Alkali Aktivasyonu, *E. coli*, *P. aeruginosa*, İnaktivasyon

2020, ix+ 96 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

INACTIVATION OF BACTERIA BY SULFATE RADICALS

Ebru YAVAS

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Sevil CALISKAN ELEREN

In this study, the inactivation effect of sulfate radicals activated by UV-A radiation and alkaline medium on *E. coli* and *P. aeruginosa* bacteria was investigated. $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ and Oxone were used to obtain sulfate radicals. The effects of two different doses (2 and 3 mmol/L) of $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ and Oxone activated by UV-A radiation were studied. 0,25, 0,5, 0,75 and 1,5 mmol/L NaOH were used together with $K_2S_2O_8$ to obtain the sulfate radical in the alkaline activated persulfate process. Inactivation coefficients (k) were obtained with the help of GInaFiT (Geeraerd and Van Impe Inactivation Fitting Tool) using the inactivation curves obtained in the experiments.

The effect of three different sulphate salts activated by UV-A radiation on bacterial inactivation was investigated and it was revealed that sulfate radicals formed as a result of activation with UV-A radiation increase bacterial inactivation by approximately 1,3 log. In addition, the highest bacterial inactivation among three different sulfate salts was seen in the UV-A + Oxone process. Increasing NaOH concentration in alkaline medium activation caused an increase in bacterial inactivation. It was also found that bacterial inactivation increased when the initial sulfate salt dose was high.

It was found that the reaction of *E. coli* and *P. aeruginosa* to disinfection processes was different in both disinfection processes used and that *P. aeruginosa* was more resistant than *E. coli* bacteria. Different mathematical models (included in Microsoft® Excel add-in utility GInaFiT) were tested to fit experimental inactivation data. In general, it has been determined that the Biphasic model is suitable for the inactivation results of two microorganisms in all disinfection processes. It was observed that the formation of sulfate radical increased the inactivation coefficient according to inactivation coefficients determined by the biphasic model were examined

As a result, it has been concluded that sulfate radicals are effective in the inactivation of the tested bacteria, and that sulfate salts activated by different methods can be an alternative method for water disinfection.

Key words: Sulfate radicals, UV-A radiation, Alkali activation, *E. coli*, *P. aeruginosa*, Inactivation

2020, ix + 96 pages.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Dünyada ve Türkiye'de Suyun Durumu ve Önemi	4
2.2. İçme Suyu Standartları.....	6
2.3. Suların Dezenfeksiyon Yöntemleri	9
2.4. Sülfat Radikali.....	16
2.4.1. UV Radyasyonu	21
2.4.2. Termal Aktivasyon.....	26
2.4.3. Metal Aktivasyonu	27
2.4.4. Alkali Ortam Aktivasyonu	29
2.4.5. H ₂ O ₂ Bazlı Persülfat Aktivasyonu	31
2.4.6. Aktif Karbon / Biokarbon Bazlı Aktivasyon	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1. Materyal	36
3.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	36
3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Laboratuar Ölçekli Reaktörler ve Işık Kaynakları.....	37
3.2. Yöntem.....	38
3.2.1. Bakteri Süspansiyonunun Hazırlanması	38
3.2.2. Seyreltme Sıvısı ve Besiyerlerinin Hazırlanması.....	40
3.2.3. Bakterilerin İnkübasyon Süreci ve Sayım Metodu	41
3.2.4. Fosfat Tamponu ve Yıkama Solüsyonunun Hazırlanması.....	41
3.2.5. Deneysel Dizayn	41
3.2.6. İnaktivasyon Katsayısının Belirlenmesi.....	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	46
4.1. UV-A ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyon Etkisi.....	46
4.2. Alkali Ortam ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyon Etkisi	54
4.3. Dezenfeksiyon Katsayılarının Hesaplanması.....	64
4.3.1. UV-A İle Aktifleştirilen Sülfat Radikalleri Proseslerinin Model Çalışmaları	65
4.3.2. Alkali Ortam İle Aktifleştirilen Sülfat Radikalleri Proseslerinin Model Çalışmaları.....	73
5. SONUÇ.....	82
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Å	Bağ uzunluğu
Fe ⁺²	Demir (II) iyonu
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
HSO ₅ ⁻	Peroksimonosülfat
NaOH	Sodyum Hidroksit
OH [•]	Hidroksil radikali
R ²	Regresyon katsayısı
S ₂ O ₈ ⁻²	Persülfat
SO ₄ ^{•-}	Sülfat radikali

Kısaltmalar	Açıklama
ATCC	Amerikan tipi kültür koleksiyonu
CFU	Koloni oluşturan birim
EU	Avrupa Birliği
GAC	Granüler aktif karbon
ISCO	Yerinde kimyasal oksidasyon
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
nm	Nanometre
PMS	Peroksimonosülfat
POS	Reaktif oksijen türleri
PS	Persülfat
UV	Ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2. 1. İleri Oksidasyon Prosesleri	13
Şekil 2. 2. H ₂ O ₂ ve persülfat bazlı ISCO prosesi adımları.....	19
Şekil 2. 3. H ₂ O ₂ ve persülfatın aktivasyonu için kullanılan farklı metotlar	20
Şekil 2. 4. Işığın dalga boyu skalası.....	21
Şekil 2. 5. UV radyasyon ile aktifleştirilen PMS ve PS'nin oluşturduğu radikaller	23
Şekil 2. 6. UV ve UV/PMS proseslerinin mikroorganizma çeşitleri üzerine etkisi.....	25
Şekil 2. 7. Geçiş metalleri kullanılarak katalitik aktivasyonda PMS ve PS aktivasyon yolları	27
Şekil 2. 8. Metal aktivasyonu ile aktive edilmiş sülfat radikallerinin <i>E. coli</i> üzerine etkisi (a) başlangıç (b) ilk (c) orta (d) son floresan mikroskop görüntüleri.....	29
Şekil 3. 1. Laboratuvar ölçekli UV-A Reaktörü.....	37
Şekil 3. 2. Alkali ortamda üretilen sülfat radikalleri ile inaktivasyon deneylerinde kullanılan laboratuvar ölçekli reaktör	38
Şekil 3. 3. <i>E. coli</i> bakterisine ait büyüme fazı eğrisi.....	39
Şekil 3. 4. <i>P. aeruginosa</i> bakterisine ait büyüme fazı eğrisi.....	40
Şekil 3. 5. Microsoft® Excel eklenti aracı GInaFiT'in içerdiği modellerin belirlenmesinde kullanılan akış şeması	45
Şekil 4. 1. UV-A, K ₂ S ₂ O ₈ ve UV-A ile aktifleştirilmiş K ₂ S ₂ O ₈ proseslerinin <i>E. coli</i> bakterisine inaktivasyon etkisi	47
Şekil 4. 2. UV-A, Na ₂ S ₂ O ₈ ve UV-A ile aktifleştirilmiş Na ₂ S ₂ O ₈ proseslerinin <i>E. coli</i> bakterisine inaktivasyon etkisi	48
Şekil 4. 3. UV-A, Oxone ve UV-A ile aktifleştirilmiş Oxone proseslerinin <i>E. coli</i> bakterisine inaktivasyon etkisi	49
Şekil 4. 4. UV-A radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının <i>E. coli</i> bakterisinin inaktivasyonuna etkisi.....	50
Şekil 4. 5. UV-A, K ₂ S ₂ O ₈ ve UV-A ile aktifleştirilmiş K ₂ S ₂ O ₈ proseslerinin <i>P. aeruginosa</i> bakterisine inaktivasyon etkisi	51
Şekil 4. 6. UV-A, Na ₂ S ₂ O ₈ ve UV-A ile aktifleştirilmiş Na ₂ S ₂ O ₈ proseslerinin <i>P. aeruginosa</i> bakterisine inaktivasyon etkisi	52
Şekil 4. 7. UV-A, Oxone ve UV-A ile aktifleştirilmiş Oxone proseslerinin <i>P. aeruginosa</i> bakterisine inaktivasyon etkisi	53
Şekil 4. 8. UV-A radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının <i>P. aeruginosa</i> bakterisinin inaktivasyonuna etkileri	54
Şekil 4. 9. 2 mmol/L K ₂ S ₂ O ₈ ile alkali ortam aktivasyonu prosesinin <i>E. coli</i> bakterisine inaktivasyon etkisi.....	56
Şekil 4. 10. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde PS(2 mmol/L)/NaOH oranlarının <i>E. coli</i> inaktivasyonuna etkisi.....	56
Şekil 4. 11. 3 mmol/L K ₂ S ₂ O ₈ ile alkali ortam aktivasyonu prosesinin <i>E. coli</i> bakterisine inaktivasyon etkisi	57
Şekil 4. 12. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde PS(3 mmol/L)/NaOH oranlarının <i>E. coli</i> inaktivasyonuna etkisi.....	58
Şekil 4. 13. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde iki farklı sülfat dozunun <i>E. coli</i> inaktivasyonuna etkisi.....	58
Şekil 4. 14. Ortak PS/NaOH oranına sahip alkali aktivasyon prosesinin <i>E. coli</i> inaktivasyonuna etkisi.....	59

Şekil 4. 15. 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ ile alkali ortam aktivasyonu prosesinin <i>P. aeruginosa</i> bakterisine inaktivasyon etkisi	60
Şekil 4. 16. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde PS(2 mmol/L)/NaOH oranlarının <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonuna etkisi	61
Şekil 4. 17. 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ ile alkali ortam aktivasyonu prosesinin <i>P. aeruginosa</i> bakterisine inaktivasyon etkisi	62
Şekil 4. 18. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde PS (3 mmol/L)/NaOH oranlarının <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonuna etkisi	62
Şekil 4. 19. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde iki farklı sülfat dozunun <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonuna etkisi	63
Şekil 4. 20. Ortak PS/NaOH oranına sahip alkali aktivasyon prosesinin <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonuna etkisi	63
Şekil 4. 21. <i>E. coli</i> bakterisinin UV-A dezenfeksiyonu sonrasında bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi	65
Şekil 4. 22. <i>E. coli</i> bakterisinin UV-A + 3 farklı sülfat tuzu dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 2 mmol $K_2S_2O_8$, (b) 3 mmol $K_2S_2O_8$, (c) 2 mmol $Na_2S_2O_8$, (d) 3 mmol $Na_2S_2O_8$, (e) 2 mmol Oxone, (f) 3 mmol Oxone	66
Şekil 4. 23. <i>E. coli</i> inaktivasyonunda UV-A+ üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_1 katsayıları	67
Şekil 4. 24. <i>E. coli</i> inaktivasyonunda UV-A+ üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_2 katsayıları	67
Şekil 4. 25. UV-A prosesinin <i>E. coli</i> bakterisi üzerine logaritmik bakteri giderimi ve k_1 ve k_2 katsayılarının birlikte değerlendirilmesi	68
Şekil 4. 26. <i>P. aeruginosa</i> bakterisinin UV-A dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi.....	69
Şekil 4. 27. <i>P. aeruginosa</i> bakterisinin UV-A+ 3 farklı sülfat tuzu dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 2 mmol $K_2S_2O_8$, (b) 3 mmol $K_2S_2O_8$, (c) 2 mmol $Na_2S_2O_8$, (d) 3 mmol $Na_2S_2O_8$, (e) 2 mmol Oxone, (f) 3 mmol Oxone.....	70
Şekil 4. 28. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonunda UV-A+ üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_1 katsayıları.....	71
Şekil 4. 29. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonunda UV-A+ üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_2 katsayıları.....	71
Şekil 4. 30. UV-A prosesinin <i>P. aeruginosa</i> bakterisi üzerine logaritmik bakteri giderimi ve k_1 ve k_2 katsayılarının birlikte değerlendirilmesi	72
Şekil 4. 31. <i>E. coli</i> bakterisinin alkali ortam ile sülfat aktivasyonu prosesiyle dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (Sülfat radikalleri $K_2S_2O_8$ (2 mmol/L) kullanılarak elde edilmiştir. Alkali ortam için (a) 0,25 mmol/L, (b) 0,5 mmol/L,(c) 0,75 mmol/L, (d) 1,5 mmol/L NaOH kullanılmıştır.)	73
Şekil 4. 32. <i>E. coli</i> bakterisinin alkali ortam ile sülfat aktivasyonu prosesiyle dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (Sülfat radikalleri $K_2S_2O_8$ (3 mmol/L) kullanılarak elde edilmiştir. Alkali ortam için (a) 0,25 mmol/L, (b) 0,5 mmol/L,(c) 0,75 mmol/L, (d) 1,5 mmol/L NaOH kullanılmıştır.)	74
Şekil 4. 33. <i>E. coli</i> inaktivasyonunda alkali ortam ile aktifleştirilen iki farklı $K_2S_2O_8$ dozu ile yapılan deneylerde elde edilen k_1 katsayıları	75

Şekil 4. 34. <i>E. coli</i> inaktivasyonunda alkali ortam ile aktifleştirilen iki farklı $K_2S_2O_8$ dozu ile yapılan deneylerde elde edilen k_2 katsayıları	75
Şekil 4. 35. Alkali ortam aktivasyonu prosesinin <i>E. coli</i> bakterisi üzerine logaritmik bakteri giderimi ve k_1 ve k_2 katsayılarının birlikte değerlendirilmesi	76
Şekil 4. 36. <i>P. aeruginosa</i> bakterisinin alkali ortam ile sülfat aktivasyonu prosesiyle dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (Sülfat radikalleri $K_2S_2O_8$ (2 mmol/L) kullanılarak elde edilmiştir. Alkali ortam için (a)0,25 mmol/L, (b)0,5 mmol/L,(c) 0,75 mmol/L, (d) 1,5 mmol/L NaOH kullanılmıştır.)	77
Şekil 4. 37. <i>P. aeruginosa</i> bakterisinin alkali ortam ile sülfat aktivasyonu prosesiyle dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (Sülfat radikalleri $K_2S_2O_8$ (3 mmol/L) kullanılarak elde edilmiştir. Alkali ortam için (a)0,25 mmol/L, (b)0,5 mmol/L,(c) 0,75 mmol/L, (d) 1,5 mmol/L NaOH kullanılmıştır.)	78
Şekil 4. 38. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonunda alkali ortam ile aktifleştirilen iki farklı $K_2S_2O_8$ dozu ile yapılan deneylerde elde edilen k_1 katsayıları	79
Şekil 4. 39. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonunda alkali ortam ile aktifleştirilen iki farklı $K_2S_2O_8$ dozu ile yapılan deneylerde elde edilen k_2 katsayıları	79
Şekil 4. 40. Alkali ortam aktivasyonu prosesinin <i>P. aeruginosa</i> bakterisi üzerine logaritmik bakteri giderimi ve k_1 ve k_2 katsayılarının birlikte değerlendirilmesi	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2. 1. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik EK-1 İçme Suları İçin Mikrobiyolojik Parametreler.....	7
Çizelge 2. 2. TSE 266 standardına göre mikrobiyolojik özellikler.....	8
Çizelge 2. 3. EU içme suyu standartlarına göre mikrobiyolojik parametreler.....	8
Çizelge 2. 4. Dezenfeksiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması.....	12
Çizelge 2. 5. Oksidanların oksidasyon potansiyeli	14
Çizelge 2. 6. Peroksimonosülfat ve persülfat kimyasallarının özellikleri.....	18
Çizelge 2. 7. PS aktivasyon yöntemleri	34
Çizelge 2. 8. PMS aktivasyon yöntemleri.....	35
Çizelge 3. 1. Deneysel dizayn prosedürü.....	42
Çizelge 3. 2. Microsoft® Excel eklenti aracı GInaFiT'in farklı dezenfeksiyon yaklaşımlarından sonra mikrobiyal popülasyonlar için oluşturulmuş matematiksel kinetik modeller. Log lineer (L); Omuz ile lineer log (LS); Kuyruk ile lineer log (LT); Omuz ve kuyruk ile lineer log (LST); Hom (H); Weibull (W); Kuyruklu Weibull (WT); Çift Weibull (DW); Bifazik (B); Omuzlu bifazik (BS).	44
Çizelge 4. 1. <i>E. coli</i> inaktivasyonunda kullanılan 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ 'in alkali ortamda aktifleştirilmesi durumunda PS /NaOH oranları.....	55
Çizelge 4. 2. <i>E. coli</i> inaktivasyonunda kullanılan 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ 'in alkali ortamda aktifleştirilmesi durumunda PS /NaOH oranları.....	57
Çizelge 4. 3. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonunda kullanılan 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ 'in alkali ortamda aktifleştirilmesi durumunda PS /NaOH oranları.....	60
Çizelge 4. 4. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonunda kullanılan 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ 'in alkali ortamda aktifleştirilmesi durumunda PS/NaOH oranları.....	61
Çizelge 4. 5. Deneylere ait Bifazik model k_1 ve k_2 katsayıları.....	81

1. GİRİŞ

Yaşam için en önemli unsurlardan biri olan suyun, tüm canlılar için vazgeçilmez bir ihtiyaç olmasının yanında temiz ve kaliteli olması da önemlidir. Hızlı nüfus artışı, yaşam standartlarının yükselmesi ve tüketimin artması ile birlikte içme ve/veya kullanma suyu olarak kullanılacak olan potansiyel su kaynakları kirlenmektedir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) dünya çapında yaklaşık 1.1 milyar insanın güvenli olmayan su içtiğini (Kindhauser 2003) ve dünyadaki ishal hastalığının büyük çoğunluğunun (% 88) güvenli olmayan su kullanımı veya temizlik ve hijyenle (WHO 2003) ilişkili olduğunu belirtmektedir (Ashbolt 2004). Yapılan araştırmalarda içme suyu yoluyla bulaşan ve hastalığa neden olan organizmalar, çoğunlukla dışkı kaynaklıdır (Ashbolt ve ark. 2001, Hunter ve ark. 2002, Ashbolt 2004). Kötü su kalitesi, temizlik ve hijyen eksikliği, özellikle bulaşıcı hastalıklar yoluyla, dünya genelinde yılda yaklaşık 1,7 milyon kişinin ölümüne (tüm ölümlerin % 3,1'i ve tüm sağlıksızlık/engellilik nedeniyle erken ölümlerin % 3,7'si) sebep olmaktadır (Ashbolt 2004). Özellikle gelişmekte olan ülkelerde yaşanan bu ölümlerin %90'ı çocuklarda görülen majör enterik patojenler (*rotavirüs*, *Campylobacter jejuni*, enterotoksijenik *Escherichia coli*, *Shigella spp.* ve *Vibrio cholerae O1* ve enteropatojenik *E. coli*, *Aeromonas spp.* *V. cholerae O139*, enterotoksijenik *Bacteroides fragilis*, *Clostridium difficile* ve *Cryptosporidium parvum*) nedeniyle gerçekleşmiştir (Ashbolt 2004).

E. coli sıcakkanlı hayvanların bağırsak kanalında yaygın olarak bulunması nedeniyle su kaynaklarının kontrolünde bir kirlenme göstergesi olarak kullanılmaktadır (Leclerc ve ark. 2001, Rodríguez-Chueca 2017a). Bu gram-negatif bakteriler, genellikle hafif gastrointestinal yani mide ve bağırsaklar ile ilgili hastalıklara sebep olurlar. Ancak bağışıklık sisteminin gücüne bağlı olarak ciddi hastalıklara veya ölüme de neden olabilmektedir. (Nataro ve Kaper 1998, Rodríguez-Chueca ve ark.2017a)

P. aeruginosa genellikle su ve toprakta bulunan gram-negatif bakterilerdir. *E. coli* de olduğu gibi suda bulunması durumu kirlilik unsurudur. Gastrointestinal sistem, üriner sistem, kulak, göz, deri, yumuşak doku, kemik, eklem ve merkezi sinir sistemi

enfeksiyonları, endokardit, bakteriyemi ve solunum yolu enfeksiyonlarına sebep olmaktadır (Poole 2004).

Temiz ve sağlıklı içme suyu kalitesinin sağlanması için fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemlerinin yanı sıra çeşitli yöntemler ile dezenfeksiyonu da gerçekleştirilmelidir. Böylece suyun insanlar için hastalıklara neden olan bir kaynak değil, yaşamını sürdürmek için ihtiyaç duyduğu bir kaynak olması sağlanır.

Uzun yıllardan beri suların dezenfeksiyonu için ucuz olması, kolay uygulanması ve suda bakiye klor kalması gibi sebeplerle klor tercih edilmektedir. Ayrıca klor ile dezenfeksiyon pek çok patojen mikroorganizmanın inaktivasyonunda etkilidir. Fakat yapılan araştırmalarda klor ile dezenfeksiyon aşamasında oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri dikkat çekmeye başlamıştır. Dezenfeksiyon aşamasında kullanılan kimyasallar suyun içeriğinde bulunan organik veya anorganik maddeler ile reaksiyona girerek kanserojenik özelliğe sahip birçok dezenfeksiyon yan ürününün oluşumuna sebep olmaktadır. Bu nedenle alternatif dezenfektanların kullanılabilirliği konusunda araştırmalar hız kazanmaya başlamıştır. Günümüzde zararlı ve toksik pek çok kirleticinin gideriminin yanı sıra dezenfeksiyon amacıyla da ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaya başlanmıştır. İleri oksidasyon yöntemleri üzerinde yapılan araştırmalarda seçici olmaksızın suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile reaksiyona girdiği ve yüksek oksidasyon yeteneği nedeni ile bakteriyel dezenfeksiyonda da etkili olduğu için öncelikle hidroksil radikali (OH^\bullet) üzerinde çalışılmıştır. Ancak dayanıklı organik bileşiklerin ayrıştırılmasında güçlü kapasiteye sahip olmaları nedeniyle sülfat radikalleri de alternatif oksidan olarak son yıllarda ön plana çıkmaktadır.

Sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ile yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. 2017 yılından itibaren çoğu *E. coli* ile olmak üzere pek çok mikroorganizma (*C. albicans*, *S. aureus*, *B. mycoides*, *L. monocytogenes* ve *Enterococcus sp.*) ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Bianco 2017, Wordofa ve ark. 2017, Garkusheva ve ark. 2017, Xia ve ark. 2018, Rodríguez-Chueca ve ark. 2017a, Wen 2017, Qi 2018, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018).

$SO_4^{\bullet-}$ güçlü oksidatif yapısı nedeni ile potansiyel olarak etkili bir dezenfektan olmasına rağmen, patojenik bakterilerdeki dezenfeksiyon etkinliği hakkında çok az şey bilinmektedir (Wordafa 2017). Dolayısıyla aktif persülfat(PS)ın bakteri inaktivasyonu ve çevresel uygulamalarının ayrıntılı bir şekilde araştırılması gerektiği düşünülmektedir (Xu ve ark. 2012). PS'nin organik kimyasalların parçalanmasındaki etkinliği hakkında çalışmalar olmasına rağmen, bakteri inaktivasyonu üzerindeki etkisi tam olarak araştırılmamıştır. Aynı şekilde peroksimonosülfat(PMS)ın bakteri inaktivasyonu üzerine etkisi de son yıllarda araştırmalara konu olmuştur.

Bu çalışmada, içme suyu dezenfeksiyonunda sülfat radikallerinin kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Bu amaçla, içme suyu genel kalitesini belirlemek amacıyla, yaygın olarak kullanılan *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerinde, Ultraviyole (UV)-A radyasyonu ve alkali aktivasyonu ile oluşturulan $SO_4^{\bullet-}$ 'nin inaktivasyon etkileri incelenmiştir. Bunun yanısıra *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyonlarında farklı sülfat tuzlarının etkileri değerlendirilerek inaktivasyon katsayıları belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Dünyada ve Türkiye'de Suyun Durumu ve Önemi

Dünya % 70 oranında sularla kaplıdır ve bu suların ise % 97,5'i tuzlu sulardan oluşmaktadır. Yalnızca % 2,5 oranında tatlı suya sahip olan gezegenimiz bu suyun yaklaşık %70'lik kısmını buzul ve kar kütlelerinde bulundurduğundan erişilebilen tatlı su miktarı dünya üzerinde bulunan toplam su varlığının %1'inden bile azdır. Dünyada, 2,7 milyar insan su sıkıntısı çekmekte olup bu sayı gün geçtikçe artmaktadır. 2050 yılında su sıkıntısı çeken insan sayısının dünya nüfusunun % 40'ından fazlasını kapsayacağı öngörülmektedir. 2014 yılında Dünya Ekonomik Forumu için hazırlanan Risk Raporu verilerine göre dünyamızın üçüncü en önemli riskinin su kıtlığı olduğu belirtilmiştir (Uyduranoğlu Öktem ve Aksoy 2014).

Dünyada bulunan su kaynakları miktarının değişmediği ve gün geçtikçe artan nüfus düşünüldüğünde; suya olan talebin artmasıyla birlikte su kaynaklarının yetersiz kalacağı aşikardır. Yapılan araştırmalara göre son yüzyıl içerisinde dünyada nüfus üç katına çıkarken, su kaynağına olan talep yedi katına çıkmıştır (Uyduranoğlu Öktem ve Aksoy 2014).

Ülkelerde, yılda kişi başına düşen su miktarının 2000 m³'ten daha az olması su azlığı, 1000 m³'ten daha az olması ise su fakirliği olarak tanımlanır (Anonim 2019). Günümüz şartlarında ülkemiz su azlığı yaşayan ülkeler arasında yer almaktadır. Türkiye'de kişi başına düşen su miktarı 1519 m³ iken TÜİK'in 2030 yılı için vermiş olduğu tahmini nüfus verilerinin yüz milyon olduğu düşünüldüğünde kişi başına düşen su miktarının 1 120 m³/yıl olacağı öngörülmektedir. Bu durum Türkiye'nin su fakiri bir ülke olmasına oldukça yaklaşmakta olduğunu göstermektedir. Söz konusu veriler mevcut durumda bulunan su kaynaklarının tahrip edilmemesi ve yok olmaması durumunda geçerli olup artan nüfus, gelişen sanayi, su kullanım alışkanlıkları ve ihtiyaçlarının değişmesi gibi faktörler ile daha farklı ve olumsuz yönde etkilenebileceği düşünülmektedir (Anonim 2019)

Ülkemizde nüfusun %91,3'ü belediye sınırları içinde yaşamakta olup belediyelerin ise neredeyse tamamı su şebekelerine sahiptir. Kentlere yapılan göçlerle birlikte, içme suyu talebi de artmış olup, su temini durumu belediyeler için sorun haline gelmeye başlamıştır. Bu durum havzalar arasında su transferi yapılarak çözümlendirilmeye çalışılmaktadır. Fakat bu şekilde yapılan müdahalelerin ciddi ekolojik, ekonomik ve sosyal sorunlar olarak karşımıza çıkması kaçınılmazdır (Uyduranoğlu Öktem ve Aksoy 2014). Bu nedenle mevcut suların en verimli şekilde arıtılıp, halk sağlığı açısından risk oluşturacak bakterilerin de alternatif metotlar ile dezenfekte edilerek kullanıma sunulması önemli bir konu haline gelmiştir.

Dünyada ve Türkiye'de su kirliliğinin olumsuz etkileri, su kaynaklarının korunması gerekliliğini göstermekte olup koruyucu önlemlerin biran önce hayata geçmesini gerektirmektedir (Karadağ 2007). Su kaynaklarının korunmasına yönelik bu çabaların, ulusal ve uluslararası düzeyde yetersiz kaldığı önemli bir gerçektir. Sonuç olarak, çevreye ekolojik anlamda yaratılacak bir tahribat doğrudan ya da dolaylı şekilde, su kaynaklarını olumsuz etkilemektedir. Su kaynaklarına bağımlı olan tüm canlılar bundan aynı doğrultuda etkilenecektir (Firidin 2015).

Su kaynaklarının gelecek nesillere miras kalabilmesi ve gelecekte yaşanabilecek su sıkıntılarının önüne geçmek amacıyla korunması gerekmektedir. Bu anlamda yapılan çalışmalar arttırılmalıdır. Günümüzde içme ve kullanma suyu olarak kullanılan musluk suyunun temiz ve sağlıklı olması gerekmektedir. Bu sebeple içme suyu arıtımında kullanılan ızgara, havalandırma, koagülasyon, çöktürme ve filtrasyon gibi yöntemlerden sonra mutlaka dezenfeksiyon yöntemleri uygulanmalıdır. Klasik dezenfeksiyon yöntemlerinin dezavantajları nedeni ile ileri oksidasyon yöntemlerinin dezenfeksiyon amacı ile kullanılması son yıllarda araştırılması ve geliştirilmesi gereken bir konu haline gelmiştir.

2.2. İçme Suyu Standartları

Ülkemizde içme suları, TSE 266 İnsani Tüketim Amaçlı Sular standardına ve 17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik hükümlerine uygun şekilde arıtılmaktadır. Söz konusu yönetmeliğin amacı; insani tüketim amaçlı suların teknik ve hijyenik şartlara uygunluğu ile suların kalite standartlarının sağlanması, kaynak suları ve içme sularının istihsalı, ambalajlanması, etiketlenmesi, satışı, denetlenmesi ile ilgili usul ve esasları düzenlemektir (Anonim 2005).

Yönetmeliğin genel esaslarının belirtildiği Madde 6'ya göre " Suların, sağlığa uygun ve temiz olması zorunludur." Ayrıca " Bu Yönetmeliğin asgari şartları bakımından sular;

a) İnsan sağlığına potansiyel bir tehlike oluşturan miktar ve yoğunlukta maddeler, mikro-organizmalar ve parazitler içermiyorsa,

b) Ek-1'de yer alan şartlara ve bu Yönetmeliğin 7, 8, 10, 11 ve 13 üncü maddelerine uyuyor ise, sağlığa uygun ve temiz kabul edilir." şeklinde belirtilmiştir.

Dolayısıyla suyun kalite standartları yönetmelikte belirtilen parametrelere uygun şekilde; insan sağlığı için en uygun fiziksel, kimyasal ve biyolojik şartlar sağlanarak tüketiciye ulaştırılır.

Söz konusu yönetmeliğin Ek-1 parametreler ve sınır değerleri incelendiğinde,

a) (Değişik:RG-20.10.2016-29863) Mikrobiyolojik parametrelerin içme suları için verilen değerler, Çizelge 2.1.'de gösterilmektedir (Anonim 2005).

Çizelge 2. 1. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik EK-1 İçme Suları İçin Mikrobiyolojik Parametreler

Parametre	Parametrik Değer (CFU)	Notlar
<i>E. coli</i>	0/250 ml	
<i>Enterokok</i>	0/250 ml	
<i>Koliform bakteri</i>	0/250 ml	
<i>P. aeruginosa</i>	0/250 ml	
Anaerob sporlu sülfid redükte eden bakteriler	0/50ml	
Patojen Stafilokoklar	0/100ml	
Kaynaktan alınan numunede maksimum: 22 °C'de koloni sayımı 37 °C'de koloni sayımı	20/ml 5/ml	
İmlâhanede ambalajlandıktan sonra alınan numunede; 22 °C'de koloni sayımı 37 °C'de koloni sayımı	100/ml 20/ml	Not 1
Piyasada satılan ambalajlı sulardan alınan numunede maksimum: 22 °C'de koloni sayımı 37 °C'de koloni sayımı	İmlâhane için belirlenen sınır değer on katıdır.	
Parazitler	0/5 L	

Not 1: İzin verilen maksimum sınır değer olmayıp rehber değerdir.

TSE 266 Tüketim Amaçlı Sular standardına göre sınıf 1; kaynak (membra) suları, sınıf 2; kaynak suları dışındaki insani tüketim amaçlı sular olmak üzere iki sınıftır. Sınıf 1 sular tek tiptir. Sınıf 2 sular ise tip 1; işlem görmüş kaynak (membra) suları ve tip 2; içme ve kullanma suları olmak üzere iki tiptir. Standarda göre suların bulundurulması gereken mikrobiyolojik özellikler Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2. 2. TSE 266 standardına göre mikrobiyolojik özellikler

Özellik	Değer, en çok	
	Sınıf 1 ve Sınıf 2 Tip 1	Sınıf 2 Tip2
<i>Escherichia coli (E. coli)</i>	0/ 250 ml	0/ 100 ml
<i>Enterococci</i>	0/ 250 ml	0/ 100 ml
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0/ 250 ml	-
Koloni sayısı, 22°C'ta	100/ ml	-
Koloni sayısı, 37°C'ta	20/ ml	-

Sınıf 1 ve Sınıf 2 Tip 1 kategorisi için belirlenen değerler Çizelge 2.1.'de belirtilen yönetmelik değerleri ile örtüşmekte olup, Sınıf 2 Tip 2 için belirlenen değerler 0/100 ml'dir.

Avrupa Birliği (EU) İçme Suyu Standartlarına göre mikrobiyolojik parametreler incelendiğinde; ülkemizde uygulanan parametreler ile benzer olduğu görülmektedir. Standarda göre belirtilen parametreler Çizelge 2.3.'te verilmiştir (Anonim 2020).

Çizelge 2. 3. EU içme suyu standartlarına göre mikrobiyolojik parametreler

Parametre	Parametrik Değer (CFU)
<i>E. coli</i>	0/250 ml
<i>Enterokok</i>	0/250 ml
<i>Koliform bakteri</i>	0/100 ml
<i>P. aeruginosa</i>	0/250 ml
<i>Clostridium perfringens</i>	0/100ml
22 °C'de koloni sayımı	100/ml
37 °C'de koloni sayımı	20/ml

Mikrobiyolojik parametreler tablolarında ortak olarak bulunan *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin içme sularında 0/250 ml olması gerekmektedir. Bu yüzden yapılan çalışmada *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri tercih edilmiştir.

2.3. Suların Dezenfeksiyon Yöntemleri

Su kaynaklarında patojen mikroorganizmaların bulunması, halk sağlığı için en büyük sorunlardan birini oluşturmaktadır. Dezenfeksiyon, patojenlerin inaktivasyonu ve halk sağlığının korunması için su arıtımında çok önemli bir adımdır (Crittenden ve ark. 2012, Wordofa 2017). Suda bulunan patojen mikroorganizmaların inaktivasyonu için çeşitli dezenfeksiyon yöntemleri kullanılmaktadır.

Suların dezenfeksiyonu için en sık tercih edilen yöntem klor ile dezenfeksiyon yöntemidir. Klor ile dezenfeksiyon sürecinde çoğunlukla mikroorganizmaların yapısındaki organik bileşiklerin oksidasyonu ile inaktivasyon gerçekeşir. Genellikle dezenfektanların organizmaları inaktivasyonu, hücre duvarının tahribi, hücre zarının geçirgenliğinin bozulması ve enzim inhibisyonu şeklinde görölür (Yalçın ve Gürü 2002, Gök 2007). Uygulama kolaylığı ve maliyet açasından en çok tercih edilen yöntem olduğu söylenebilir. Suyun dezenfeksiyonu tamamlandıktan sonra iletim esnasında oluşabilecek kontaminasyonlara karşı önlem amaçlı suda bakiye klor kalması istenir. Bakiye klorun suyun kirlenme riskine bağlı olarak dağıtım ağının en uç noktasında 0,2-0,5 arasında olması beklenir (Anonim 2015). Klor ile dezenfeksiyonda, bekleme süresi, bakiye klor miktarı, suyun koku ve tat değişikliğinin olmaması, etkin bakteri inaktivasyonunun sağlanması dikkat edilmesi gereken hususlar arasındadır.

İçme suyu arıtma tesislerinde halen dezenfeksiyon ünitelerinde kullanılan klor, içme suyu kaynaklarındaki organik maddelerle reaksiyona girerek kanserojen ve toksik olduğu belirtilen dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturmaktadır. Klor ile dezenfeksiyon işlemi esnasında oluşan yan ürünler (Kloroform, Bromodiklorometan, Klorodibromometan, Bromoform, Dibromokloroasetik asit, Monobromoasetik asit, Dibromoasetik asit, Tribromoasetik asit) 1970'li yıllarda tespit edilmesi ile dikkat çekmeye başlamıştır (Rook 1974, Gök 2007). Buna rağmen 1970'li yıllardan bu güne klorun, diğer dezenfektanlarla karşılaştırıldığında maliyetinin daha az olması ve dağıtım şebekelerinde olası kontaminasyon riskine karşı bakiye klor kullanılması tercih edilmesine sebep olmaktadır.

Klor dezenfeksiyonunda oluşan yan ürünlerin yalnızca içme suyu ile insan vücuduna geçmediği, aynı zamanda bu sularla yıkanan çamaşır, yapılan yemek, yapılan temizlik, banyo ve bu suların el yüz yıkama aşamasında kullanılması bile trihalometanlara daha çok maruz kalınmasına sebep olmuştur (Wang ve ark. 2006, Gök 2007). Trihalometanların insan sağlığına etkisi üzerine yapılan çalışmalarda, bağırsak ve mesane kanserine (Hileman 1992), hamilelikte doğum kilosunun az oluşu gibi olumsuz etkilere (Gallagher ve ark. 1998), böbrek, karaciğer ve sinir sistemine olumsuz etkilere (Pontius, 1998) ve üreme ve gelişmeyle ilgili olumsuz etkilere sebep olduğu (Batterman ve ark. 1999) ortaya konulmuştur (Gök 2007). Klor ile dezenfeksiyonun günümüze kadar devam etmesi insan sağlığına etkisi üzerinde çalışmaların artırılmasına sebep olmuştur. Bu nedenle, üretim güvenliğini sağlamak için dezenfektan yan ürünleri üretmeyen veya daha az üreten, patojenlerin giderilmesinde etkili olan alternatif dezenfektanlara ihtiyaç duyulmaktadır (Qi 2018).

Klorun insan sağlığı için son derece zararlı dezenfeksiyon yan ürünlerine sebep olduğu ortaya konulduktan sonra kimyasal dezenfeksiyon yöntemlerinde tercih edilen diğer kimyasallar; ozon, potasyum permanganat, brom, iyot vb. olmuştur. Ozon, maliyet açısından en yüksek dezenfektan olmasına rağmen, en etkili dezenfektan yöntemlerinden biridir. Sudaki organik maddelerin az olduğu ve aynı zamanda suyun berrak olduğu durumlarda ozon kullanılabilir (Güler ve Çobanoğlu 1994). Virüsler ve sporlu bakterilerin inaktivasyonunda klordan daha etkili olduğu belirtilmiştir. Ancak pahalı ve diğer yöntemlere göre uygulaması zor olmasından dolayı daha az tercih edilmektedir. Potasyum permanganat dezenfektan özelliğe sahip olup, kuvvetli bir oksitleyicidir aynı zamanda koku, tat ve toksik bileşikler oluşturmaz. Ancak, permanganatın *E. coli* inaktivasyon hızı, klor ve ozonla kıyaslandığında daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sebeple içme suyu arıtımında dezenfeksiyon amacı ile kullanımı oldukça azdır (Şengül ve Küçükgül 1997, Şengül 2009). Brom ve iyot ise genellikle küçük ölçekli alanlarda kullanılır; yüzme havuzlarının dezenfeksiyonu, kişisel içme suyu dezenfeksiyonu örnek olarak verilebilir. Kitlesele suyun dezenfeksiyonu için yeterli düzeyde olmadığı belirtilmektedir (Sünter 2009). Temiz su temini için en çok

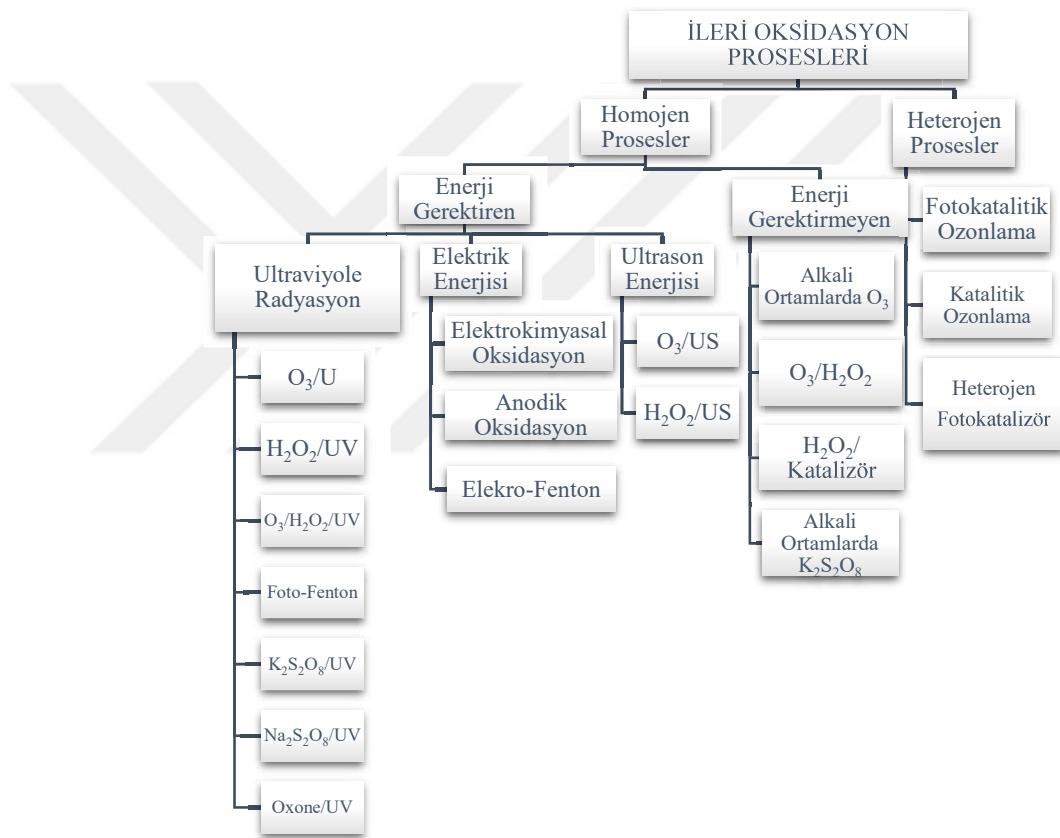
kullanılan dezenfeksiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.4.'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Kimyasal dezenfeksiyon yöntemlerinde karşılaşılan bu sorunlar son yıllarda ileri oksidasyon yöntemlerinin dezenfeksiyon alanında kullanımına sebep olmuştur. İOP seçici olmamaları, verimli olmaları, geniş kullanıma sahip olmaları ve üretilen yüksek reaktifliğe sahip radikaller ile mikroorganizmaların hücre yapılarında oluşturabilecekleri hasarlar nedeni ile tercih edilen yöntemler arasında yerini almıştır. İOP'ler, mikroorganizmaları etkisiz hale getirebilen ve karmaşık organik molekülleri oksitleyebilen, kısmen veya tamamen mineralize edebilen kuvvetli reaktif serbest radikallerin (Miklos ve ark. 2018, Guerra-Rodríguez 2018) üretilmesine dayanmaktadır (Hu ve Long 2016, Wang ve ark. 2016). İOP'ler yerinde radikal oluşumu ile başlayıp bu radikallerin organik veya biyolojik kirleticilerle tepkimeleri ile devam etmektedir (Miklos ve ark. 2018, Guerra-Rodríguez 2018). Bu teknolojiler çok çeşitli fotokatalistlerin, TiO₂, hidrojen peroksit, PMS veya PS gibi oksidanların metal katalizörler veya ultraviyole (UV) radyasyonu gibi metodlar kullanılarak aktive edilmesine dayanmaktadır (Machulek ve ark. 2013, Guerra-Rodríguez 2018).

Çizelge 2. 4. Dezenfeksiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması

	<u>Klor</u>	<u>Klor dioksit</u>	<u>Ozon</u>	<u>UV</u>
Avantajlar	<ul style="list-style-type: none"> •Etkili ve köklü bir dezenfeksiyon teknolojisidir. •Kalıntı klor izlenebilir ve önlenebilir. •Sülfidleri okside eder. •Çok çeşitli mikroorganizmalara karşı güvenilir ve etkilidir. •Nispeten ucuzdur. 	<ul style="list-style-type: none"> •Etkili dezenfektandır. • Klorun aksine pH'nin dezenfeksiyon verimi üzerinde etkisi yoktur. •Sülfidleri okside eder. •Kalıntı bırakır. •Çoğu virüs ve sporu etkisizleştirmede klordan daha etkilidir. 	<ul style="list-style-type: none"> •Virüs ve bakterileri yok etmede klordan daha etkilidir. •Kısa temas süresi gerektirir. •Ozonlamadan kalıntıların giderilmesi gerekmez. •Sülfidleri okside eder. 	<ul style="list-style-type: none"> •Bakterilerin ve virüslerin dezenfekte edilmesinde en etkilidir. • Dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturmaz. •Kimyasal dezenfektanlardan daha fazla güvenlidir. • Çok kısa temas süresi gerektirir.
Dezavantajlar	<ul style="list-style-type: none"> •Tehlikeli ve toksik dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturur. •Nispeten uzun bir temas süresi gerektirir •Depolama, nakliye ve taşıma güvenlik riskleri doğurur. •Bazı mikroorganizma tipleri, düşük dozlu klorine karşı direnç göstermiştir. • Atıksuyun klorid içeriğini artırır. 	<ul style="list-style-type: none"> •Güneş ışığında ayrışır. •Kararsız, yerinde üretilmesi gerekir. •Koku oluşumuna neden olabilir. • Çeşitli organik bileşikleri okside eder. •Atıksudaki toplam çözünmüş katı madde miktarını artırır. 	<ul style="list-style-type: none"> •Ozon son derece tahriş edici ve toksiktir. •Kalıntı etkisi yoktur. • Nispeten pahalı ve yüksek enerji gereksinimi vardır. •Güvenlik riski vardır. • Düşük dozda daha az etkilidir. • Gaz arıtımı gerektirir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Kalıntı etkisi yoktur. • Yüksek enerji ihtiyacı vardır. •Dezenfeksiyon etkinliğini belirlemek için acil bir önlem yoktur. • Hidrolik olarak tasarım gereklidir.

İOP homojen ve heterojen prosesler olarak ikiye ayrılır. Heterojen prosesler; fotokatalitik ozonlama, katalitik ozonlama ve heterojen fotokatalizör olmak üzere 3'e ayrılır. Homojen prosesler ise enerji ihtiyacına göre iki kategoride incelenir. Prosesler kategorize edilmiş halde Şekil 2.1.'de gösterilmiştir (Sharma ve ark. 2011 kaynağından uyarlanmıştır.). Homojen İOP'ler asidik pH'da daha etkili olsa da, heterojen İOP'ler geniş bir pH spektrumunda işlev görebilir (Ahmed ve ark. 2010, Zhang ve ark. 2009, Waclawek ve ark. 2017).



Şekil 2. 1. İleri Oksidasyon Prosesleri

Bu çalışmada kullanılan UV/K₂S₂O₈, UV/Na₂S₂O₈, UV/Oxone prosesi enerji gerektiren homojen proseslerden ultraviyole radyasyon grubu içerisinde; alkali ortamlarda K₂S₂O₈ ise enerji gerektirmeyen homojen prosesler içerisinde yer almaktadır.

İOP mikroorganizmaları etkisiz hale getirebilen ve kompleks organik molekülleri oksitleyebilen, kısmen veya tamamen mineralize edebilen kuvvetli reaktif serbest

radikallerin üretilmesine dayanmaktadır (Hu ve Long 2016, Wang ve ark. 2016, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018). İOP, radikallerin yerinde oluşumu ve bunların organik veya biyolojik kirleticilerle tepkimeleri olarak iki aşamada tamamlanır (Miklos ve ark. 2018, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018). Bu teknolojiler çok çeşitli fotokatalizörlerin kullanımına (genellikle TiO₂, hidrojen peroksit, PMS veya PS gibi oksidanların metal katalizörler) veya UV radyasyonu ile kombinasyonuna dayanmaktadır (Machulek ve ark 2013, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018). Serbest radikaller, farklı oksidasyon potansiyelleri nedeniyle dezenfeksiyon veriminde önemli rol oynamaktadır. Çeşitli oksidanların oksidasyon potansiyelleri Çizelge 2.5.'te verilmiştir (Wang ve Wang 2018, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018).

Çizelge 2. 5. Oksidanların oksidasyon potansiyeli

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli(V)
Florin	3,0
Hidroksil Radikali	2,8
Sülfat Radikali	2,5-3,1
Ozon	2,1
Persülfat	2,1
Peroksimonosülfat	1,8
Hidrojen Peroksit	1,8
Permanganat	1,7
Klor Dioksit	1,5
Klor	1,4

En çok çalışılan İOP'den biri olan fenton; reaktif olarak demir türlerinin (çoğunlukla Fe²⁺) katalizör olarak kullanıldığı ve hidrojen peroksitin oksidan görevi gördüğü varyasyonlardır (Wang ve ark. 2016, Machulek ve ark. 2013, Babuponnusami ve Muthukumar 2014, Wang ve Wang 2018, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018). Bu teknolojiye H₂O₂ kararsızlığı, sınırlı pH çalışma aralığı (pH 2-4) ve çamur oluşumu ele alınması gereken bazı problemler arasındadır (Hu ve Long 2016, Wang ve ark. 2016, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018)

OH•, organik kirleticileri yüksek verimde mineralize etme özelliğinden dolayı yerinde kimyasal oksidasyon (ISCO) için en yaygın kullanılan reaktif oksidandır. Ozon fotolizi, UV radyasyonu ile TiO₂'nin aktive edilmesi (UV/TiO₂) ve fenton reaksiyonu gibi OH• üretecek birçok seçenek vardır. OH• 1.8-2.7 V redoks potansiyeline sahip güçlü bir oksidandır. Hidrojen peroksitin (H₂O₂) doğrudan fotolizi ile OH• üretir. Bununla birlikte, bu süreçte OH• oluşumu nispeten yavaştır çünkü H₂O₂ güneş ışınlarını aşırı derecede absorblar. Önceki çalışmalar fenton sisteminin (Fe²⁺/H₂O₂) etkin bir şekilde OH• ürettiğini ve çok çeşitli organik kirleticileri oksitleyebildiğini göstermiştir. Bununla birlikte, fenton sistemi, Fe²⁺'nin Fe³⁺'a hızlı oksidasyonunun neden olduğu ferrik oksit çamurunun birikmesi gibi uygulamaları sınırlayan bazı dezavantajlara sahiptir.

İçme sularında hidrojen peroksit (H₂O₂) dezenfektan olarak tek başına kullanıldığında, meydana gelen serbest oksijen radikalleri mikroorganizmaların inaktivasyonunu sağlamaktadır (Denklem 2.1). Fakat etkili bir virüs ve bakteri inaktivasyonu için uzun temas süreleri ve yüksek konsantrasyonlar gerekmektedir. Bu nedenle H₂O₂, içme suyu dezenfeksiyonunda daha çok UV ile birlikte kullanılmaktadır (Anonymous 1999, Alkan ve ark. 2007)



Yapılan araştırmalar İOP'nin öncelikle hidroksil radikallerinin üzerinde yoğunlaştığını ve istenilen verimin alınmadığını göstermektedir. Organik ve inorganik kirleticiler İOP'de üretilen hidroksil radikalleri ile yüksek miktarda ve hızda oksitlenmektedir. Ancak bazen organik asitler (formik asit, oksalik asit vb.) gibi refrakter karakterdeki kirleticilerin oksidasyonunda yetersiz kalabilmektedir. SO₄•⁻ oksidatif özellik olarak OH• ile benzerdir fakat elektron bakımından zengin kimyasallarla daha yüksek reaktiviteye sahiptir (Neta ve ark. 1977, Wordafa 2017).

2.4. Sülfat Radikali

$SO_4^{\bullet-}$; UV radyasyonu, termal aktivasyon, metal aktivasyonu, alkali ortam aktivasyonu, H_2O_2 bazlı aktivasyon ve aktif karbon/biokarbon bazlı aktivasyon gibi yöntemler ile aktifleştirilebilmektedir (Devi 2016). Nötr pH'da OH^{\bullet} (1.8-2.7 V), $SO_4^{\bullet-}$ (2.5–3.1 V) ile karşılaştırıldığında; daha yüksek standart redüksiyon potansiyeli olduğu görülmüştür. Asidik pH'da ise her ikisi de benzer bir redüksiyon potansiyeli göstermiştir (Xu ve ark. 2012). Genel anlamda ise $SO_4^{\bullet-}$ organik kirleticileri oksitlemek için hidroksil radikallerinden daha seçicidir (Neta ve ark. 1988, Buxton ve ark. 1999, Anipsitakis ve Dionysiou 2004, Xu ve ark. 2012). HO^{\bullet} 'nin az seçici olması hedef kirleticinin giderim veriminin azalmasına sebep olmaktadır. HO^{\bullet} 'ne göre bazı üstünlükleri olan $SO_4^{\bullet-}$ 'nin oksidasyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması son yıllarda giderek artmaktadır (Madhavan ve ark. 2009, Criquet ve ark. 2010, Rickman ve Mezyk 2010, Mendez-Diaz ve ark. 2010, Lin ve ark. 2011, Yazıcı 2012). OH^{\bullet} ve $SO_4^{\bullet-}$, hücre yapıları ve/veya fonksiyonları üzerinde geri dönüşü olmayan hasarlar meydana getirerek mikroorganizmaların inaktivasyonunda kullanılır. $SO_4^{\bullet-}$, OH^{\bullet} ile karşılaştırıldığında makromoleküller biyomoleküller de elektron zengini kısımlarla daha güçlü bir seçici oksidasyon kabiliyetine sahiptir (Xiao ve ark. 2019). Bu nedenle su arıtımı için etkili bir oksidan olan $SO_4^{\bullet-}$, son yıllarda giderek daha fazla uygulanmaktadır.

$SO_4^{\bullet-}$ 'nin avantajları şu şekilde özetlenebilir:

1. $SO_4^{\bullet-}$, hidroksil radikalleri (OH^{\bullet})'nden daha yüksek bir oksidasyon potansiyeline (2,5 ila 3,1 V) sahiptir.
2. $SO_4^{\bullet-}$, doymamış bağlar veya aromatik π elektronları içeren organik bileşiklerle elektron transferi yoluyla daha seçici ve etkili şekilde reaksiyona girer. Buna karşılık, OH^{\bullet} seçici olmayan bir radikaldir ve dolayısıyla hidrojen vs. gibi oluşan iyonlarla çeşitli reaksiyonlara girebilir (Zhao ve ark. 2017, Liang ve Bruell 2008, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018).
3. $SO_4^{\bullet-}$, 2-8 arasında geniş bir pH aralığında organik bileşiklerle etkili bir şekilde reaksiyona girer, nötr pH'da ise OH^{\bullet} 'nden daha yüksek standart oksidasyon potansiyeline ulaşır (Zhang ve ark. 2015, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018).



4. Sülfat radikallerinin yarılanma ömrünün 30-40 μ s olması beklenir, bu da sülfat radikallerinin yarılanma ömrü 20 ns olan hidroksil radikallerden daha kararlı kütle transferine ve hedef bileşiklerle daha iyi temas etmesine olanak sağlar (Ghanbari ve Moradi 2017, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018).

Sülfat radikalleri genellikle PMS ve PS'den üretilir. Sülfat radikallerine dayalı ileri oksidasyon yöntemlerinde genellikle $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve KHSO_5 (Oxone) gibi sülfat tuzları ile çalışmalar yürütülmüştür (Wei ve ark. 2015, Rodríguez-Chueca 2017a). $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kimyasalları kullanılarak PS, Oxone kullanılarak ise PMS üretimi gerçekleştirilmektedir. Çizelge 2.5. 'te gösterildiği gibi, PMS ve PS önemli oksidasyon potansiyellerine sahiptir (sırasıyla 1.82 ve 2.1 V). Bununla birlikte, PMS ve PS'nin kirletici maddeler ile doğrudan reaksiyonu çok düşük bir oranda gerçekleşir, bu nedenle sülfat radikalleri oluşturmak için aktive edilmeleri gerekmektedir (Liang ve Bruell 2008, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018).

PS ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) en güçlü oksidanlardan biridir ve H_2O_2 'den ($E^0 = 1.76$ V) daha yüksek potansiyele ($E^0 = 2.01$ V) sahiptir. PS, sodyum ve potasyum tuzları olarak bulunabilen simetrik bir oksidandır. Bu tuzlar, yüksek çözünürlüğü ve kararlılığı olan beyaz kristaller oluşturur (Wang ve Wang 2018, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018). O-O bağ uzunluğu 1.497 Å'dur (Wacławek ve ark. 2017, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018). PS diğer oksidantlara göre; saklama ve taşıma kolaylığı, yüksek stabilite, yüksek sulu çözünürlük, nispeten düşük maliyet ve oda sıcaklığında katı halde olması gibi avantajlara sahiptir (Xu ve ark. 2012). PS aktivasyonu gerçekleştiğinde; yüksek oksidatif yapısı sayesinde çeşitli organik kirleticilerle reaksiyona girebilen serbest sülfat radikallerini üretebilir. Sülfat radikalleri, PS'nin; fenton reaksiyonu, UV radyasyonu, ısı, baz, elektrotlar ve nanopartiküller ile aktivasyonu ile üretilir (Yuan ve ark. 2014, Hori ve ark. 2005, Lau ve ark. 2007, Antoniou ve ark. 2010, Liang ve Guo 2010, Liang ve ark. 2004, Johnson ve ark. 2008, Wordafa ve ark. 2017). Bununla birlikte, verimliliği arttırmak için iki veya daha fazla farklı yöntemin kombinasyonu da kullanılabilir. (Rodríguez-Chueca ve ark. 2017, Marjanovic ve ark. 2018, Dong ve ark. 2019).

PMS (HSO_5^-) suda kolayca çözülebilen beyaz toz halindedir (çözünürlük > 250 g / L). Simetrik olmayan bir yapıya sahiptir ve O-O bağının mesafesi 1.453 Å' dur (Wang ve Wang 2018, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018.) PMS, ticari ismi ile okson (Oxone), üçlü potasyum tuzudur, ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{mK}_2\text{SO}_4$); yapısında aktifleştirilemeyen iki "ölü" sülfat tuzuna sahiptir (Waclawek ve ark. 2017, Guerra-Rodríguez ve ark. 2018). PMS aktivasyonu sadece bir $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 'ni içermez, aynı zamanda bir OH^\bullet meydana getirir. PMS ve PS kimyasallarının özellikleri Çizelge 2.6'da özetlenmiştir (Guerra-Rodríguez ve ark. 2018).

Çizelge 2. 6. Peroksimonosülfat ve persülfat kimyasallarının özellikleri

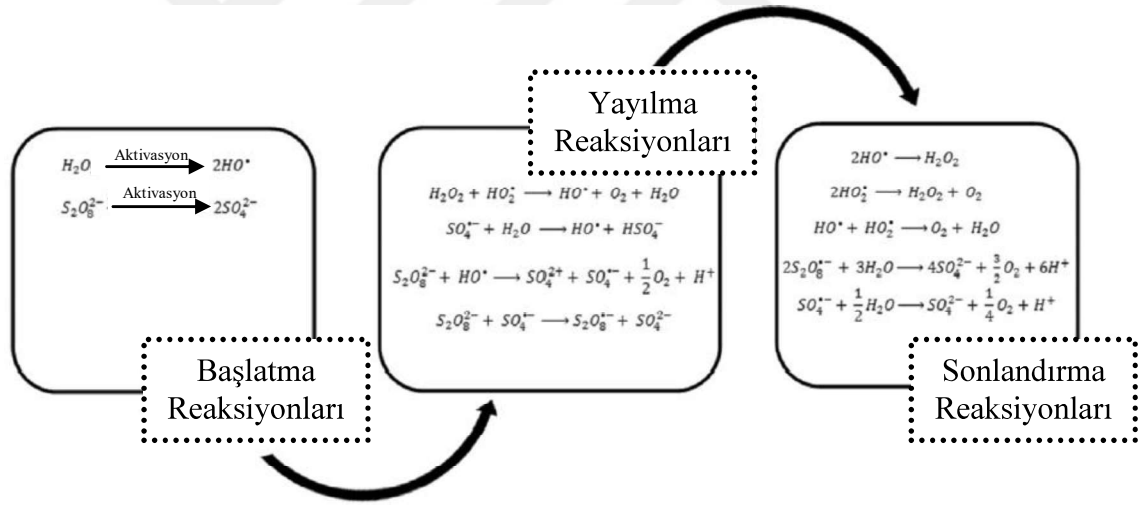
Özellik	PMS	PS
Formül	HSO_5^-	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
Yapı		
Moleküler Ağırlık (g/mol)	113,07	192,12
25°C'de çözünürlük (g/L)	>250	730*
Redoks Potansiyeli (V)	1,8	2,1
O-O Bağ ayrışma enerjisi (kJ/mol)	140-213	140
O-O Bağ uzunluğu(Å)	1,453	1,497

* Sodyum persülfat referans alınmıştır.

ISCO yeraltı suyu ve akiferlerin iyileştirilmesi için onlarca yıldır etkili bir şekilde uygulanan bir yöntemdir (Liang ve Su 2009, Tsitonaki ve ark. 2010, Watts ve Teel 2006, Devi 2016). H_2O_2 ve ozon gibi kullanılan diğer oksidanlar, PS ile karşılaştırıldığında yeraltında nispeten kısa ömürlere sahip olduklarından, PS yeraltı suyunun ve toksik organik kirletici maddelerle kirlenmiş toprağın iyileştirilmesi için potansiyel bir alternatif oksidan olarak incelenmektedir. Aynı zamanda, PS içme suyunun ve atıksuyun arıtılması çalışmalarında da geniş çapta kullanılmaktadır (Xu ve ark. 2012).

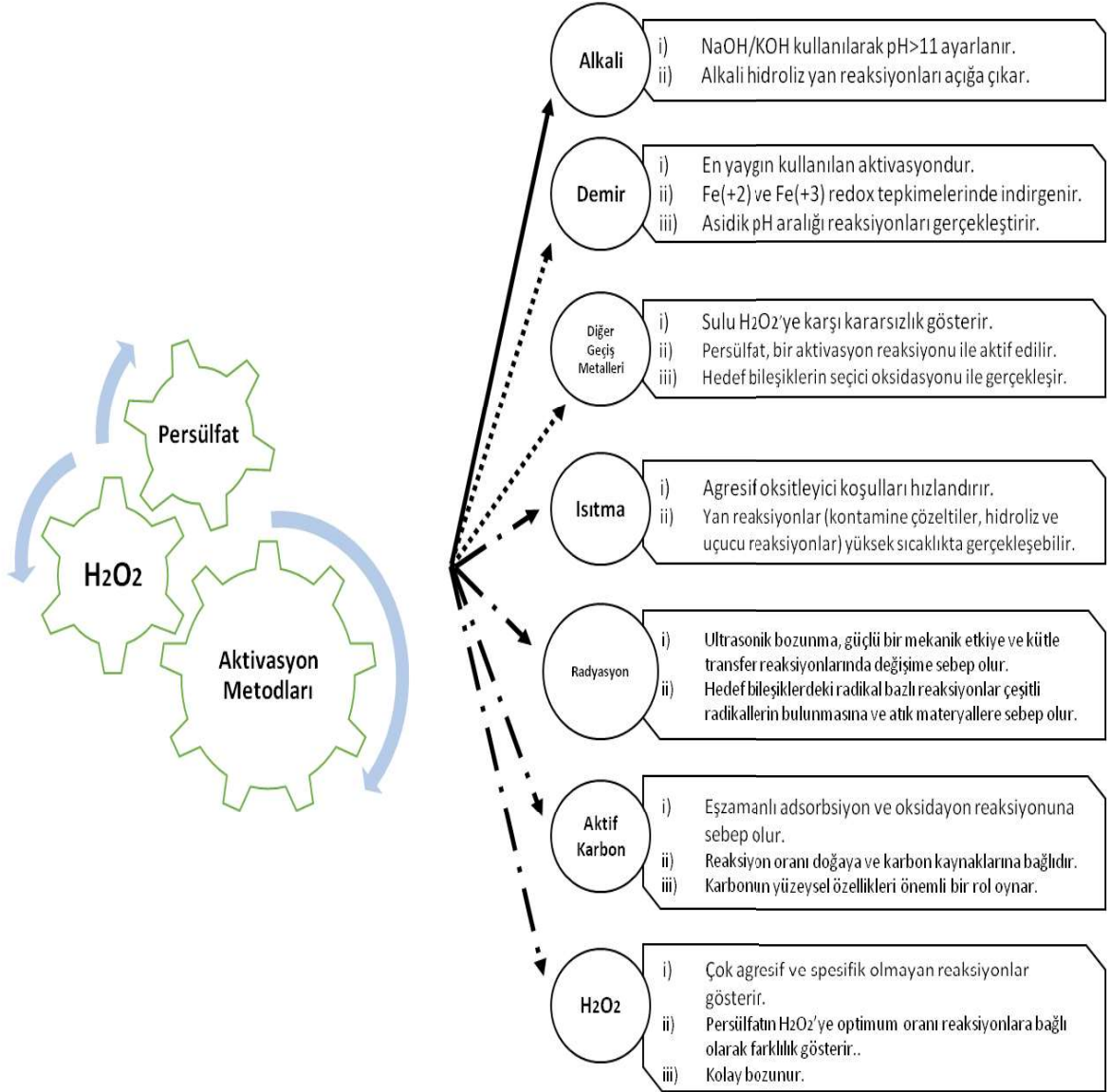
Son zamanlarda, ISCO su ve atık su sistemlerindeki kirleticilerin giderilmesi için popüler bir teknoloji haline gelmiştir. Bu sistemde serbest radikallerin oluşumu üç

aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar: başlatma, yayılma ve sonlandırma reaksiyonlarıdır (Petri ve ark. 2011, Devi 2016). Başlatma adımı, H_2O_2 ve PS'nin, doğrudan aktivasyon, alkali aktivasyonu, metal tuzu aktivasyonu, şelatlı metal bazlı aktivasyon, ısı aktivasyonu ve aktif karbon/biokarbon bazlı aktivasyon gibi farklı yöntemler kullanılarak aktivasyonunu içerir. Burada radikaller arasında en güçlü oksidan olan $SO_4^{\cdot-}$ (E_0 - 2.5-3.1 V) ve ardından $SO_5^{\cdot-}$ (E_0 - 1.1 V) ve $SO_3^{\cdot-}$ (E_0 - 0.63 V) bulunmaktadır (Antoniou ve ark. 2010, Devi 2016). Sülfat radikallerinin ömrü kısa (30-40 μ s) olduğundan, sadece geçici absorbans spektroskopisi ve sinyalin amplifikasyonu ile tespit edilebilirler (Pikaev ve Zolotarevskii 1967, Antoniou 2010). Sülfat radikalleri çeşitli yollar ile aktive olabilirler ve bunlardan biri de H_2O_2 ve PS'nin birlikte aktivasyonudur. Aktivasyon aşamasında oluşan reaksiyon adımları Şekil 2.2.'de verilmiştir (Devi 2016).



Şekil 2. 2. H₂O₂ ve persülfat bazlı ISCO prosesi adımları

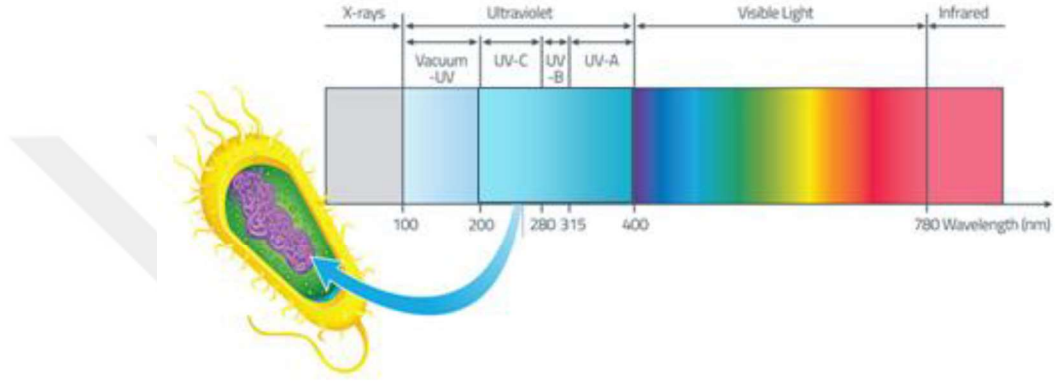
Aktif H_2O_2 ve aktif PS bazlı yerinde kimyasal oksidasyon işlemi, su ve atık su sistemlerinde çeşitli kirleticilerin giderilmesi için çok etkili bir tekniktir. H_2O_2 ve PS'nin aktivasyonu için kullanılan farklı yöntemlerin temel parametreleri, Şekil 2.3.'te gösterilmiştir (Devi 2016).



Şekil 2. 3. H_2O_2 ve persülfatın aktivasyonu için kullanılan farklı metotlar

2.4.1. UV Radyasyonu

Ultraviyole radyasyonu, X ışınları ile 100 ila 400 nm arasındaki görünür ışık arasındaki elektromanyetik radyasyonları içerir. UV ışınları görünebilir ışıktan daha kısa dalga boyuna sahip olmakla birlikte bu dalga boylarının şiddetine göre üçe ayrılır. UV-A 315-400, UV-B 280-315, UV-C ise 100-280 nm arasında bulunan ışık şiddetine göre isimlendirilir (bkz. Şekil 2.4.).



Şekil 2. 4. Işığın dalga boyu skalası

UV ışınlarının oluşumu, bir elektrik arkından üretilen civa buharlarını içeren lambalar vasıtasıyla gerçekleştirilir. Lambanın içinde yer alan civa buharlarının uyarılması ile üretilen enerji, UV radyasyonu emisyonuna yol açar (Bonomo 2008, Collivignarelli 2017). Radyasyon, mikroorganizmaların hücre duvarına nüfuz eder ve çoğalmanın inhibisyonuna ve nükleik asitler tarafından absorplanarak hücre ölümüne neden olur (Hijnen 2006, Collivignarelli 2017). Yapılan çalışmalarda yüksek kaliteli ikincil veya üçüncül arıtılmış atık suların dezenfekte edilmesinde UV radyasyonunun etkin olduğu görülmektedir (Oguma 2001, Liltved ve Landfald 2000, Lee ve ark. 2015, Collivignarelli 2017). UV dezenfeksiyonunun etkinliği askıda partiküllerden, partikül boyutlarından veya farklı mikroorganizma konsantrasyonlarından etkilenebilir (Taghipour 2004, Collivignarelli 2017). Ayrıca UV radyasyonu dezenfeksiyonunun etkinliği, organizmanın absorbladığı enerji dozuna, lambanın yoğunluğuna (fotonların hedefe iletilme hızı), maruz kalma süresine, suyun rengine ve bulanıklılık gibi parametrelere bağlıdır. Enerji dozu yeterince yüksek değilse, organizmanın genetik materyalini imha etmek yerine sadece zarar görmesine neden olur. Bu durumda

güvenlik faktörünün sağlanması ve dezenfeksiyon şartlarını karşılamak için dozaj gerekenden daha yüksek olmalıdır (Collivignarelli 2017).

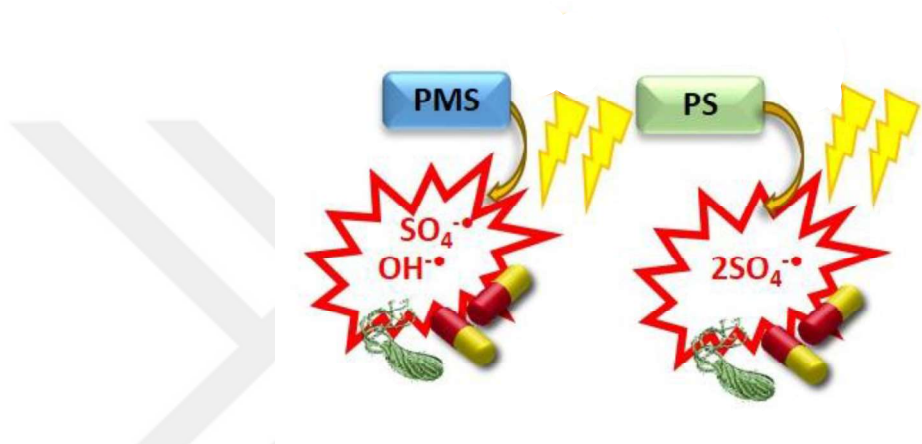
UV-A radyasyonunun biyolojik etkisi, genellikle lipidler, proteinler ve DNA'da oksidatif hasar ile sonuçlanan reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimine atfedilir (Chamberlain ve Moss 1987, Moan ve Peak 1989, Girotti 1998, Pattison ve Davies 2006, Zeeshan ve Prasad 2009, Santos ve ark. 2013). UV-B ve UV-C fotonları, DNA replikasyonu ve RNA transkripsiyonunu bloke eden, en belirgin şekilde primidin dimerizasyonu olan DNA lezyonlarının oluşumunu indükleyerek doğrudan DNA hasarına neden olur (Pfeifer 1997, Santos ve ark. 2013). Spesifik olarak daha kısa dalga boyları, en büyük bakteriyel inaktivasyona sebep olurken, daha uzun UV-A dalga boyları da, ROS üretimi ile dolaylı olarak daha incelikli (çözümü zor) etkilere sebep olmaktadır (Eisenstark 1998, Santos ve ark. 2013). Hücre içi ROS üretimi, lipid oksidasyonu ve protein karbonilasyonu gibi dolaylı UV etkileri UV-A radyasyonuna karşı en güçlü tepkilerdir (Santos ve ark. 2013).

UV radyasyonunun dezenfeksiyon sürekliliğinin olmaması ve mikroorganizmaların kendilerini yenileme mekanizmasından dolayı mikroorganizmalar yeniden büyüyebilir. Bu nedenle, son yıllarda farklı özelliklere sahip birkaç yöntemin kombinasyonları çalışılmaya başlanmıştır. Bunlar arasında en büyük ilgiyi, farklı mikroorganizma türlerinde daha büyük hücre hasarı üretebilen yüksek oksidasyon oranlarına sahip radikal türlerinin fotokimyasal veya fotokatalitik olarak üretilmesi ve geliştirilmesi çekmiştir (Moreno-Andres 2019).

UV radyasyonu ile aktive olan persülfat (UV/PS) ile sülfat radikal anyonlarının ($SO_4^{\bullet-}$) üretilmesi yenilikçi bir oksidasyon teknolojisidir (Antoniou ve ark. 2010, Gao ve ark. 2012, Grčić ve ark. 2012, Chu 2015). Orta maliyeti, nispeten yüksek stabilitesi ve çözünürlüğü nedeniyle PS'nin UV ile aktivasyonu ideal bir $SO_4^{\bullet-}$ kaynağıdır. Sülfat radikalleri seçici olmayan bir oksidasyon modeli sergilerler ve suda bulunan çok çeşitli organik kirleticileri hızla parçalayabilirler (Gao ve ark. 2012, Chu 2015). Ayrıca yakın zamanda yapılan çalışmalarda mikroorganizmalar üzerinde inaktivasyon etkisinin

olduğu; su ve atıksularda dezenfeksiyon amacıyla kullanılabileceği ortaya konmuştur (Rodríguez-Chueca ve ark. 2017a, Rodríguez-Chueca ve ark. 2017b, Wen ve ark. 2017).

Oda sıcaklığında PS ya da PMS oksidasyonu etkili olmadığından, radikal oksidasyon mekanizmalarını başlatmak için genellikle UV radyasyonu kullanılır (Xu ve ark. 2012). Bu aşamada oluşan radikaller Şekil 2.5. 'te verilmiştir. PMS'nin aktivasyonu $SO_4^{\bullet-}$ ve OH^{\bullet} oluşumuna sebep olurken PS aktivasyonu 2 adet $SO_4^{\bullet-}$ oluşumuna sebep olmaktadır.

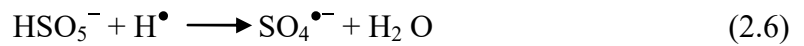
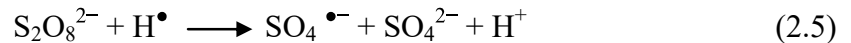


Şekil 2. 5. UV radyasyon ile aktifleştirilen PMS ve PS'nin oluşturduğu radikaller

PS ve PMS'nin ultraviyole ile aktivasyonu aşamasında iki mekanizma oluşabilir. Bir tanesi, (2.2,2.3) denklemlerde gösterildiği gibi ultraviyole enerji girişi ile O-O bağının fizyondur.



İkincisi, su molekülünün, elektron iletimi ile PS veya PMS'yi aktive eden UV ile elektron üretebilmesidir (Denklem 2.4, 2.5, 2.6)



En yüksek absorblanma ile kullanılan dalga boyunun uygulanması durumunda, bazı kirleticiler yalnızca UV kullanarak bir dereceye kadar bozulabilir (Dakka ve ark. 2017).

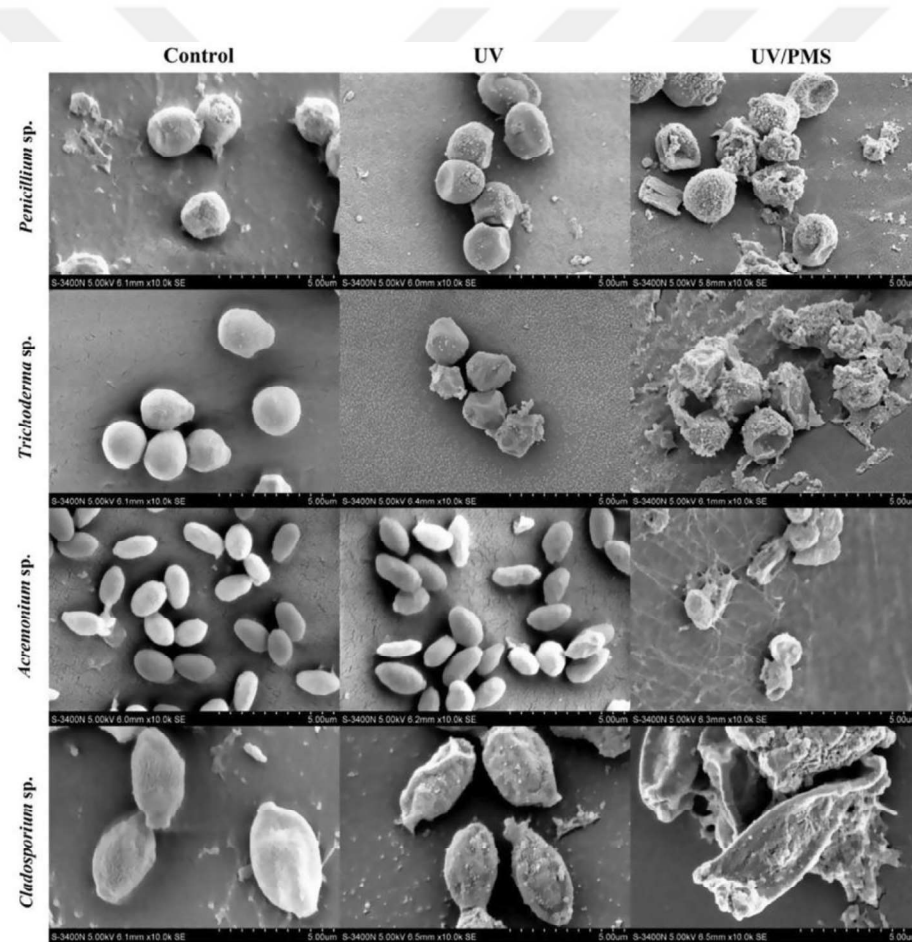
Organik kirleticilerin çoğu UV radyasyonuna karşı direnç gösterebilir, ancak PS'lerle kombinasyonlarının gerçekten verimli olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür (Dakka ve ark. 2017, Ghauch ve ark. 2017, Wang ve ark. 2016, Hou ve ark. 2017, Yang ve ark. 2017, Ao ve Liu 2017, Mahdi-Ahmed ve Chiron 2014, Xu ve ark. 2017, Wangc ve Liang 2017, Cui ve ark. 2016, Guerra-Rodriguez 2018). Sülfat radikallerinin UV ile aktivasyonu kullanılarak yapılan çalışmalarda 254 nm'nin en yaygın kullanılan dalga boyu olduğu belirtilmiştir. Waclawek ve ark. (2015) ise PMS aktivasyonu için en iyi dalga boyunun 350 nm olduğunu belirlemiştir (Waclawek 2015; Guerra-Rodriguez 2018) Ayrıca yapılan bakteri inaktivasyon çalışmalarında UV-A radyasyonunun başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür (Rodríguez-Chueca ve ark. 2015, Rodríguez-Chueca ve ark. 2016, Rodríguez-Chueca ve ark. 2017b, Ferreira ve ark. 2016, Rodríguez-Chueca ve ark. 2017a)

Rodríguez-Chueca ve ark. (2017a) simüle edilmiş ve gerçek şaraphane atık sularının UV-A LED (23 W/m², 370 nm) ile aktifleştirilmiş sülfat radikalleriyle dört mikroorganizmanın (*E. coli*, *Bacillus mycooides*, *Staphylococcus aureus* ve *Candida albicans*) dezenfeksiyonu üzerine çalışmıştır. 90 dakikada gerçek atıksuda 0,5 mmol/L PMS/ UV-A LED prosesinde 5,36 log, simüle edilmiş atıksuda 0,1 mmol/L PMS/ UV-A LED prosesinde 6,5 log *E. coli* giderimi olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada doğrusal matematiksel modeller tüm inaktivasyon sonuçlarına uygun olmadığından, deneysel inaktivasyon verilerine uyması için farklı matematiksel modeller test edilmiştir. Genel olarak Hom modeli, uygulanan tüm proseslerde dört mikroorganizmanın inaktivasyon sonuçlarına doğru şekilde uyduğu bununla birlikte, Bifazik ve Double Weibull gibi diğer modellerin de kabul edilebilir olduğu tespit edilmiştir.

Rodríguez-Chueca ve ark. (2017b) yapay gölden alınmış tatlı su numunesi üzerinde UV-A LED (23 W/m², 370 nm) ile aktifleştirilmiş sülfat radikalleri ile dezenfeksiyon çalışmıştır. 90 dakikada sadece UV-A LED ile yapılan *E. coli* inaktivasyonunun 0,5 log'dan az olduğu, 0,1 mmol/L PMS/ UV-A LED prosesinde ise 4,81 log giderim elde edildiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada *E. coli*, *B. mycooides* ve *S. aureus* bakterilerinin inaktivasyonu incelenmiş olup düşük konsantrasyonlarda bile

PMS'nin UV-A LED ile aktivasyonunun bakteriler üzerinde giderim etkisinin olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Ayrıca UV-A LED prosesinin PMS ile kombinasyonu ile daha fazla giderim elde edildiği görülmüştür.

Xiao ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada, elde edilen verilere göre *Penicillium sp.*, *Trichoderma sp.*, *Acremonium sp.* ve *Cladosporium sp.* mikroorganizmalarının UV radyasyonu ve UV/PMS prosesi uygulamasından sonra kontrol görüntüsü Şekil 2.6'da verilmiştir (Deneysel koşullar: UV dozu = 40 mJ cm^{-2} , PMS konsantrasyonu = 0.1 mmol , mikroorganizma sayısı = 10^7 CFU mL^{-1}). Şekilde UV/PMS prosesinin UV radyasyonuna göre etkisinin daha fazla olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 2. 6. UV ve UV/PMS proseslerinin mikroorganizma çeşitleri üzerine etkisi

2.4.2. Termal Aktivasyon

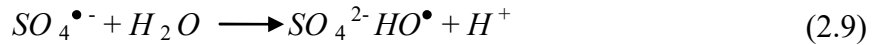
Isı, PS ve PMS'yi aktive etmenin diğerk bir yoludur (Rodriguez-Narvaez ve ark. 2017, Miklos ve ark. 2018, Guerra-Rodriguez 2018). Bununla birlikte, enerji ihtiyacı yüksektir; bu durum büyük ölçekli sistemler için termal aktivasyonunu uygulanamaz hale getirir.

PS'ler çeşitli çalışmalarda ısıyla başarılı şekilde aktive edilmiştir. Bu aktivasyon mekanizması, radyasyon aktivasyonundakine eşdeğerdir: Enerji girişi, PS ve PMS'de O-O bağının bozulmasına neden olarak sülfat ve hidroksil radikallerinin üretimi ile sonuçlanabilir (Denklem 2.7 ve 2.8).



PS ve PMS'nin O-O bağlanma enerjisinin sırasıyla 140-213.3 kJ/mol aralığında olduğu tahmin edilmektedir. PS ve PMS aktivasyonunun temel mekanizması, PS ve PMS yapısındaki O-O bağının bölünmesidir. Isı aktivasyonu için, yüksek sıcaklığın (>50°C) verdiği enerji, O-O bağının bölünmesi denklemlerde görülen sülfat radikallerinin oluşturmasına neden olmaktadır. Genellikle, sıcaklık ne kadar yüksek olursa, radikal üretim hızı o kadar yüksek olur ve bunun sonucunda inaktivasyon o kadar hızlı olur (Feng ve ark. 2017, Guerra-Rodriguez 2018).

Hidroksil radikalleri, PS'nin termal aktivasyonu sırasında oluşan ana radikallerdir (Zhao 2013, Wang ve Wang 2018). Sülfat radikallerinin termal işlem sırasında hızla hidroksil radikallerine dönüştüğü Denklem 2.9 'da görülmektedir.

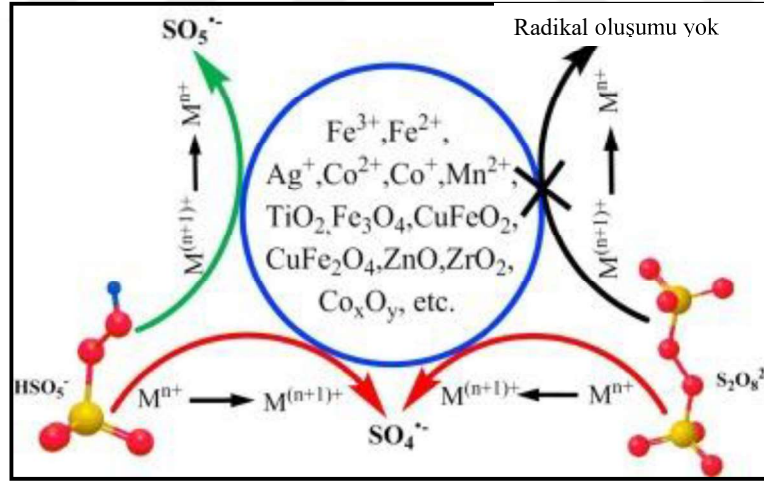


Yang ve ark. (2010), termal aktivasyonunun PS için etkili olduğunu fakat PMS için etkili olmadığını bildirmiştir (Wang ve Wang 2018). PMS'nin termal aktivasyonu ile ilgili az sayıda çalışma yapılmıştır.

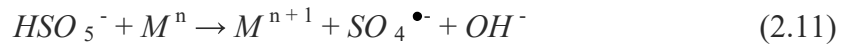
2.4.3. Metal Aktivasyonu

Çeşitli çalışmalar PS ve PMS'nin geçiş metalleri tarafından verimli bir şekilde aktive edilebileceğini göstermektedir (Rodríguez-Chueca 2017c, Rastogi ve ark. 2009, Rastogi ve ark. 2009, Pan ve ark. 2018, Guerra-Rodríguez 2018). Metal katalizörler iki grupta sınıflandırılabilir: homojen katalizörler (geçiş metal iyonları) ve heterojen katalizörler (yani, metal oksitler, sentezlenmiş nanomalzemeler, doğal mineraller...).

PS ve PMS'nin hem heterojen hem de homojen olan metal katalizörler tarafından aktivasyon mekanizması Şekil 2.7'de görülmekte ve gerçekleşen reaksiyonlar Denklem 2.10 ve 2.11'de verilmiştir. Diğer aktivasyon yöntemlerinde olduğu gibi, PS aktivasyonu ile iki $SO_4^{\bullet-}$ oluşurken PMS aktivasyonu ile bir hidroksil ve bir $SO_4^{\bullet-}$ oluşmaktadır. Ek olarak, PMS, $SO_4^{\bullet-}$ 'den daha az reaktif olmasına rağmen, sülfür pentoksit radikaline ($SO_5^{\bullet-}$) neden olacak şekilde oksitlenmiş metalle (M^{n+1}) reaksiyona girebilme avantajına sahiptir ve aynı zamanda kirleticilerle tepkimeye girebilmektedir (Guerra-Rodríguez 2018).



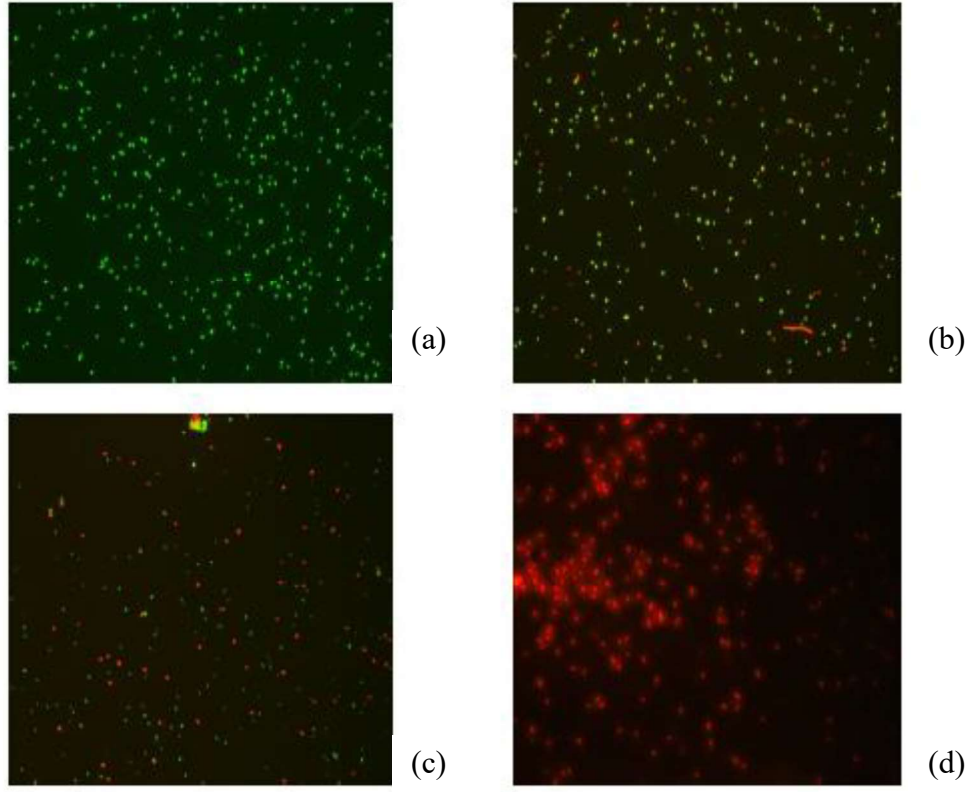
Şekil 2. 7. Geçiş metalleri kullanılarak katalitik aktivasyonda PMS ve PS aktivasyon yolları



Anispistakis ve Dionysious, homojen katalizörler arasında, PS için gümüşün ve PMS için kobalt (II)'nin en etkin aktivatör olduğunu belirtmiştir (İsmail ve ark., 2017, Guerra-Rodriguez 2018). Demir; biraz daha az verimli olmasına rağmen, bu amaçla en yaygın olarak incelenen metal olmuştur. Diğer seçeneklerle karşılaştırıldığında nispeten toksik olmayan bir yapıya sahip olması, çevre dostu olması ve düşük maliyetli olması tercih sebepleri olmuştur (Rastogi ve ark. 2009, İsmail ve ark. 2017, Rodriguez ve ark. 2014, Guerra-Rodriguez 2018). Her ne kadar homojen metal katalizörler tarafından tatmin edici sonuçlar elde edilmiş olsa da, bu yöntem arasında metal iyonlarının geri kazanılmasının zorluğu ve arıtılmış sudaki yüksek konsantrasyonu öne çıkan dezavantajlardır.

Bu dezavantajlara karşı, heterojen kataliz; geri kazanılmaları daha kolay ve metalleri sudan geri kazanmak için sonraki işlemlerin yapılmasına gerek duyulmadığı prosestir. Ayrıca, birçok durumda yeniden kullanılabilen olması ile kullanım ömrünü uzatabilmekte ve arıtma maliyetini azaltabilmektedir (Xie 2018, Li 2019, Guerra-Rodriguez 2018). Ayrıca, farklı şartlar altında çok daha stabildirler ve geniş bir pH aralığında çalışabilirler (Oh 2016, Hu 2019, Lu 2019, Guerra-Rodriguez 2018).

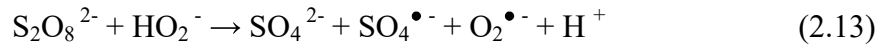
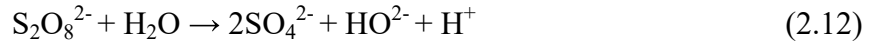
Wordafa (2014) çalışmasında pH 7'de metal aktivasyonu ile aktive edilmiş PS sisteminde floresan mikroskoptan kamera yardımı ile dezenfeksiyonun ilk, orta ve sonunda çekilen bakteri hücrelerinin (3 mmol PS, 3 mmol demir metali ve 3 mmol hidroksilamin şartlarında) görüntüsü ile (bkz. Şekil 2.8.), prosesin bakteri hücrelerine etkisini tespit etmiştir. Yeşil renkli hücreler canlı, kırmızı hücreler ise ölü *E. coli* bakterisidir. Şekilde de görüldüğü gibi uygulanan deneysel şartlarda metal aktivasyonu ile aktifleştirilen sülfat radikallerinin *E. coli* bakterisinin inaktivasyonuna yüksek oranda etkisi olduğu görülmüştür.



Şekil 2. 8. Metal aktivasyonu ile aktive edilmiş sülfat radikallerinin *E. coli* üzerine etkisi (a) başlangıç (b) ilk (c) orta (d) son floresan mikroskop görüntüleri

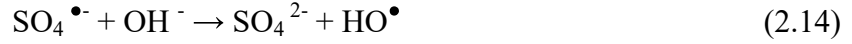
2.4.4. Alkali Ortam Aktivasyonu

Bakteri inaktivasyonunda PS'yi aktive etmek için kullanılan yöntemlerden bir diğeri alkali ortamda aktivasyondur. Alkali reaktif olarak çoğunlukla sodyum hidroksit kullanılmaktadır. (Furman ve ark. 2010). PS'nin baz aktivasyonu aşamasında O-O bağı üzerindeki ana mekanizma denklem 2.12 ve 2.13'te gösterildiği gibidir.

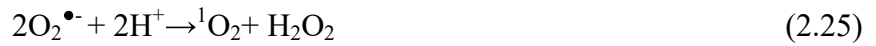
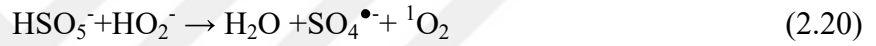


Perhidroksil radikalleri (HO_2^-), sülfat radikallerinin üretiminde anahtar rol oynamaktadır. Süperoksit radikalleri ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ile perhidroksil radikalleri arasında pH değerlerine bağlı bir denge vardır. Asidik şartlarda, süperoksit radikalleri, perhidroksil radikalleri oluşturmak için hidrojen iyonu ile reaksiyona girme eğilimindeyken, alkali durumda, perhidroksil radikalleri süperoksit radikallerine ayrılmaya meyillidir (Yang ve

ark. 2014, Wang ve Wang, 2018). Alkali durum nedeniyle, sülfat radikalleri hidroksil radikallerine dönüşmüştür (Denklem 2.14) (Wang ve Wang, 2018).



PMS'nin alkalın aktivasyonu için, benzer bir mekanizma olduğu, ancak farklı bir yol izlediği görülmektedir (Denklem 15-25) (Qi ve ark. 2016, Wang ve Wang 2018)



Yapılan bir çalışmada, sodyum hidroksit tarafından aktive edilen PS'nin *E. coli* ve *L. monocytogenes* gideriminde oldukça verimli olduğu görülmüştür. Söz konusu yüksek inaktivasyonu sağlamak için PS aktivasyonunun yeterli sodyum hidroksit ile yapılması gerekmektedir. Bu durum Furman ve ark. (2011) çalışmasında alkali ortam ile aktif hale getirilmiş PS'nin reaktivitesinin, bazikliğın artmasıyla artacağı şeklinde belirtilmiştir (Qi ve ark. 2018).

Qi ve ark. (2018) çalışmalarında sülfat radikallerinin alkali ortam ile aktivasyonunu NaOH ile sağlamışlardır. Saf su ile yapılan çalışmada sülfat radikal kaynağı olarak 40 mmol/L PS kullanılmıştır. PS'nin 5 mmol/L NaOH ile aktifleştirilmesi ile 60 saniyede 0,57 log, 120 saniyede 0,58 log; 10 mmol/L NaOH ile aktifleştirilmesi ile 60 saniyede

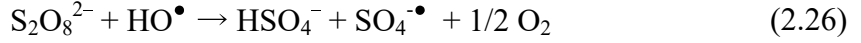
3,10 log, 120 saniyede 4,15 log; 15 mmol/L NaOH ile aktifleştirilmesi ile 60 saniyede 4,32 log, 120 saniyede 4,66 log; 20 mmol/L NaOH ile aktifleştirilmesi ile 60 saniyede 4,61 log, 120 saniyede 5,13 log; 25 mmol/L NaOH ile aktifleştirilmesi ile 60 saniyede 4,95 log, 120 saniyede 5,92 log; 30 mmol/L NaOH ile aktifleştirilmesi ile 60 saniyede 5,68 log, 120 saniyede 6,21 log *E. coli* inaktivasyonu elde edilmiştir. Tek başına NaOH'ın *E. coli* inaktivasyonu etkisi incelendiğinde ise 5 mmol/L NaOH ile 60 saniyede 0,08 log, 120 saniyede 0,17 log giderim elde edilmiştir. Altı farklı dozda NaOH kullanılmış ve en yüksek doz olan 30 mmol/L NaOH ile 60 saniyede 4,42 log, 120 saniyede 5,07 log giderim elde edilmiştir. Çalışmalarının sonucunda alkali ortam aktivasyonunda süperoksit radikalının ana radikal olduğunu belirtmişlerdir.

Qi ve ark. (2019) çalışmalarında sülfat radikallerinin alkali ortam ile aktivasyonunu (20 mmol/L) NaOH ile sağlamışlardır. Saf su ile yapılan çalışmada sülfat radikal kaynağı olarak 8 farklı PS dozu (10,20,30,40,50,60,70,80 mmol/L) kullanılmıştır. Bunlardan bazılarını inceleyecek olursak; 10 mmol/L'de 60 saniyede 3,97 log, 120 saniyede 4,81 log; 40 mmol/L'de 60 saniyede 4,47 log, 120 saniyede 5,33 log; 60 mmol/L'de 60 saniyede 4,41 log, 120 saniyede 5,95 log, 80 mmol/L'de 60 saniyede 4,99 log, 120 saniyede 6,73 log giderim elde edilmiştir. Başlangıç PS konsantrasyonunun genel patojen inaktivasyon etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Daha yüksek başlangıç PS seviyeleriyle daha fazla serbest radikal üretilebildiği ve daha yüksek patojen inaktivasyonuna sebep olduğu sonucuna varılmıştır.

2.4.5. H₂O₂ Bazlı Persülfat Aktivasyonu

Hidrojen peroksit, su ve atıksu sistemlerindeki farklı organik kirleticilerin oksidasyonu için yüksek indirgeme potansiyeline sahiptir. Ancak H₂O₂'nin organik kirleticilerle doğrudan reaksiyonları çok yavaştır ve bu gibi durumlarda çok düşük bozunma verimliliği elde edilir. H₂O₂ ve PS'nin birlikte uygulamasının, aktivasyon maddesi (Örn. geçiş metali, ısı, alkali) eklenmeden bile yeraltı suyu ve akiferlerde PS'nin aktive olabildiği görülmüştür. Bu aktivasyon sürecinin arkasındaki mekanizmalar da ve ayrıca H₂O₂ ile PS arasında reaksiyonun türü hakkında belirsizlikler söz konusudur. Fe ve Mn oksitleri (goetit, pirolusit, ferrihidrit) içeren birkaç toprak mineralinin H₂O₂'ye karşı

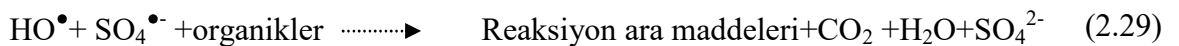
katalitik olarak aktif olduğu belirtilmiştir (Teel ve ark. 2007). H₂O₂'nin mineral bileşikleri ile reaksiyonunun, SO₄^{•-} oluşturmak için PS ile reaksiyona giren HO[•] ve O₂^{•-} radikallerinin oluşumuna sebep olabileceği tahmin edilmektedir (Teel ve ark., 2007).



Literatür araştırmalarında H₂O₂'nin PS aktivasyonu prosesinde bir aktivatör olarak kullanılabilmesi gözlenmiştir. Bununla birlikte, H₂O₂'nin PS aktivasyonundaki rolünün zayıf olduğu tespit edilmiştir. H₂O₂'nin gerçekten PS'yi aktive edip etmediğini veya dolaylı olarak bozunma reaksiyonlarına dahil olup olmadığını ve organik kirleticilerin bozunma etkinliğini artırmaya yardımcı olup olmadığı açık olarak belirtilmemiştir (Devi 2016).

2.4.6. Aktif Karbon / Biokarbon Bazlı Aktivasyon

Aktif karbon, su ve atıksu arıtma sistemlerinde kullanılan en uygun malzemelerden biridir. Yüzey alanı, ucuz maliyeti, yüksek gözenek hacmi ve iyi bir adsorban olması nedeniyle heterojen bir katalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Granül aktif karbonun (GAC) tek başına ve H₂O₂ (GAC/H₂O₂, GAC/H₂O₂/UV radyasyonu, GAC/Fenton) ile birlikte kullanılması halinde, su veya atıksu sistemlerindeki organik kirletici maddelerin parçalanması konusunda birçok çalışma bulunmaktadır. GAC, Fe⁺²'nin Fenton prosesinde etki ettiği gibi davranmaktadır (Karthikeyan ve ark., 2015, Yang ve ark. 2011). H₂O₂ ve PS, GAC yüzeyi ile etkileşime girer ve elektron transfer mekanizması vasıtasıyla HO[•] ve SO₄^{•-} üretilir (Denklem 2.27-2.29). Reaksiyonda üretilen HO[•] ve SO₄^{•-} radikalleri, organik kirleticileri mineral bileşiklere ve organik ara ürünlere indirgeyebilmektedir (Ghanbari ve ark. 2016, Rey ve ark. 2016).



Biokarbon, aktif karbona benzer özelliklerde, yüksek yüzey alanına sahip diğer bir karbonlu mikro gözenekli malzemedir. Biokarbon, katalitik özelliğe sahip heterojen metal atomu ve kalıcı serbest radikal grubu içerir (Devi ve Saroha 2014a, Devi ve Saroha 2014b , Ducouso ve ark. 2015, Devi 2016).

PS ve PMS aktivasyon yöntemlerinin ayrıntılı bir özeti, sırasıyla Çizelge 2.7. ve Çizelge 2.8.'de sunulmaktadır (Wacławek ve ark. 2017).



Çizelge 2. 7. PS aktivasyon yöntemleri

Yöntem	Mekanizma	Baskın Radikal Türler	Yorumlar
Isı	Peroksit bağının homolizi	$SO_4^{\bullet-}$ / OH^{\bullet} (klorür varlığında / yüksek pH'da)	Düşük bağ ayrışma enerjisi nedeniyle, genellikle düşük sıcaklık artışı O-O bağını etkili bir şekilde parçalayabilir
UV Radyasyon	Peroksit bağının homolizi	$SO_4^{\bullet-}$	Genellikle kullanılan $\lambda = 254$ nm, Kuantum verimi 1.4 (çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlıdır)
Homojen : Geçiş metalleri	Bir elektron transferi	$SO_4^{\bullet-}$	Genellikle düşük pH gerektirir
Heterojen : Geçiş metalleri (mono, bi ve trimetalik sistemler)	Bir elektron transferi	$SO_4^{\bullet-}$	Katalizörün hazırlanması ekonomik değildir
Şelatlı geçiş metalleri	Bir elektron transferi	$SO_4^{\bullet-}$	Demirde demiri, yerinde yaygın olarak kullanılan nötr pH'da stabilize eder
Alkali pH	Daha sonra radikal oluşumunu başlatan PDS'nin hidroperoksite baz katalizli hidrolizi	$SO_4^{\bullet-}$ / OH^{\bullet} / Süperoksit radikali	Genellikle pH> 11
Elektroliz	Demirin kimyasal ve elektrokimyasal korozyonunda oluşan demir	$SO_4^{\bullet-}$ / OH^{\bullet}	Katot üzerinde ilave Fe^{3+} azalması. Yuan ve ark. (2014) bu sistemdeki OH radikali katkısının daha önemli olduğunu iddia ediyor
Nanokarbonlar	PDS'nin peroksit bağı, PS'den emilen su veya hidrokset iyonlarını oksitlemek yerine, karbokatalistlerin arızalı kenarları ve oksijen gruplarında (karbonil grubunun en aktif olduğu bulunmuştur) zayıflatılır	OH^{\bullet}	İndirgenmiş mezoporöz karbon, karbon nanotüpler ve grafen oksit, nanodiamonlar, fullerenler ve grafitik karbon nitritin aksine büyük katalitik özellikler gösterdi
Diğer organikler	Bir elektron transferi	$SO_4^{\bullet-}$	Düşük moleküler ağırlıklı, anyonik organik bileşikler
Radyoliz	Solvatlanmış elektron ile reaksiyon	$SO_4^{\bullet-}$	Sulu çözeltinin elektron ışını ile ışınlanması

Çizelge 2. 8. PMS aktivasyon yöntemleri

Yöntem	Mekanizma	Baskın Radikal Türler	Yorumlar
Isı	Peroksit bağının homolizi	$SO_4^{\bullet-} / OH^{\bullet}$	$S_2O_8^{2-}$ ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir bağ ayrılma enerjisi nedeniyle O-O bağını ayırmak için daha yüksek sıcaklıklar gereklidir.
UV Radyasyon	Peroksit bağının homolizi	$SO_4^{\bullet-} / OH^{\bullet}$	Genellikle kullanılan $\lambda = 254$ nm, Kuantum verimi 0.52
Homojen : Geçiş metalleri	Bir elektron transferi	$SO_4^{\bullet-}$	Metallerin arzu edilen bir oksidasyon durumunda olması için genellikle düşük bir pH gerekir.
Heterojen : Geçiş metalleri (mono, bi ve trimetalik sistemler)	Bir elektron transferi	$SO_4^{\bullet-}$	Katalizörün hazırlanması ekonomik değildir
Alkali pH	PMS'nin hidrojen peroksit baz katalizli hidrolizi	Süperoksit radikali	-
Elektroliz	Elektrokimyasal / kimyasal olarak üretilen Fe^{2+} 'dan bir elektron transferi	$SO_4^{\bullet-}$	Elektroliz ile destekli bir oksidan ile kirlenmiş madde bozunma hızı şu sırayla gözlenmiştir: $PMS > PS > H_2O_2$
Nanokarbonlar	Bir elektron transferi	$SO_4^{\bullet-}$	Grafen, aktif karbon (AC), grafit, grafen oksit ve karbon nanotüpleri gibi diğer birkaç karbon allotropundan daha iyi katalitik performans gösterdi.
Organik	Bir elektron transferi	$SO_4^{\bullet-} / OH^{\bullet}$	Elektron vericisi olarak polimide
Ozon	Radikallere ayrılan bir - O_3 $SO_5^{\bullet-}$ eklemtisinin oluşumu	$SO_4^{\bullet-} / OH^{\bullet}$	-
Radyoliz	Peroksit bağının homolizi	$SO_4^{\bullet-}$	-

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmalarda materyal olarak saf su kullanılmıştır ve gerekli olan çözeltilerin hazırlaması için kullanılan kimyasalların tümü laboratuvar standardındadır. İnaktivasyonu gerçekleştirilecek olan *E. coli* (ATCC 25922) ve *P. aeruginosa* (ATCC 15442) bakterileri liyofilize suşlardan ATCC tarafından belirtildiği şekilde sulandırılarak elde edilmiştir.

3.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bakteri inaktivasyonu için yapılan deneylerde, fosfat tamponu için KH_2PO_4 (Merck 1.04873.1000), NaOH (Riedel-de Haen 06203) ve $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck 620 A130332) kullanılmıştır. UV-A deneylerinde sülfat radikalleri oluşturabilmek amacıyla; PS çözeltisi için $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Fluka Analytical 60489) ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck 1.06609.1000); PMS çözeltisi için Oxone (Sigma Aldrich 228036) kullanılmıştır. Alkali ortamda yapılan çalışmalarda ortamın alkali olması için NaOH (Riedel-de Haen 06203) kullanılmıştır. Bakteriler için kültür ortamı olarak Plate Count Agar (PCA) (Merck 1.05463.0500) tercih edilmiş (Rincón ve Pulgarin 2004) ve seyreltme işlemlerinde Ringer (Merck 1.15525.0001) tablet kullanılmıştır.

3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Yapılan çalışmalarda;

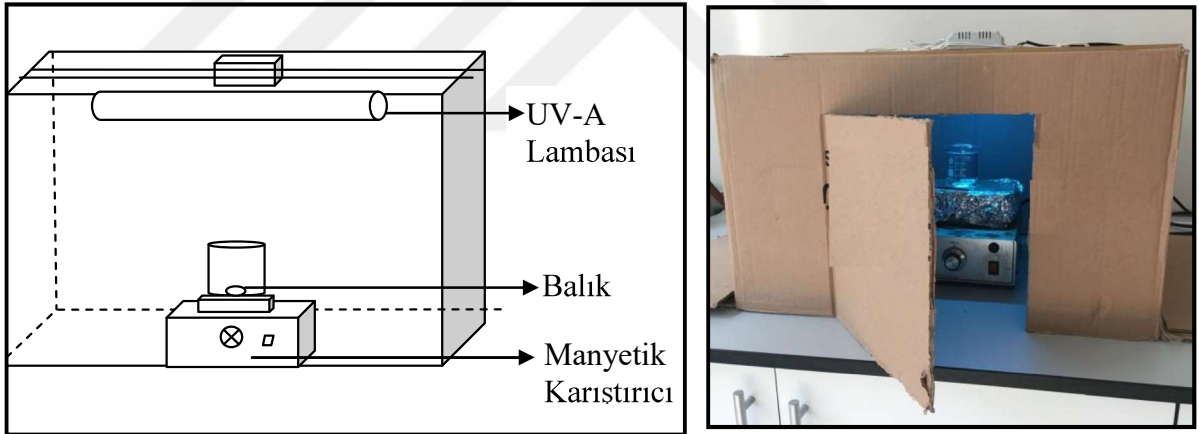
- Otoklav (SYSTEC VE75)
- Etüv (ELEKTRO.MAG M6040 P)
- Saf su Cihazı (SERRA GFL 2001/4)
- İnkübatör (PHILIP HARRIS LTD.)
- Su Banyosu (NUVE NB20)
- Santrifüj Cihazı (BACKMAN COULTER- ALLEGRA 25R)
- Spektrofotometre (HACH LANGE DR5000)

- Orbital İnkübatör (GALLENKAMP INR200)
- Koloni Sayım Cihazı (STUART SCIENTIFIC)
- Manyetik Karıştırıcı (CHILTERN HOT PLATE MAGNETIC)
- pH Ölçüm Cihazı (ADWA AD12)

kullanılmıştır.

3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Laboratuvar Ölçekli Reaktörler ve Işık Kaynakları

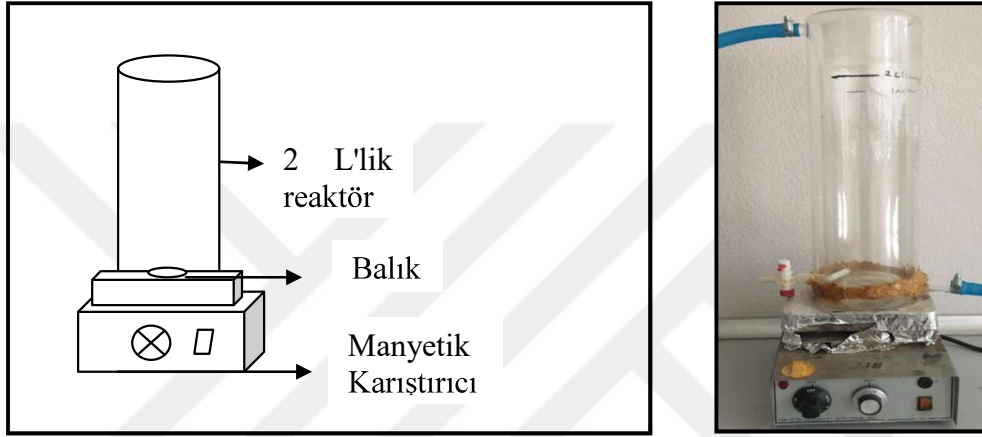
Çalışmalarda özelliğinde, 8 Watt gücünde 30 cm uzunluğunda Sylvania Blacklight 368 nm UV-A lambası (ışık yoğunluğu $466 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) kullanılmıştır. Lamba 54 cm genişliğinde 44 cm derinliğinde ve 33 cm yüksekliğinde kapalı bir alanın içerisinde üst kısmına monte edilmiştir. UV-A prosesinde numune 150 ml'lik 6,5 cm çapında beher kullanılarak 100 ml çözelti ile gerçekleştirilmiştir (bkz. Şekil 3.1.).



Şekil 3. 1. Laboratuvar ölçekli UV-A Reaktörü

Kapalı alan içerisine bir manyetik karıştırıcı yerleştirilmiş ve beherin içerisine manyetik balık yerleştirilerek karışım sağlanmıştır. UV-A lambasının stabilizasyonu için deney süreci başlatılmadan en az yarım saat öncesinde çalışması sağlanmıştır. Deneysel çalışmalarda başlangıç bakteri sayısını belirlemek için herhangi bir çözelti eklemesi yapılmadan numune alınmıştır. Daha sonra hesaplanan miktar kadar $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ veya Oxone çözeltilerinden biri ilave edilmiş ve UV-A radyasyonuna maruz bırakılmıştır. 0, 1, 3, 6, 10 ve 30. dakikalarda örnek alınmıştır.

Alkali ortam aktivasyonu prosesinde 9 cm çapında 41 cm yüksekliğinde 2 litrelik cam reaktör kullanılmıştır (bkz. Şekil 3.2.). Yaklaşık $5 \cdot 10^8$ CFU/ml başlangıç bakteri sayısı olacak şekilde bakteri ilave edildikten sonra belirlenen dozda (2 veya 3 mmol/L) $K_2S_2O_8$ çözeltisi eklenmiştir. Alkali ortamın oluşması için NaOH (0,25, 0,5, 0,75 ve 1,5 mmol/L) kullanılmıştır. Hesaplanan miktarda NaOH çözeltisi ilave edildikten sonra deneye başlanmış ve 0, 10, 20, 30, 60 ve 90. saniyelerde örnekler alınıp gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra ekim işlemleri gerçekleştirilmiştir.



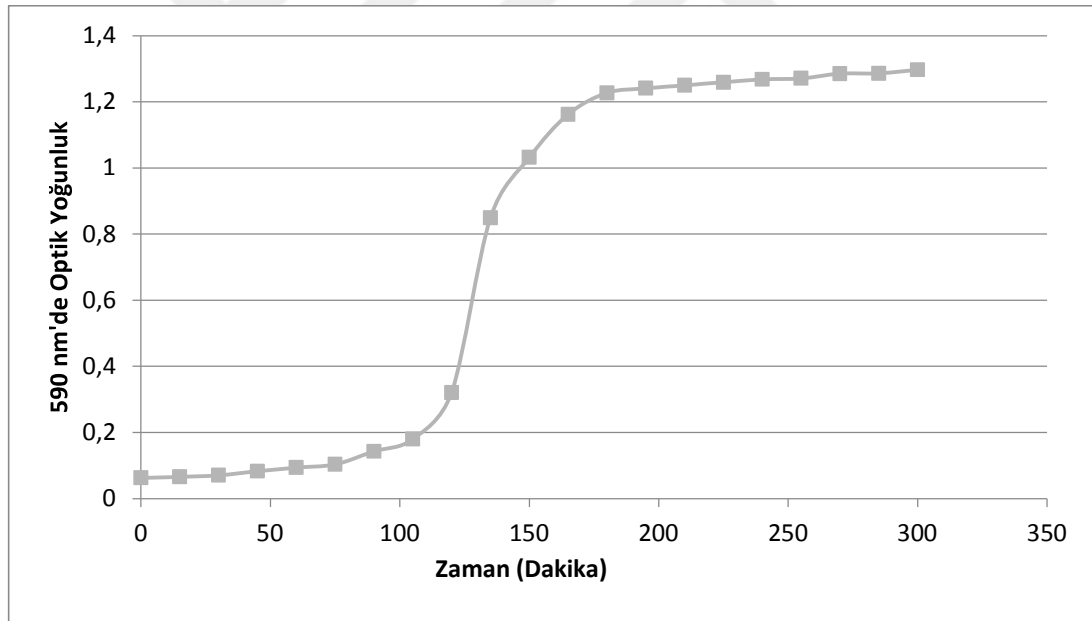
Şekil 3. 2. Alkali ortamda üretilen sülfat radikalleri ile inaktivasyon deneylerinde kullanılan laboratuvar ölçekli reaktör

3.2. Yöntem

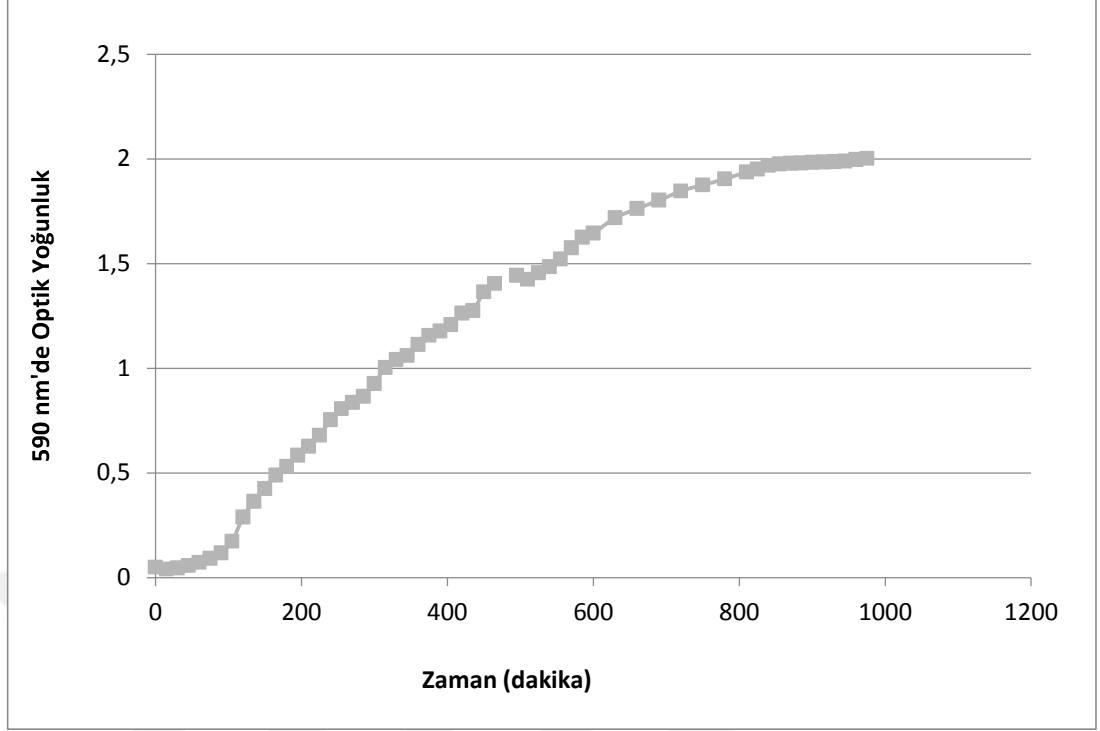
3.2.1. Bakteri Süspansiyonunun Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan *E. coli*, (ATCC 25922) ve *P. aeruginosa* (ATCC 15442) liyofilize suşları ATCC tarafından belirtildiği şekilde sulandırılarak kullanılmıştır. Bakterilerin stok çözeltisinin hazırlanması için Tryptic Soy Broth (Merk 1.05459.0500) kullanılarak erlenlere 200 ml'lik çözeltiler hazırlanmış ve 15 dakika boyunca 121°C 'de 1,5 atm basınç altında steril edilmiştir. Saf kültürden Tryptic Soy Broth'a bir miktar bakteri aşılması gerçekleştirilmiş ve orbital inkübatörde yaklaşık 21 saat boyunca $37,5^\circ\text{C}$ inkübe edilmiştir. Steril olan ikinci Tryptic Soy Broth çözeltisinin içine her bir bakterinin büyüme eğrisinin belirlenmesi amacıyla aşılama yapılmıştır. Aşılama işleminden sonra orbital inkübatöre yerleştirilen erlendenden her 15 dakikada bir

numune alınarak spektrofotometrede 590 nm dalga boyunda optik yoğunluk okunarak bakteri büyüme eğrisi çizilmiştir. Elde edilen büyüme eğrisinde exponansiyel fazın sonu ve durgun fazın başlangıcı olan süre (*E. coli* için 180 dk ve *P. aeruginosa* için ise 840 dk) belirlenmiştir. *E. coli* için elde edilen çoğalma eğrisi Şekil 3.3.'de *P. aeruginosa* için elde edilen çoğalma eğrisi Şekil 3.4.'de verilmiştir. Daha sonra üçüncü Tryptic Soy Broth çözeltilisinin içerisine ikinci erlende belirlenen miktar kadar aşılama işlemi gerçekleştirilmiş ve durgun fazın başlangıcı olan süre kadar orbital inkübatörde inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda bakteri süspansiyonu 4 adet santrifüj tüpüne paylaştırılmış ve 8000 rpm'de 26°C'de 10 dakika boyunca santrifüjleme işlemi gerçekleştirilmiş ve steril fosfat çözeltilisi ile iki kez yıkanmıştır. Sonrasında yıkama solüsyonu ile tüpün dibinde oluşan çökelek çalkalama işlemi yapılarak çözülmüş ve stok şişesine aktarılmıştır. Elde edilen süspansiyon yaklaşık 10^9 CFU/ml bakteri içerecek şekilde seyreltilerek 4°C'de saklanmıştır.



Şekil 3.3. *E. coli* bakterisine ait büyüme eğrisi



Şekil 3. 4. *P. aeruginosa* bakterisine ait büyüme eğrisi

3.2.2.Seyreltme Sıvısı ve Besiyerlerinin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılmak üzere seyreltme sıvısı olarak Ringer tablet kullanılmış ve hesaplanan miktar kadar tablet saf su içerisinde manyetik karıştırıcı ve balık yardımıyla çözülerek deney tüplerine aktarılmıştır. Daha sonra otoklavda 15 dakika boyunca 121°C'de 1,5 atm basınç altında steril hale getirilmiştir.

Çalışmaların tamamı liyofilize suşlardan hazırlanan bakteri süspansiyonları ile gerçekleştirilmiş olması sebebiyle yapılan çalışmalarda bakterilerin inkübe edilmesi aşamasında besiyeri olarak PCA kullanılmıştır (Rincón ve Pulgarin 2004). Gerekli miktarda PCA tartılarak saf su içerisinde çözülmüştür. Daha sonra otoklavda 15 dakika boyunca 121°C'de 1,5 atm basınç altında steril hale getirilmiştir. Hazırlanan besiyerleri kullanılacağı zamana kadar su banyosunda yaklaşık 55 °C'de bekletilmiştir. Besiyerleri deneysel çalışmalar öncesi taze olarak hazırlanmıştır.

3.2.3. Bakterilerin İnkübasyon Süreci ve Sayım Metodu

Deneysel çalışmalarda *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin sayımı için dökme plak yöntemi kullanılmıştır. Her iki bakterinin tespiti için de PCA kullanılmıştır (Rincón ve Pulgarin 2004). Tüm çalışma sürecinde gerekli seyreltmelerin yapılmasının ardından ekim işlemi yapılan petrilere ters bir şekilde inkübatöre yerleştirilmiş ve 37,5°C'de 24-48 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda petrilere yüzeyinde oluşan beyaz renkli koloniler sayılmıştır.

3.2.4. Fosfat Tamponu ve Yıkama Solüsyonunun Hazırlanması

Stok fosfat tamponu;

- 34 gr KH_2PO_4 'ün 500 ml saf su içerisinde çözülmesi,
- 1N NaOH çözeltisi ile pH'ının 7,2'ye ayarlanması ve
- saf su ile 1 litreye tamamlanması

şeklinde hazırlanmıştır.

Diğer yandan 8,1 gr $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 ml saf suda çözülmüştür.

Yıkama solüsyonu için;

- 1,25 ml stok fosfat tamponu ve
- 5 ml MgCl_2 çözeltisi 1 litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Yıkama solüsyonları uygun şişelere koyularak 15 dakika 121°C'de 1,5 atm basınç altında steril edilmiştir.

Yıkama solüsyonu, bakteri süspansiyonu hazırlanması aşamasında kullanılan besiyerinden bakterinin ayrılması için kullanılmaktadır. Böylece besiyerinden ayrılan bakteri yapılan çalışmalar süresince 4 °C 'de üreme olmadan saklanabilmektedir.

3.2.5. Deneysel Dizayn

Yapılan çalışmalarda UV-A radyasyonu ve alkali ortam ile aktiveleştirilen farklı sülfat radikallerinin hem *E. coli* hem de *P. aeruginosa* için deneysel dizayn prosedürü Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Deneysel dizayn prosedürü

Deney No	SO ₄ ^{•-} Kaynağı	Aktifleştirme Metodu
1	-	UV-A
2	K ₂ S ₂ O ₈ (2 mmol/L)	UV-A
3	K ₂ S ₂ O ₈ (3 mmol/L)	UV-A
4	Na ₂ S ₂ O ₈ (2 mmol/L)	UV-A
5	Na ₂ S ₂ O ₈ (3 mmol/L)	UV-A
6	Oxone (2 mmol/L)	UV-A
7	Oxone (3 mmol/L)	UV-A
8	K ₂ S ₂ O ₈ (2 mmol/L)	0,25 mmol/L NaOH
9	K ₂ S ₂ O ₈ (2 mmol/L)	0,5 mmol/L NaOH
10	K ₂ S ₂ O ₈ (2 mmol/L)	0,75 mmol/L NaOH
11	K ₂ S ₂ O ₈ (2 mmol/L)	1,5 mmol/L NaOH
12	K ₂ S ₂ O ₈ (3 mmol/L)	0,25 mmol/L NaOH
13	K ₂ S ₂ O ₈ (3 mmol/L)	0,5 mmol/L NaOH
14	K ₂ S ₂ O ₈ (3 mmol/L)	0,75 mmol/L NaOH
15	K ₂ S ₂ O ₈ (3 mmol/L)	1,5 mmol/L NaOH

3.2.6. İnaktivasyon Katsayısının Belirlenmesi

Dezenfeksiyon işlemlerinde mikrobiyal inaktivasyonun zamana karşı değerlendirilmesi, genellikle lineer tipte basit kinetik modeller kullanılarak yapılmaktadır.

Dezenfeksiyon patojen inaktivasyonunu zamana bağlı olarak arttırmakta ve birinci derece kinetik ile gerçekleşmektedir. Bu durum ilk kez Chick tarafından formüle edilmiştir. Dezenfektanın konsantrasyonu ile işlem süresi arasındaki ilişki de Watson kanunu ile ifade edilmektedir. İnaktivasyon katsayılarını hesaplamak için genelde modifiye edilmiş Chick-Watson modeli kullanılmaktadır. Fakat lineer kinetik modellerin, mikrobiyal inaktivasyonda belirli sapma durumları olduğunda kullanılması uygun olmamakta ve sapmalar belirtilememektedir. Yapılan çalışmalara göre mikrobiyal inaktivasyon doğrusal, içbükey (omuz) veya dışbükey (kuyruk) olarak tanımlanabilir (Rodríguez-Chueca ve ark. 2017). Bu nedenle, çalışılan mikroorganizmaların inaktivasyon hızını belirlemek için matematiksel inaktivasyon modelleri uygulanmıştır. Deneysel değerlerin kinetik modelleri Microsoft® Excel

ekleni aracı GInaFiT (Geeraerd ve Van Impe Inactivation Fitting Tool) ile yapılmıştır (Geeraerd ve ark. 2005, Rodríguez-Chueca ve ark. 2017b). GInaFiT içeriğinde kullanılan farklı dezenfeksiyon yöntemlerine göre uygulanabilecek matematiksel kinetik modeller Çizelge 3.2.'de özetlenmiştir (Rodríguez-Chueca ve ark. 2017b).

Zamana karşı mikrobiyal inaktivasyon grafiği elde edildiğinde hangi kinetik modelin uygun olduğuna karar vermek için Şekil 3.5.'te verilen akış şeması takip edilmiştir. Öncelikle inaktivasyon eğrisinin lineer olup olmadığına bakılmaktadır. Ardından omuz ya da kuyruk uzantısının olup olmadığına bakılır ve akım şeması bu şekilde takip edilerek uygun olan model belirlenir. Yapılan çalışmada sonucunda elde edilen inaktivasyon eğrilerinin kuyruk uzantısının olduğu fakat kuyruk eğiminin 0 olmadığı model olan bifazik model ile açıklanabileceği belirlenmiştir.

Çizelge 3. 2. Microsoft® Excel eklenti aracı GInaFit'in farklı dezenfeksiyon yaklaşımlarından sonra mikrobiyal popülasyonlar için oluşturulmuş matematiksel kinetik modeller. Log linear (L); Omuz ile linear log (LS); Kuyruk ile linear log (LT); Omuz ve kuyruk ile linear log (LST); Hom (H); Weibull (W); Kuyruklu Weibull (WT); Çift Weibull (DW); Bifazik (B); Omuzlu bifazik (BS).

Kinetik Model	Denklem	Parametreler	Kaynak
L	$N = N_0 \cdot e^{k \cdot t}$	k	Bigelow ve Esty, 1920
LS	$N = N_0 \cdot e^{k \cdot t} \cdot \frac{e^{k \cdot S_I}}{(1 + (e^{k \cdot S_I} - 1)) \cdot e^{k \cdot t}}$	k, S _I	Geeraerd ve ark., 2000
LT	$N = (N_0 - N_{res}) \cdot e^{k \cdot t} + N_{res}$	k, N _{res}	Geeraerd ve ark., 2000
LST	$N = (N_0 - N_{res}) \cdot \frac{e^{k \cdot t} \cdot e^{k \cdot S_I}}{(1 + (e^{k \cdot S_I} - 1)) \cdot e^{k \cdot t}}$	k, N _{res} , S _I	Geeraerd ve ark., 2000
H	$\text{Log} \frac{N_t}{N_0} = -k \cdot C^n \cdot t^m = -K \cdot t^m$	k, n, m	Hom, 1972
W	$\text{Log} \frac{N_t}{N_0} = -(t/\delta)^p$	δ, p	Mafart ve ark., 2002
WT	$N = (N_0 - N_{res}) \cdot 10^{-\left(\frac{t}{\delta}\right)^p} + N_{res}$	δ, p, N _{res}	Albert ve Mafart, 2005
DW	$N(t) = \frac{N_0}{1 + 10^\alpha} \left[10^{-\left(\frac{t}{\delta_1}\right)^{p_1 + \alpha}} + 10^{-\left(\frac{t}{\delta_2}\right)^{p_2}} \right]$	δ ₁ , δ ₂ , p ₁ , p ₂ , α	Coroller ve ark., 2006
B	$\text{Log} \frac{N_t}{N_0} = \text{Log} [P \cdot e^{-k_1 \cdot t} + (1 - P) \cdot e^{-k_2 \cdot t}]$	P, k ₁ , k ₂	Cerf, 1977
BS	$\text{Log} \frac{N_t}{N_0} = \text{Log} \left[f \cdot e^{-k_1 \cdot t} \cdot \frac{e^{k_1 \cdot S_I}}{1 + (e^{k_1 \cdot S_I} - 1) \cdot e^{-k_1 \cdot t}} + (1 - f) \cdot e^{-k_2 \cdot t} \cdot \left(\frac{e^{k_1 \cdot S_I}}{1 + (e^{k_1 \cdot S_I} - 1) \cdot e^{-k_1 \cdot t}} \right)^{\frac{k_1}{k_2}} \right]$	P, k ₁ , k ₂ , S _I	Geeraerd ve ark., 2005, 2006

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada UV-A radyasyonu ve alkali ortam ile aktifleştirilmiş sülfat radikallerinin *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerindeki inaktivasyon etkisi incelenmiştir. Ayrıca UV-A radyasyonu ile sülfat radikallerini aktifleştirmek için üç farklı sülfat tuzu ($K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ ve Oxone) kullanılmış olup farklı tuzların inaktivasyon etkileri ortaya konmuştur.

UV-A radyasyonu ile yapılan çalışmalarda her üç $SO_4^{\bullet-}$ kaynağında da iki doz (2 ve 3 mmol /L) çalışılmıştır ve dozun artırılması giderim veriminin de artmasına sebep olmaktadır. Alkali ortamın sağlanması için dört farklı dozda (0,25, 0,5, 0,75, 1,5 mmol/L) NaOH ve iki farklı $K_2S_2O_8$ dozu (2 ve 3 mmol /L) kullanılmıştır. 3 mmol/L ile yapılan çalışmalar 2 mmol/L ile yapılan çalışmalardan daha verimli olmuştur. Aynı ayrı değerlendirildiğinde ise NaOH miktarının artması ile her ikisinde de giderim veriminde artış olduğu görülmüştür.

4.1. UV-A ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyon Etkisi

E. coli ve *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyonunda sülfat radikallerinin etkisini incelemek için, farklı sülfat tuzları kullanarak UV-A ile aktifleştirilmiş sülfat radikalleri elde edilmiştir.

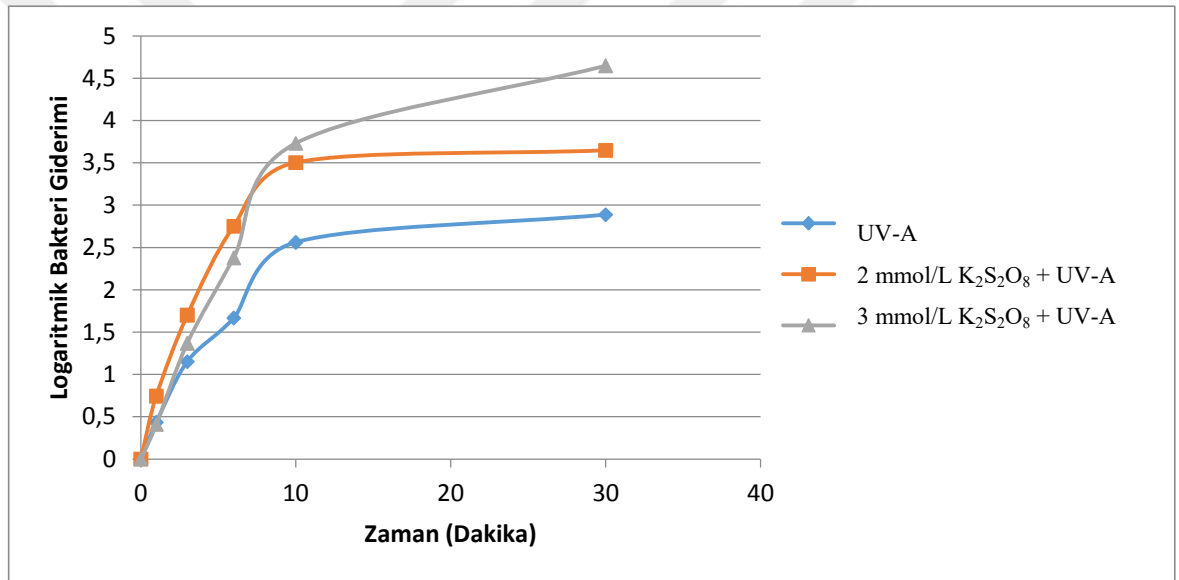
a. *E. coli*

$SO_4^{\bullet-}$ üretmek için farklı sülfat tuzlarının UV-A ile aktifleştirilmesi sonucu elde edilen sülfat radikalleri ile inaktivasyonunda *E. coli* bakterisinin başlangıç sayısı yaklaşık $5 \cdot 10^8$ CFU/ml olarak belirlenmiştir. Deneyler 30 dakika boyunca yürütülmüş ve 1, 3, 6, 10 ve 30. dakikalarda örnekler alınarak giderim verimleri incelenmiştir.

$SO_4^{\bullet-}$ kaynağı olarak; $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ ve Oxone kullanılmıştır.

PS kaynağı olarak iki farklı konsantrasyonda (2 ve 3 mmol/L) kullanılan $K_2S_2O_8$ ile yapılan deneylerde *E. coli* inaktivasyonu üzerinde $K_2S_2O_8$ 'in tek başına etkisi olup

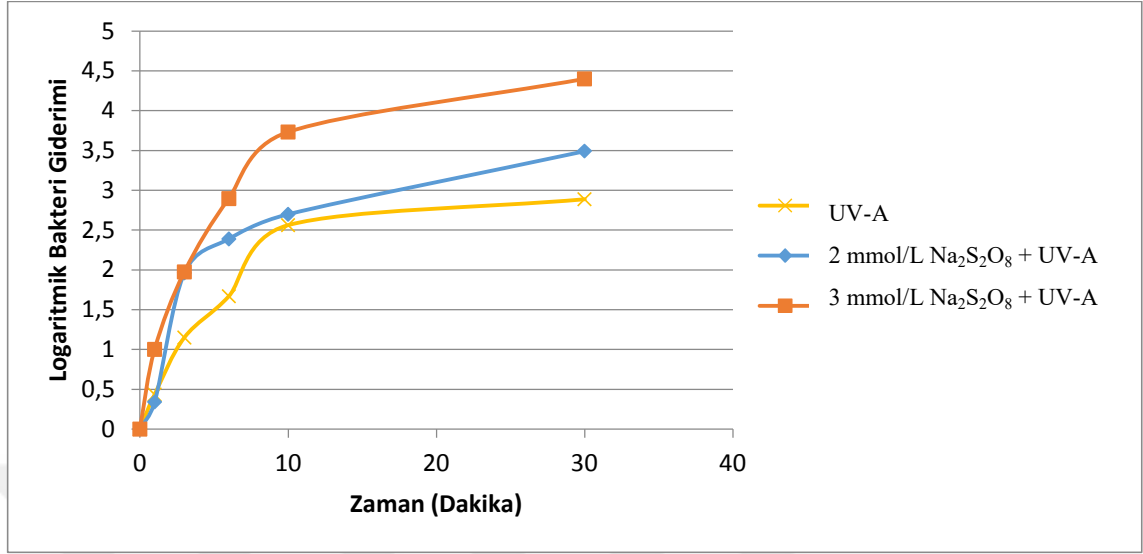
olmadığını ortaya koymak için yüksek dozda (3 mmol/L) $K_2S_2O_8$ kullanılmıştır. Şekil 4.1'de UV-A, 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ ve UV-A ile aktive edilen $K_2S_2O_8$ 'in (2 ve 3 mmol/L) inaktivasyona etkisi gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 3 mmol $K_2S_2O_8$ 'in deney süresince giderime herhangi bir etkisi olmamıştır. *E. coli* bakterisinin UV-A radyasyonuna 30 dakika maruz bırakılması sonucunda 2,89 log giderim elde edilmiştir. UV-A ile aktive edilen farklı dozlarda $K_2S_2O_8$ 'in giderim verimleri; 2 mmol/L için 3,65 log iken 3 mmol/L için ise 4,65 log şeklinde olmuştur. Sonuç olarak UV-A + $K_2S_2O_8$ deneylerinde, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonunun artması ile bakteri inaktivasyonunun arttığı, inaktivasyonun UV-A, UV-A + $K_2S_2O_8$ deneylerinde başlangıçta (10. dakikaya kadar) hızlı gerçekleştiği daha sonra yavaşladığı görülmüştür.



Şekil 4. 1. UV-A, $K_2S_2O_8$ ve UV-A ile aktive edilmiş $K_2S_2O_8$ proseslerinin *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi

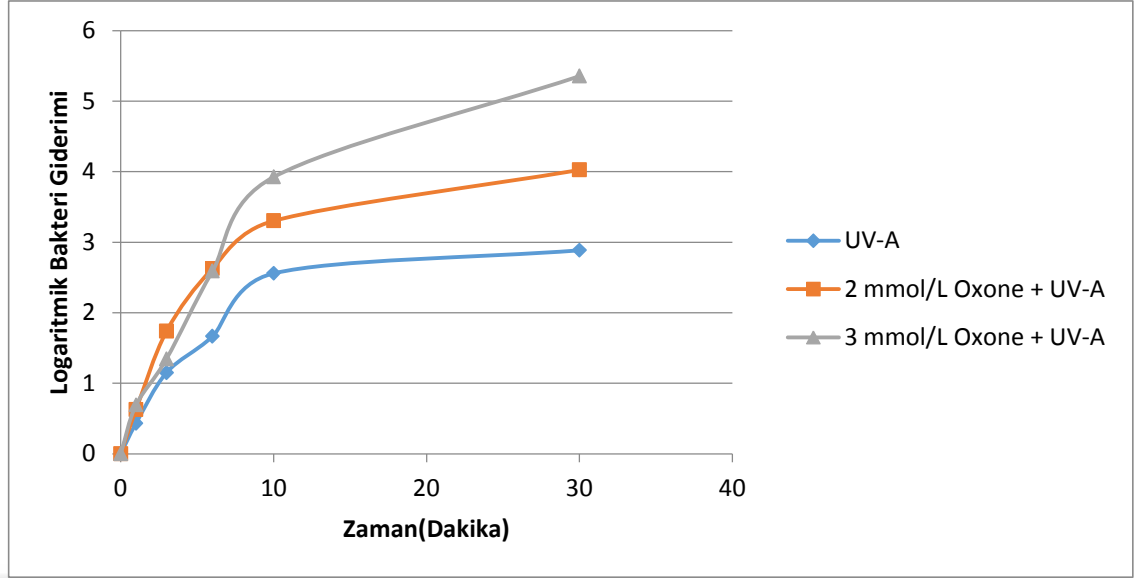
PS kaynağı olarak $Na_2S_2O_8$ 'in kullanıldığı UV-A+ sülfat tuzu deneylerinde iki farklı dozda (2 ve 3 mmol/L) $Na_2S_2O_8$ kullanılmıştır. $Na_2S_2O_8$ 'in tek başına etkisi olup olmadığını ortaya koymak için 3 mmol/L $Na_2S_2O_8$ ile deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.2'de UV-A, 3 mmol/L $Na_2S_2O_8$ ve UV-A ile aktive edilen iki farklı dozda (2 ve 3 mmol/L) $Na_2S_2O_8$ 'in inaktivasyona etkisi gösterilmiştir. $Na_2S_2O_8$ 'in deney süresi boyunca giderime herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. UV-A ile aktive edilen $Na_2S_2O_8$ ile 2 mmol/L için 3,49 log, 3 mmol/L için 4,40 log giderim gerçekleşmiştir. UV-A+

$K_2S_2O_8$ deneylerindeki sonuçlarla benzer şekilde, $Na_2S_2O_8$ dozunun artması ile inaktivasyon artmıştır.



Şekil 4. 2. UV-A, $Na_2S_2O_8$ ve UV-A ile aktifleştirilmiş $Na_2S_2O_8$ proseslerinin *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi

PMS kaynağı olan Oxone'un kullanıldığı UV-A+sülfat tuzu deneylerinde iki farklı dozda (2 ve 3 mmol/L) Oxone kullanılmıştır. Yüksek dozda (3 mmol/L) kullanılan Oxone'un tek başına *E. coli* bakterisi üzerine etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Şekil 4.3'te UV-A, 3 mmol/L Oxone ve UV-A ile aktifleştirilen Oxone'un (2 ve 3 mmol/L) inaktivasyona etkisi gösterilmiştir. Sadece 3 mmol Oxone'un deney süresi boyunca *E. coli* giderimine herhangi bir etkisi olmamıştır. UV-A ile aktifleştirilen Oxone'un *E. coli* giderimindeki etkisi 2 mmol/L için 4,03 log iken, 3 mmol/L için 5,36 log olmuştur. PMS kaynağının tek başına etkisinin görülmediği, UV-A radyasyonu ile aktifleştirildiğinde ise konsantrasyonunun artması ile bakteri inaktivasyonunun arttığı söylenebilir.

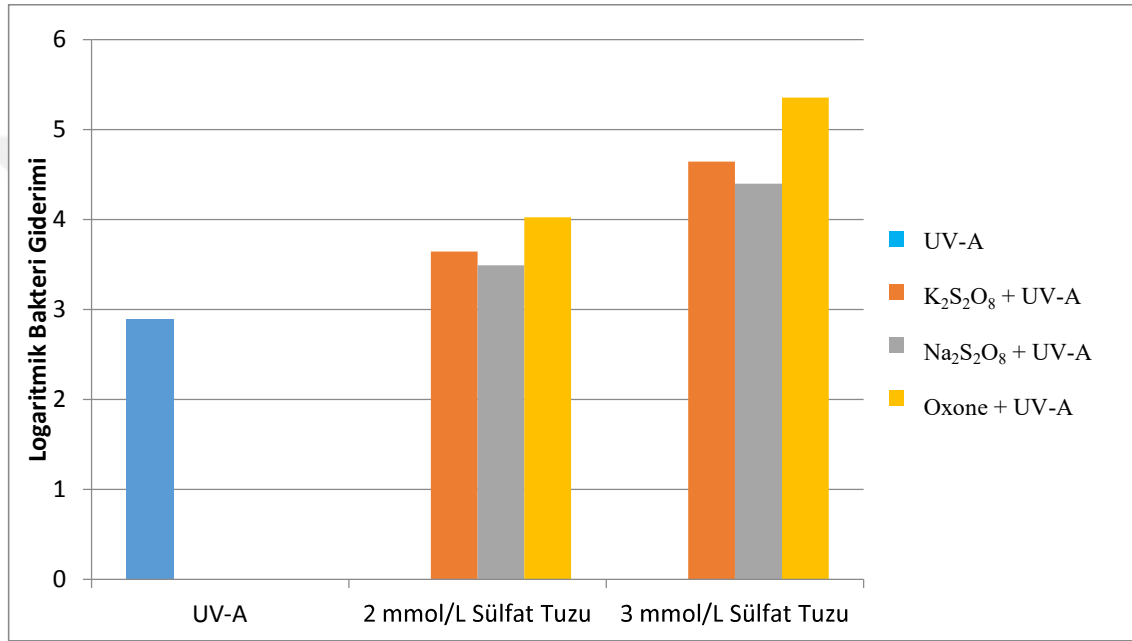


Şekil 4. 3. UV-A, Oxone ve UV-A ile aktifleştirilmiş Oxone proseslerinin *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi

Farklı sülfat tuzlarının UV-A radyasyonu ile aktifleştirilmesi sonucunda elde edilen sülfat radikallerinin *E. coli* bakterisinin inaktivasyonu üzerindeki etkisi Şekil 4.4.'te verilmiştir. 2 mmol/L sülfat tuzu kullanılan deneyler karşılaştırıldığında $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ ve Oxone için sırasıyla 3,65, 3,50 ve 4,03 log giderim gözlenmiştir. PS kaynaklarının ($K_2S_2O_8$ ve $Na_2S_2O_8$) inaktivasyon etkisi birbirine oldukça yakınken PMS (Oxone) kaynağının inaktivasyon etkisi daha fazladır. 3 mmol/L dozları karşılaştırıldığında $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ ve Oxone'un sırasıyla 4,65, 4,40 ve 5,36 log giderime sebep olduğu görülmüştür. 2 mmol/L sülfat tuzlarınıninkine benzer bir trend elde edilmiştir. PMS kaynağının her iki konsantrasyonda da PS kaynaklarından daha verimli olduğu görülmektedir. UV-A ile aktivasyon prosesinde PMS'nin $SO_4^{\bullet-}$ ve OH^{\bullet} oluştururken PS'nin 2 adet $SO_4^{\bullet-}$ oluşturması (Guerra-Rodríguez ve ark. 2018), PMS'nin daha verimli olmasını açıklamaktadır. Ayrıca sülfat tuzlarının hepsinde konsantrasyonun artırılması ile dezenfeksiyon verimi de artmaktadır.

Şekil 4.4'te görüldüğü üzere sülfat tuzunun değişimi bakteri inaktivasyonunda farklı giderim verimlerinin elde edilmesine sebep olmuştur. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde UV radyasyonu ile aktivasyonu gerçekleştirilen PS ve PMS'nin her

ikisinin de dezenfeksiyon çalışmalarında etkili olduğu belirtilirken PMS kullanılan proseslerde elde edilen giderim sonuçlarının her durumda daha yüksek olduğuna dikkat çekilmiştir. Ayrıca Waclawek ve ark. (2015) PMS aktivasyonu için en iyi dalga boyunun UV-A aralığında bulunan 350 nm olduğunu belirtmişlerdir (Guerra-Rodríguez 2018). Elde edilen bu sonuçların kullanılan radyasyon tipinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. UV-A radyasyonu, sülfat radikallerinin üretimi için bir aktivatör olarak görev yapmanın yanı sıra, kendi başına dezenfeksiyon gücüne de sahiptir.



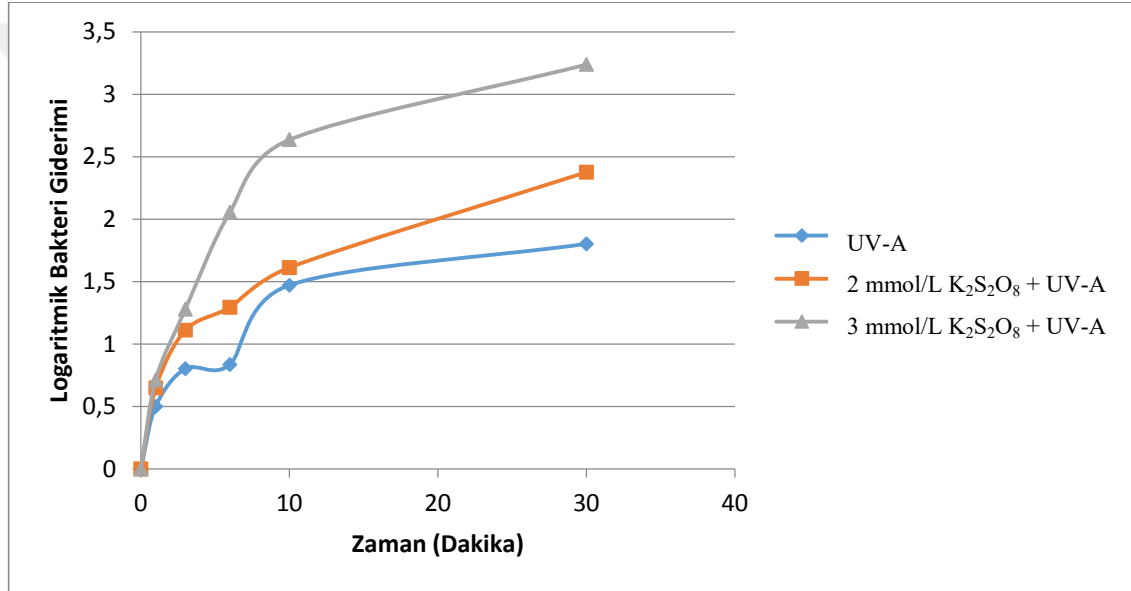
Şekil 4. 4. UV-A radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının *E. coli* bakterisinin inaktivasyonuna etkisi

b. *P. aeruginosa*

P. aeruginosa bakterisinin farklı sülfat tuzlarının UV-A ile aktifleştirilmesi ile elde edilen sülfat radikalleri ile inaktivasyonu deneylerinde başlangıç *P. aeruginosa* sayısı yaklaşık $5 \cdot 10^8$ CFU/ml olarak belirlenmiştir. Deneyler 30 dakika boyunca yürütülmüş ve 0, 1, 3, 6, 10 ve 30. dakikalarda örnekler alınarak giderim verimleri incelenmiştir. Ayrıca UV-A'nın tek başına inaktivasyona etkisi incelenmiştir.

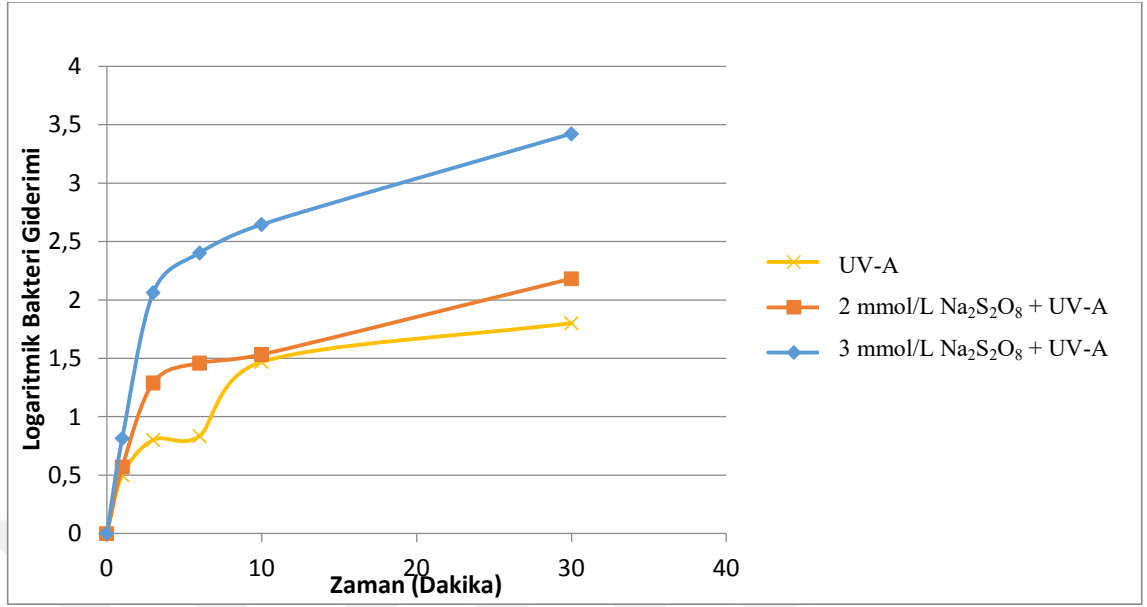
SO₄^{•-} kaynağı olarak; K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈ ve Oxone kullanılmıştır.

PS kaynağı olarak $K_2S_2O_8$ 'in kullanıldığı proseslerde, iki farklı dozda (2 ve 3 mmol/L) $K_2S_2O_8$ kullanılmıştır. *P. aeruginosa* inaktivasyonunda $K_2S_2O_8$ 'in etkili olup olmadığını değerlendirmek için yüksek dozda (3 mmol/L) deneyler yürütülmüş ve etkisi olmadığı gözlenmiştir. Şekil 4.5'te UV-A, yalnızca $K_2S_2O_8$ (3 mmol/L) ve UV-A ile aktifleştirilen iki farklı dozda (2 ve 3 mmol/L) $K_2S_2O_8$ 'in *P. aeruginosa* inaktivasyonu üzerine etkisi gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere *P. aeruginosa* bakterisinin sadece UV-A radyasyonuna 30 dakika maruz bırakılması sonucunda 1,8 log giderim elde edilirken, UV-A + 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ prosesinde giderim 2,38 log'a yükselmiştir. $K_2S_2O_8$ konsantrasyonunun 3mmol/L'ye artırılması ile giderim verimi 3,24 log'a kadar çıkmıştır.



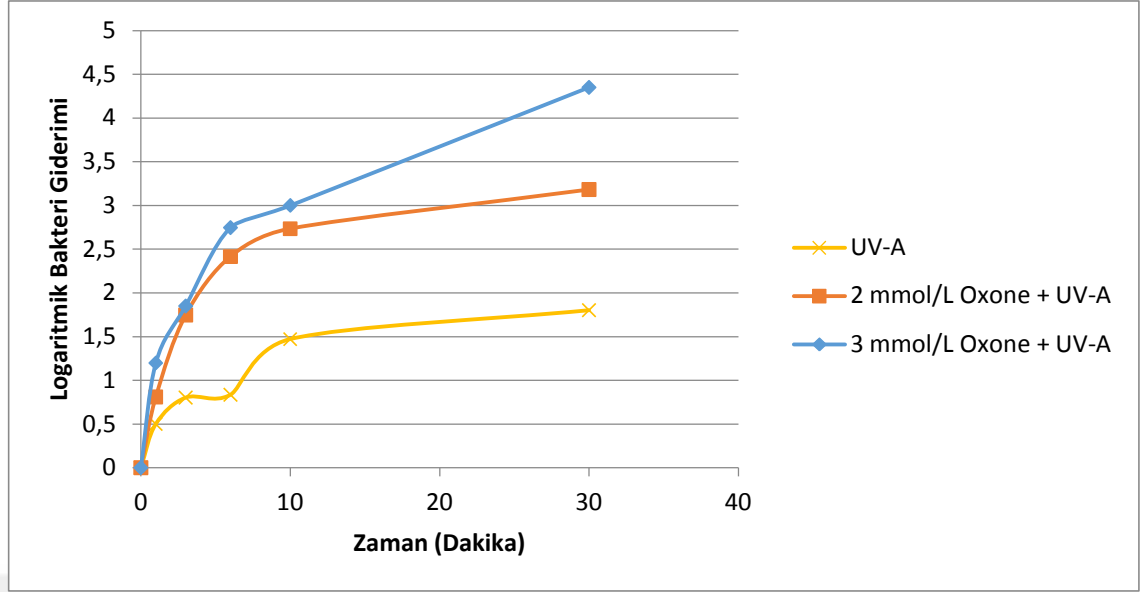
Şekil 4. 5. UV-A, $K_2S_2O_8$ ve UV-A ile aktifleştirilmiş $K_2S_2O_8$ proseslerinin *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi

Farklı bir PS kaynağı olan $Na_2S_2O_8$ 'in kullanıldığı UV-A + $Na_2S_2O_8$ prosesinde iki farklı dozda $Na_2S_2O_8$ (2 ve 3 mmol/L) kullanılmıştır. Sadece $Na_2S_2O_8$ 'in *P. aeruginosa* üzerinde giderim etkisini gözlemek için 3 mmol/L sülfat tuzu kullanılarak deney yapıldığında $Na_2S_2O_8$ 'in *P. aeruginosa* üzerinde bir etkisi olmadığı ortaya çıkmıştır. Şekil 4.6.'da UV-A, $Na_2S_2O_8$ (3 mmol/L) ve UV-A + $Na_2S_2O_8$ (2 ve 3 mmol/L) proseslerinin giderim etkisi gösterilmiştir. UV-A ile aktifleştirilen $Na_2S_2O_8$ 'in 2 mmol/L kullanılması durumunda 2.18 log giderim olurken, 3 mmol/L kullanılması durumunda giderim 3,42 log olmuştur.



Şekil 4. 6. UV-A, Na₂S₂O₈ ve UV-A ile aktifleştirilmiş Na₂S₂O₈ proseslerinin *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi

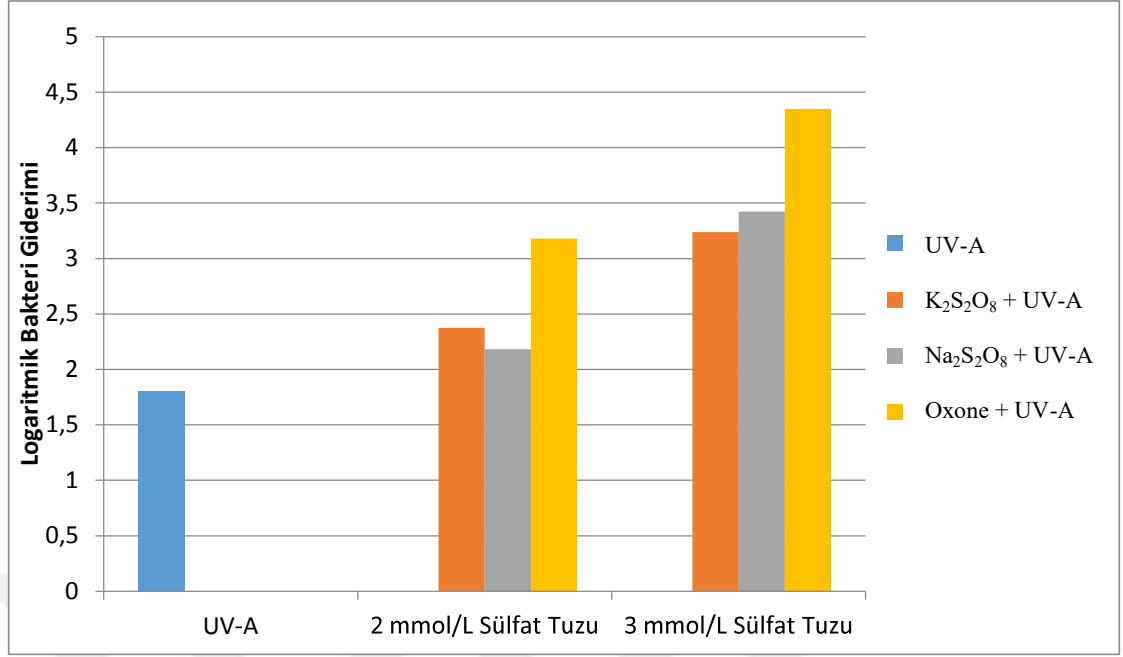
PMS kaynağı olarak Oxone'un kullanıldığı UV-A + Oxone prosesinde iki farklı dozda (2 ve 3 mmol/L) Oxone'un *P. aeruginosa* bakterisi üzerinde inaktivasyon etkisi incelenmiştir. Oxone'un (3 mmol/L) tek başına *P. aeruginosa* bakterisi üzerinde herhangi bir giderim etkisi göstermemiştir. Şekil 4.7'de UV-A, Oxone (3 mmol/L) ve UV-A + Oxone (2 ve 3 mmol/L) proseslerinin inaktivasyon etkileri gösterilmiştir. UV-A ile aktifleştirilen Oxone'un 2 mmol/L kullanılması durumunda 3,18 log giderim elde edilirken 3 mmol/L kullanılması durumunda ise 4,35 log giderim gerçekleşmiştir.



Şekil 4. 7. UV-A, Oxone ve UV-A ile aktifleştirilmiş Oxone proseslerinin *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi

Farklı sülfat tuzlarının UV-A radyasyonu ile aktifleştirilmesi sonucunda elde edilen sülfat radikalleri ile *P. aeruginosa* inaktivasyonu değerleri *E. coli* bakterisinin inaktivasyonuna benzer bir eğilim göstermiştir (bkz. Şekil 4.8.). 2 mmol/L sülfat tuzu konsantrasyonlarında $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ ve Oxone'un kullanıldığı deneylerde elde edilen sülfat radikalleri ile sırasıyla 2,38, 2,18 ve 3,18 log giderim elde edilirken 3 mmol/L dozları karşılaştırıldığında $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ ve Oxone için sırasıyla 3,24, 3,42 ve 4,35 log giderimlerine ulaşılmıştır. PMS'nin (Oxone) inaktivasyon etkisi PS kaynakları ile elde edilen sülinaktivasyon etkilerinden daha fazladır. PMS kaynağının her iki konsantrasyonda da PS kaynaklarından daha verimli olduğu görülmektedir. UV-A ile aktivasyon prosesinde PMS'nin $SO_4^{\bullet-}$ ve OH^{\bullet} oluştururken PS'nin 2 adet $SO_4^{\bullet-}$ oluşturması (Guerra-Rodríguez ve ark. 2018), *P. aeruginosa* dezenfeksiyonunda PMS'nin daha verimli olmasını açıklamaktadır.

Farklı mikroorganizmalar (*Acremonium* sp., *Cladosporium* sp., *Penicillium* sp. ve *Trichoderma* sp.) üzerinde yapılan çalışmalarda da UV radyasyonu ile aktifleştirilen sülfat radikallerinin kaynağı olan PMS'nin PS kaynaklarına göre daha verimli olduğu belirtilmiştir (Wen ve ark. 2017, Guerra-Rodríguez 2018).



Şekil 4. 8. UV-A radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyonuna etkileri

UV-A ile aktivasyonu gerçekleştirilen sülfat radikallerinin *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerinde log dezenfeksiyon etkisi incelenmiştir. Log giderimleri karşılaştırıldığında iki bakteri arasında ortalama 1.1 log kadar bir fark olduğu, *P. aeruginosa*'nın *E. coli* bakterisine göre daha dirençli olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda *P. aeruginosa* bakterisinin bir çok dezenfeksiyon yöntemine karşı en dirençli bakterilerden olduğu ve daha az geçirgen olan dış membranların bu durumun temel nedeni olduğu belirtilmiştir (Özyiğit 2019, Alıcı 2007). Özyiğit (2019) yaptığı çalışmada elde ettiği dezenfeksiyon katsayılarına göre *E. coli*'nin *P. aeruginosa*'ya göre daha az dirençli olduğunu ortaya koymuştur.

4.2. Alkali Ortam ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyon Etkisi

Alkali ortam ile aktifleştirilmiş sülfat radikallerinin dezenfeksiyon etkisi *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerinde incelenmiştir. Alkali ortam oluşturmak için NaOH, sülfat radikalleri oluşturmak için K₂S₂O₈ kullanılmıştır.

Farklı aktifleştirme yöntemlerinin etkisi incelenirken SO₄^{•-} kaynağı olarak iki farklı dozda K₂S₂O₈ (2 ve 3 mmol/L) kullanılmıştır. UV-A ile yapılan deneylerde K₂S₂O₈'in inaktivasyon veriminin diğer tuzlara göre daha düşük olması sebebiyle, deneysel

çalışmaların verimliliğinin artırılmasının mümkün olup olmayacağını görmek amacıyla alkali ortam ile aktivasyon metodunda $K_2S_2O_8$ ile çalışmalar yürütülmüştür.

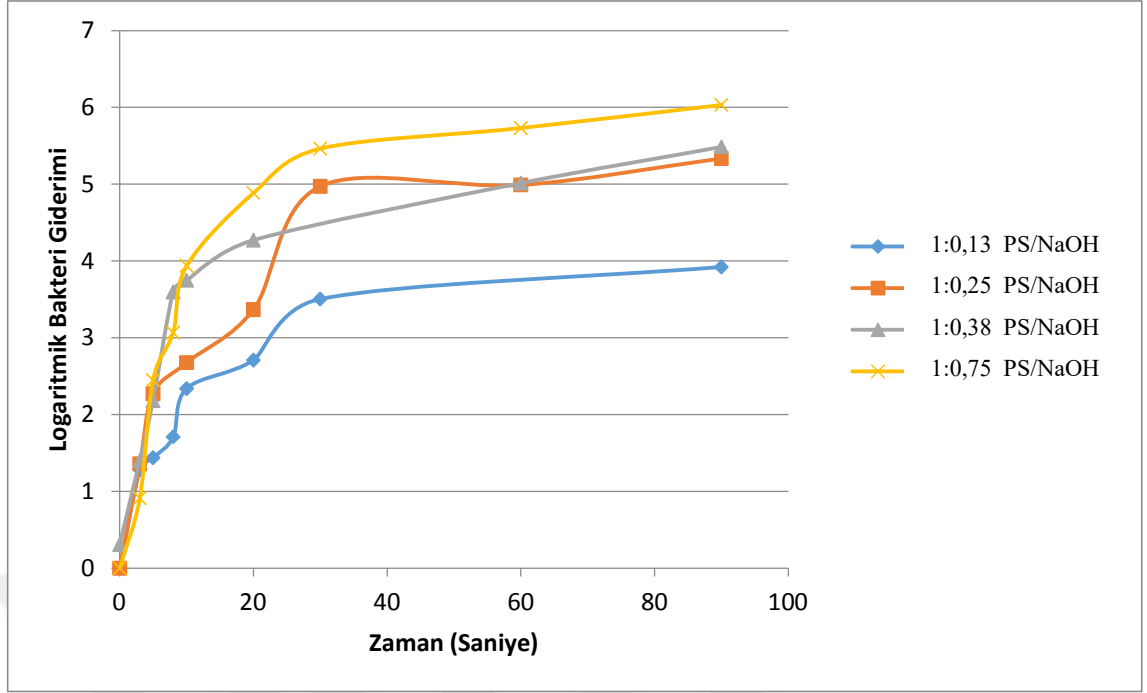
a. *E. coli*

Yapılan deneylerde başlangıç *E. coli* sayısı yaklaşık $5 \cdot 10^8$ CFU/ml olarak belirlenmiştir. Deneyler 90 saniye boyunca yürütülmüş ve 0, 10, 20, 30, 60 ve 90. saniyelerde örnekler alınarak giderim verimleri incelenmiştir.

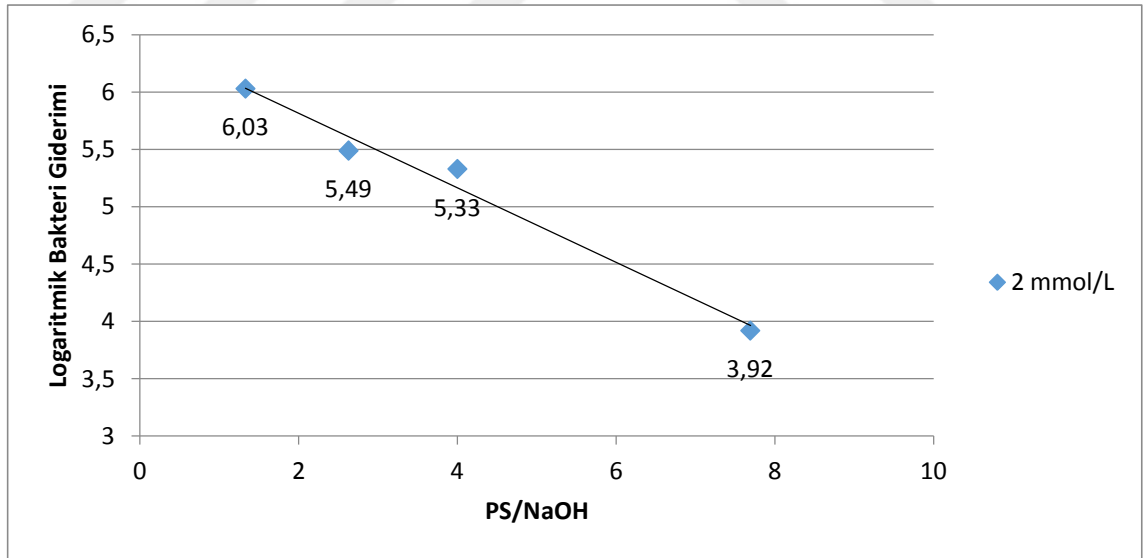
Yapılan çalışmalarda 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ sabit tutularak 4 farklı dozda (0,25, 0,5, 0,75, 1,5 mmol/L) NaOH kullanılmış ve 0, 10, 20, 30, 60, 90. saniyelerde örnekler alınarak giderim verimleri incelenmiştir. Literatür incelendiğinde alkali ortamda PS/aktivatör oranlarının ön plana çıktığı görülmektedir (Qi 2018). Bu nedenle literatürdeki oranlar dikkate alınarak belirlenen PS/NaOH oranlarında çalışılmıştır (bkz. Çizelge 4.1). Farklı PS/NaOH oranlarında oluşturulan sülfat radikalleri ile sağlanan *E. coli* inaktivasyon değerleri Şekil 4.9.'da verilmiştir. 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ ile 4 farklı dozda (0,25, 0,5, 0,75, 1,5 mmol/L) NaOH etkisi incelendiğinde sırasıyla, 3,92, 5,33, 5,49, 6,03 log giderim elde edilmiştir. NaOH konsantrasyonu en yüksek dozda (1,5 mmol/L) ilave edilerek, sadece NaOH'ın inaktivasyon etkisi incelenmiş ve herhangi bir inaktivasyon elde edilmemiştir. PS/NaOH oranları azaldıkça giderim veriminin arttığı görülmektedir (bkz. Şekil 4.10.). Söz konusu yüksek inaktivasyonu sağlamak için PS aktivasyonunun yeterli oranda NaOH ile aktifleştirilmesi gerekmektedir (Qi ve ark. 2018). Bu durum Furman ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, alkali ortam ile aktifleştirme metodunda PS'nin reaktivitesinin, bazikliğin artmasıyla artacağı şeklinde belirtilmiştir.

Çizelge 4. 1. *E. coli* inaktivasyonunda kullanılan 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ 'in alkali ortamda aktifleştirilmesi durumunda PS /NaOH oranları

PS (mmol/L)	NaOH (mmol/L)	PS /NaOH
2 mmol/L	0,25	1:0,13
	0,5	1:0,25
	0,75	1:0,38
	1,5	1:0,75



Şekil 4. 9. 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ ile alkali ortam aktivasyonu prosesinin *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi

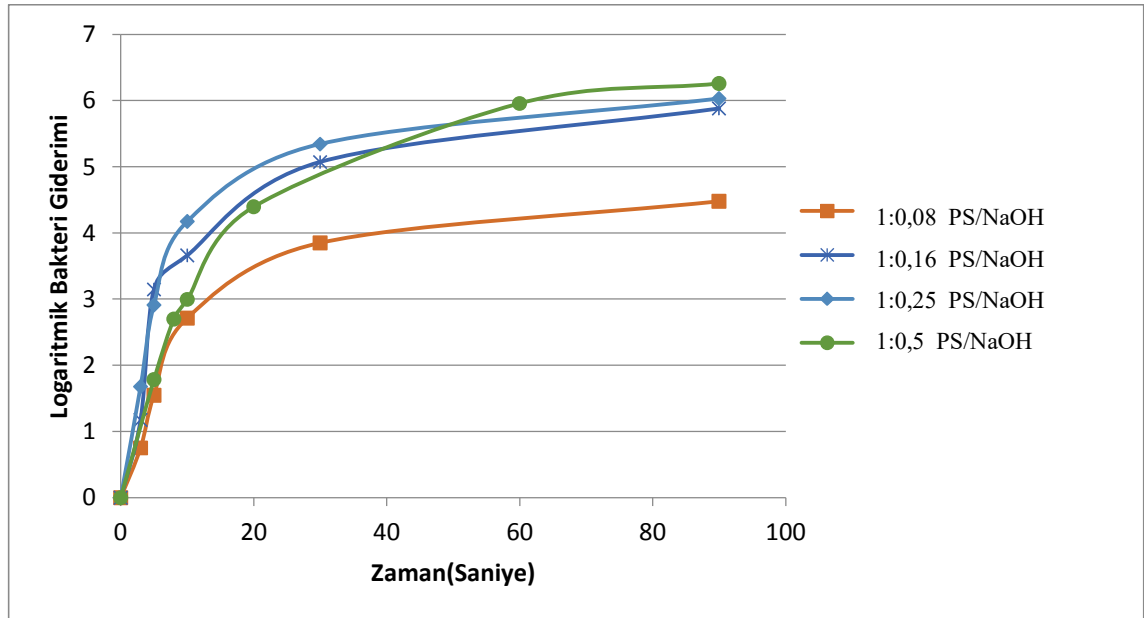


Şekil 4. 10. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde PS(2 mmol/L)/NaOH oranlarının *E. coli* inaktivasyonuna etkisi

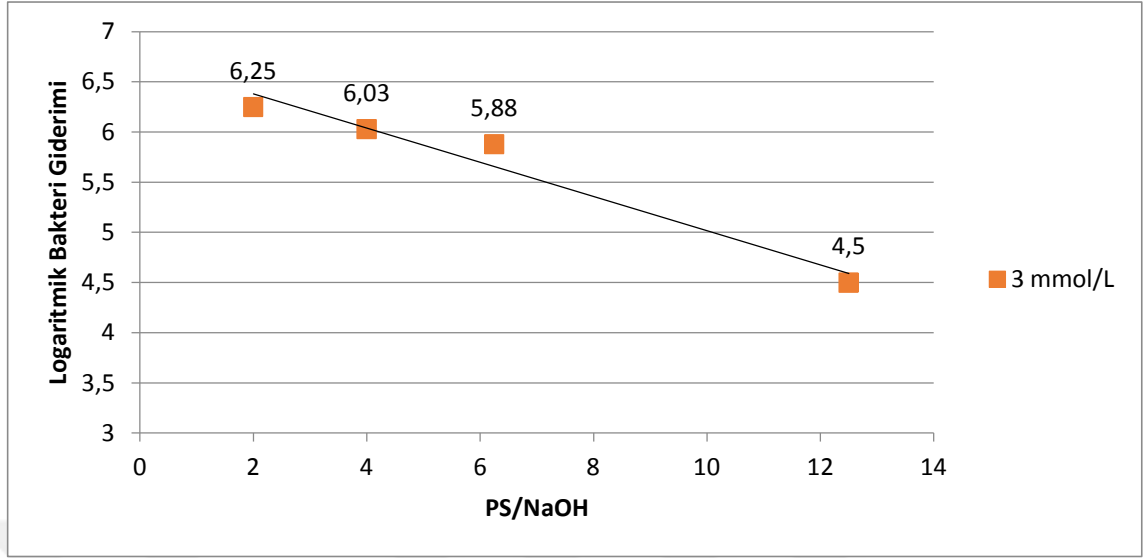
$K_2S_2O_8$ konsantrasyonu 3 mmol/L'ye yükseltildiğinde NaOH konsantrasyonları sabit tutulduğunda meydana gelen *E. coli* inaktivasyonu incelenmiştir. 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ sabit tutularak 4 farklı dozda (0,25, 0,5, 0,75, 1,5 mmol/L) NaOH kullanılmış (bkz. Çizelge 4.2.) ve sonuçlar Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ ile 4 farklı dozda (0,25, 0,5, 0,75, 1,5 mmol/L) NaOH etkisi incelendiğinde sırasıyla, 4,5, 5,88, 6,03, 6,25 log giderim elde edilmiştir. PS/NaOH oranları azaldıkça giderim veriminin arttığı görülmektedir (bkz. Şekil 4.12.). 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ + NaOH oranları uygulandığında elde edilen sonuçlar 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ + NaOH oranlarındaki sonuçlar ile benzer bir eğilim göstermiştir (bkz. Şekil 4.13.). Sülfat kaynağının sabit tutulduğu durumda alkali ortamın oluşması için kullanılan NaOH dozu arttırıldıkça giderim verimi artmaktadır.

Çizelge 4. 2. *E. coli* inaktivasyonunda kullanılan 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ 'in alkali ortamda aktifleştirilmesi durumunda PS /NaOH oranları

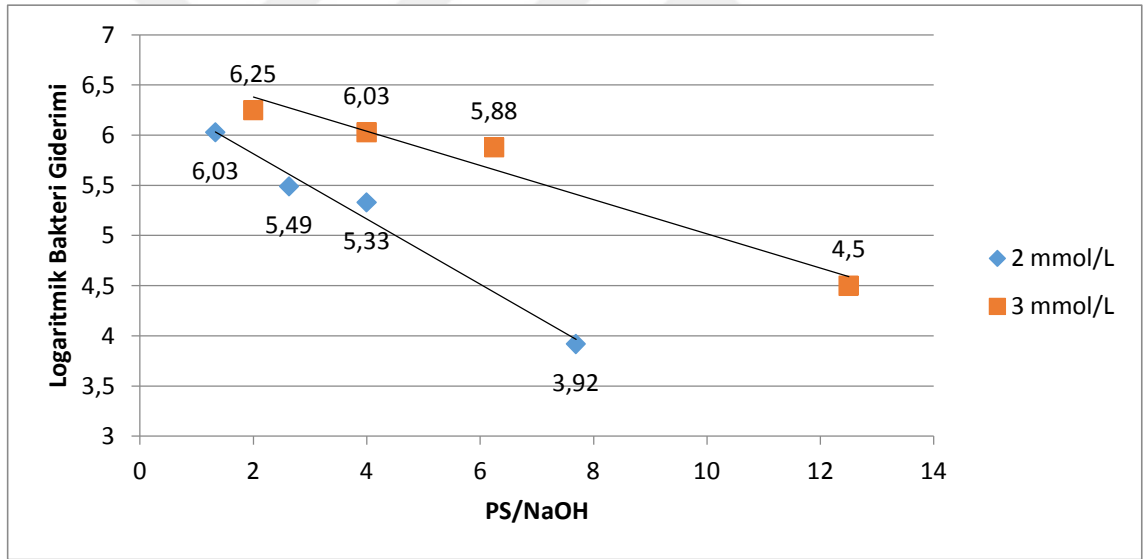
PS (mmol/L)	NaOH (mmol/L)	PS /NaOH
3	0,25	1:0,08
	0,5	1:0,16
	0,75	1:0,25
	1,5	1:0,5



Şekil 4. 11. 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ ile alkali ortam aktivasyonu prosesinin *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi



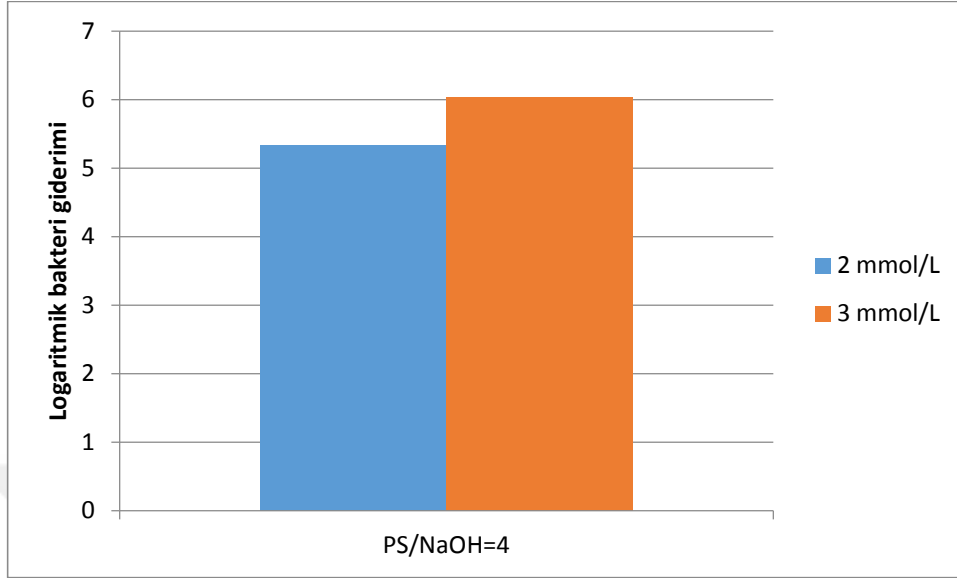
Şekil 4. 12. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde PS(3 mmol/L)/NaOH oranlarının *E. coli* inaktivasyonuna etkisi



Şekil 4. 13. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde iki farklı sülfat dozunun *E. coli* inaktivasyonuna etkisi

İki farklı doz $K_2S_2O_8$ (2 ve 3 mmol/L) ve 4 farklı NaOH konsantrasyonunda (0,25, 0,5, 0,75 ve 1,5 mmol/L) yapılan $K_2S_2O_8 + NaOH$ deneylerinde elde edilen *E. coli* bakterisi inaktivasyonu etkisi incelenmiştir. Eğim benzer olmakla birlikte aynı PS/NaOH (1:0,25) oranının sağlandığı konsantrasyon değerlerinde 0,7 log'luk bir fark gözlemlenmektedir. Qi ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada yüksek başlangıç PS konsantrasyonlarında çok daha fazla *E. coli* inaktivasyonunun sağlandığını gözlemlemişlerdir. Çalışma kapsamında yapılan deneylere bakıldığında yüksek PS konsantrasyonunun (3 mmol/L)

kullanıldığı deneylerde daha fazla (%12) *E. coli* giderimi elde edildiği görülmektedir (bkz. Şekil 4.14.).



Şekil 4. 14. Ortak PS/NaOH oranına sahip alkali aktivasyon prosesinin *E. coli* inaktivasyonuna etkisi

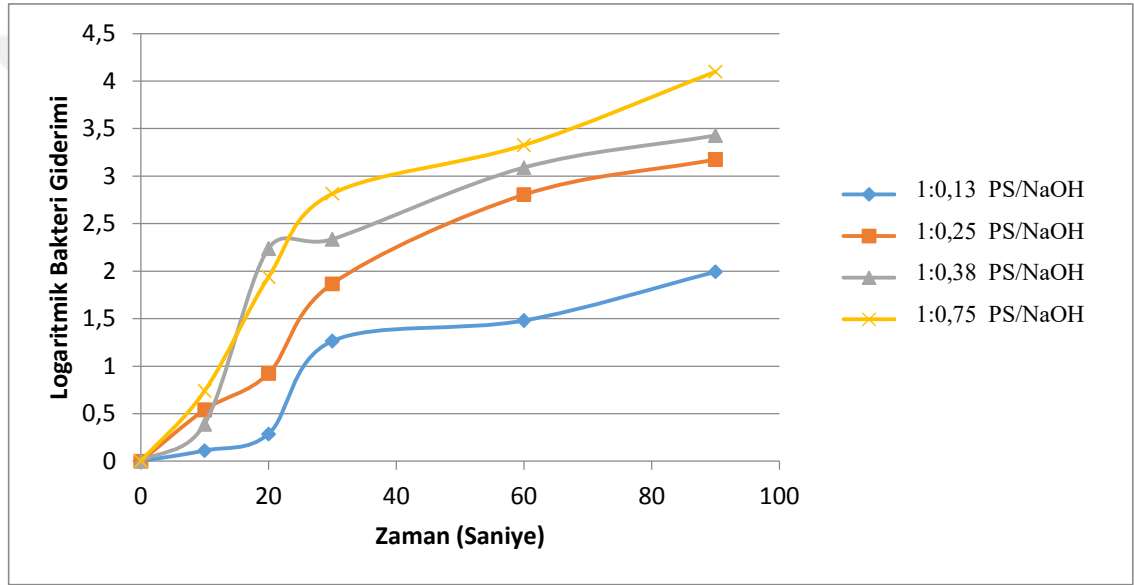
b. *P. aeruginosa*

Yapılan deneylerde başlangıç *P. aeruginosa* sayısı yaklaşık $5 \cdot 10^8$ CFU/ml'dir. Deneyler 90 saniye boyunca yürütülmüş ve 0, 10, 20, 30, 60 ve 90. saniyelerde örnekler alınarak giderim verimleri incelenmiştir. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ kaynağı olarak iki farklı dozda (2 ve 3 mmol/L) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanılmıştır.

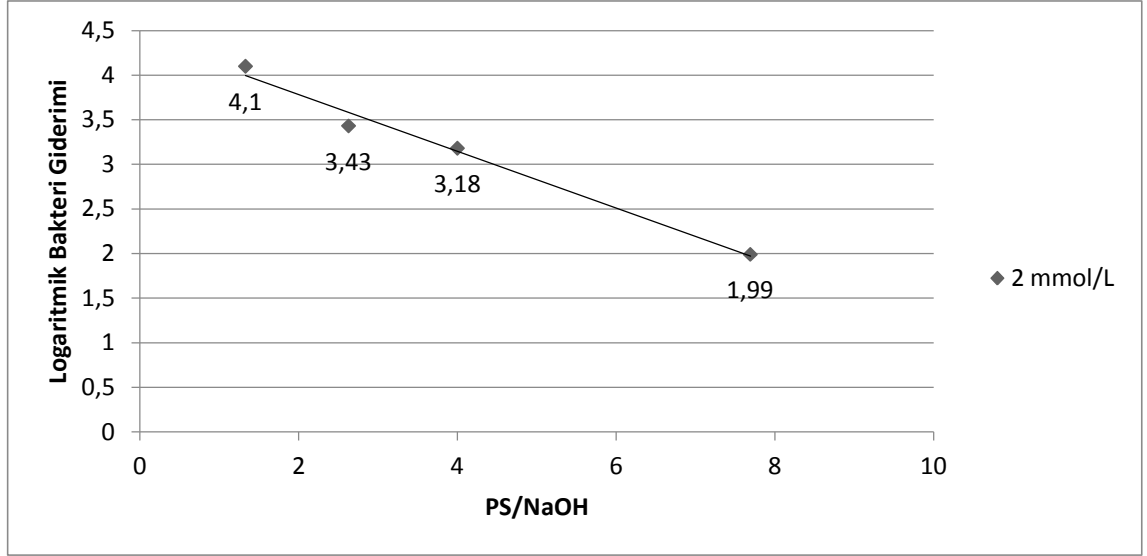
Yapılan çalışmalarda 2 mmol/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sabit tutularak 4 farklı dozda (0,25, 0,5, 0,75, 1,5 mmol/L) NaOH kullanılmış ve 0, 10, 20, 30, 60, 90. saniyelerde örnekler alınarak giderim verimleri incelenmiştir. Çalışılan PS/NaOH oranları Çizelge 4.3.'te verilmiştir. Farklı PS/NaOH oranlarında oluşturulan sülfat radikalleri ile sağlanan *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyon sonuçları Şekil 4.15'de de görüldüğü üzere; sırasıyla 1,99, 3,18, 3,43, 4,1 log olarak elde edilmiştir. PS/NaOH oranları azaldıkça giderim verimi artmaktadır (bkz. Şekil 2.16.).

Çizelge 4. 3. *P. aeruginosa* inaktivasyonunda kullanılan 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ 'in alkali ortamda aktifleştirilmesi durumunda PS /NaOH oranları

PS (mmol/L)	NaOH (mmol/L)	PS /NaOH
2 mmol/L	0,25	1:0,13
	0,5	1:0,25
	0,75	1:0,38
	1,5	1:0,75



Şekil 4. 15. 2 mmol/L $K_2S_2O_8$ ile alkali ortam aktivasyonu prosesinin *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi

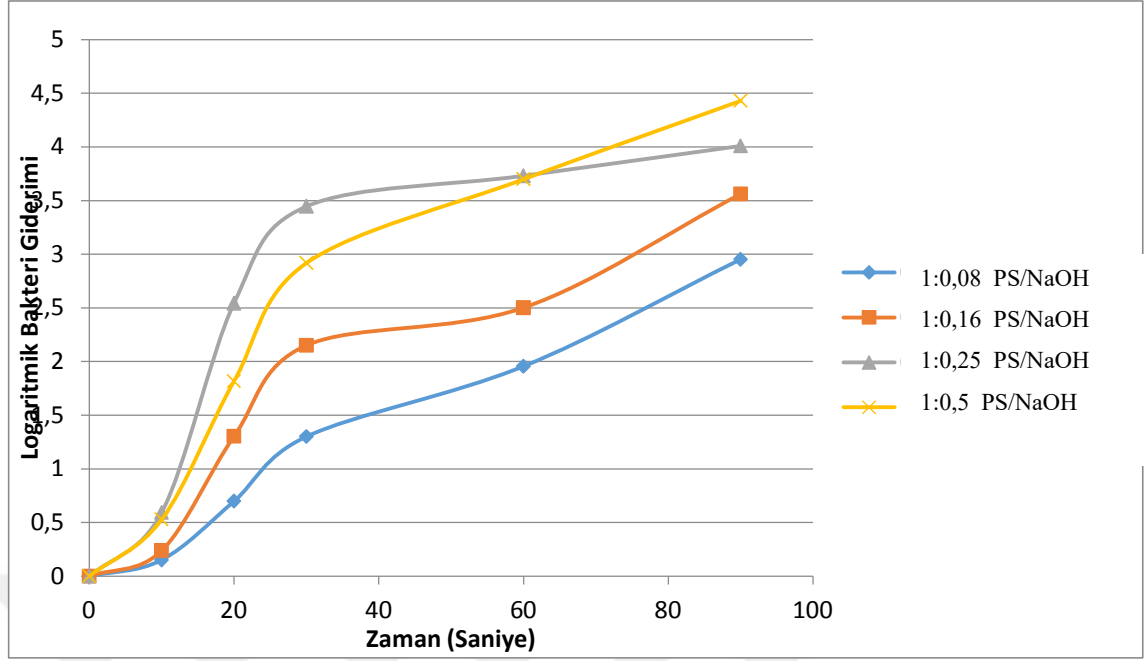


Şekil 4. 16. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde PS(2 mmol/L)/NaOH oranlarının *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi

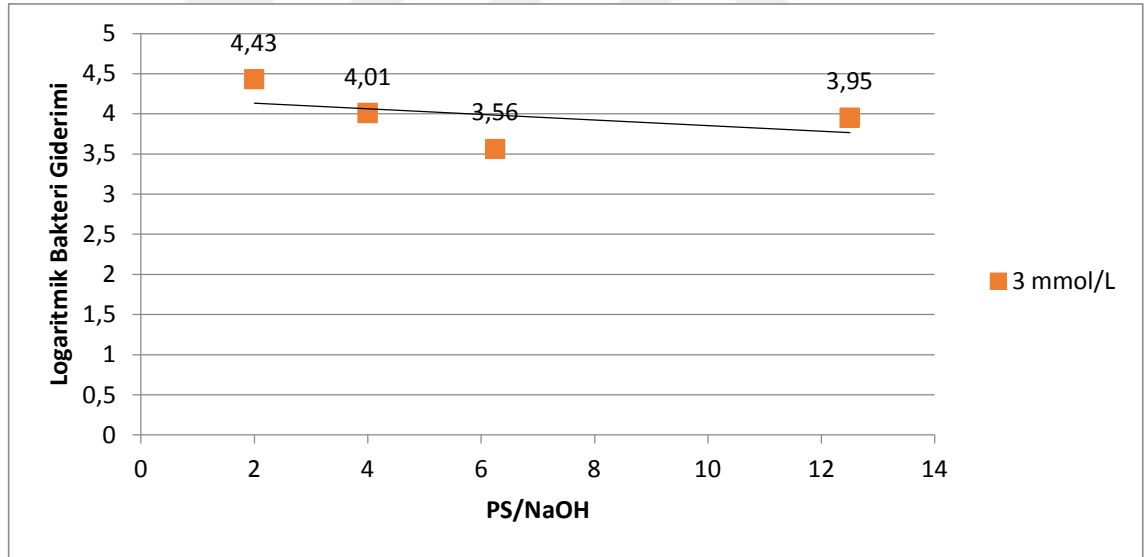
Yapılan çalışmalarda $K_2S_2O_8$ konsantrasyonunu 3 mmol/L'ye yükselterek ve NaOH konsantrasyonları (0,25, 0,5, 0,75, 1,5 mmol/L) sabit tutularak giderim verimleri incelenmiştir. *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyon sonuçları Şekil 4.17'de de görüldüğü üzere; sırasıyla 3,95, 3,56, 4,01, 4,43 log olarak elde edilmiştir. Çalışılan PS/NaOH oranları Çizelge 4.4.'te verilmiştir. PS/NaOH oranları azaldıkça yani; sülfat kaynağının sabit tutulduğu durumda alkali ortamın oluşması için kullanılan NaOH dozu arttırıldıkça giderim verimi artmaktadır (bkz. Şekil 4.18.).

Çizelge 4. 4. *P. aeruginosa* inaktivasyonunda kullanılan 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ 'in alkali ortamda aktifleştirilmesi durumunda PS/NaOH oranları

PS (mmol/L)	NaOH (mmol/L)	PS /NaOH
3	0,25	1:0,08
	0,5	1:0,16
	0,75	1:0,25
	1,5	1:0,5



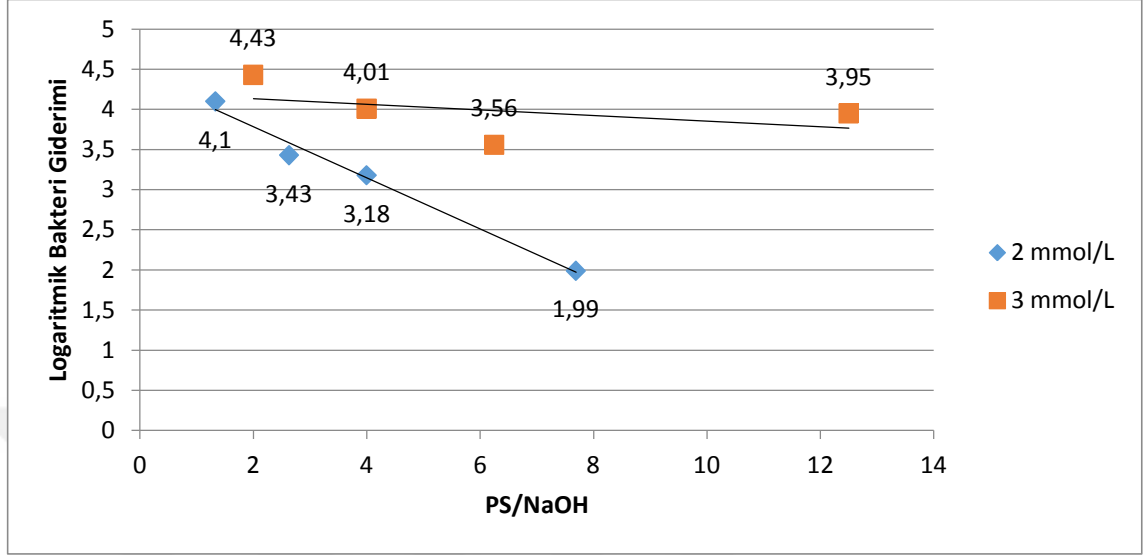
Şekil 4. 17. 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ ile alkali ortam aktivasyonu prosesinin *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi



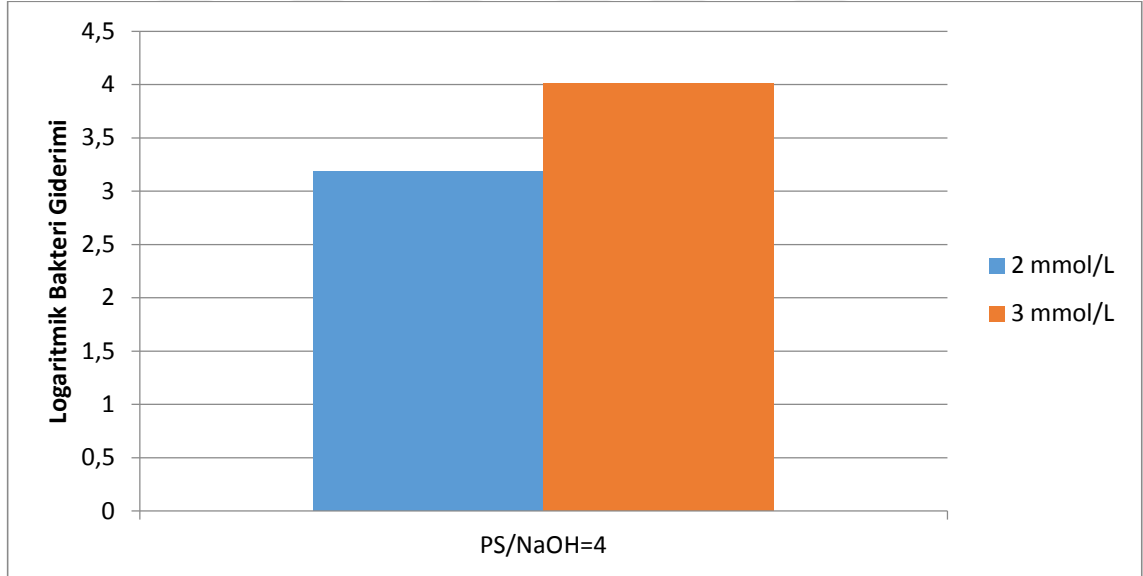
Şekil 4. 18. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde PS (3 mmol/L)/NaOH oranlarının *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi

İki farklı doz $K_2S_2O_8$ (2 ve 3 mmol/L) ve 4 farklı doz (0,25,0,5, 0,75 ve 1,5 mmol/L) NaOH konsantrasyonunda yapılan $K_2S_2O_8$ + NaOH deneylerinde elde edilen *P. aeruginosa* inaktivasyonu sonuçları Şekil 4.19'da verilmiştir. Aynı PS/NaOH oranında benzer trendler görülmüştür. İnaktivasyon değerlerinde 0,83 log'luk bir fark göze çarpmaktadır. Çalışma kapsamında yapılan deneylere bakıldığında yüksek PS

konsantrasyonunun (3 mmol/L) kullanıldığı deneylerde daha fazla (%21) *P. aeruginosa* giderimi elde edildiği görülmektedir (bkz. Şekil 4.20.).



Şekil 4. 19. Alkali ortam aktivasyonu prosesinde iki farklı sülfat dozunun *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi



Şekil 4. 20. Ortak PS/NaOH oranına sahip alkali aktivasyon prosesinin *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi

Uygulanan alkali ortam ile aktivasyon yöntemlerinde *P. aeruginosa* ve *E. coli* bakterileri üzerine etkisi incelendiğinde, *P. aeruginosa*'nın *E. coli* bakterisine göre daha dirençli olduğu, iki bakteri giderimi arasında ortalama 2 log kadar bir fark olduğu görülmüştür.

4.3. Dezenfeksiyon Katsayılarının Hesaplanması

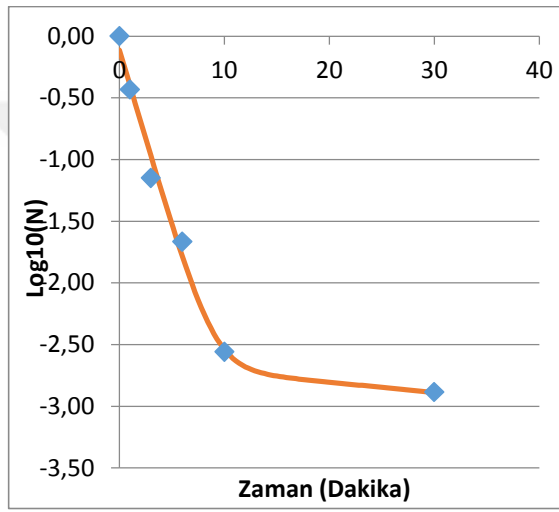
Dezenfeksiyon işlemleri çoğunlukla lineer tipte çok basit kinetik modellerle temsil edilmeye çalışılsada, doğrusal kinetik modellerin birçok sınırlaması vardır. Ayrıca inaktivasyonda meydana gelen sapmaları tanımlayamadığı için farklı matematiksel inaktivasyon modelleri uygulanır (Rodriguez Chueca 2017). Bu nedenle inaktivasyon katsayısı (k), en az 2 tekrarlı olarak yapılan deneylerin sonuçları kullanılarak Microsoft® Excel eklenti aracı GInaFiT (Geeraerd ve Van Impe Inactivation Fitting Tool) ile yapılmıştır (Geeraerd ve ark. 2005, Rodriguez Chueca 2017). Deneysel değerlere karşılık gelen inaktivasyon eğrileri değerlendirilerek GInaFiT içeriğinde kullanılan farklı dezenfeksiyon yöntemlerine göre uygulanabilecek matematiksel kinetik modeller incelenmiş ve inaktivasyon sonuçlarına uygunluğunun değerlendirilmesi iki parametre (R^2 , RMS) kullanılarak kontrol edilmiştir. Bifazik Model (Cerf 1977) kullanılması uygun görülmüştür.

Yapılan deneylerde inaktivasyonun başlangıçta hızlı gerçekleştiği ve daha sonra yavaşladığı görülmüştür. Bifazik model, yavaşlama evresinin başlangıcına kadar olan kısım ile inaktivasyonun yavaş devam ettiği kısım olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır. k_1 değeri inaktivasyonun ilk aşamadaki hızlı kısmına ait inaktivasyon katsayısını ifade ederken k_2 değeri ikinci aşamadaki yavaş kısmın inaktivasyon katsayısını ifade etmektedir.

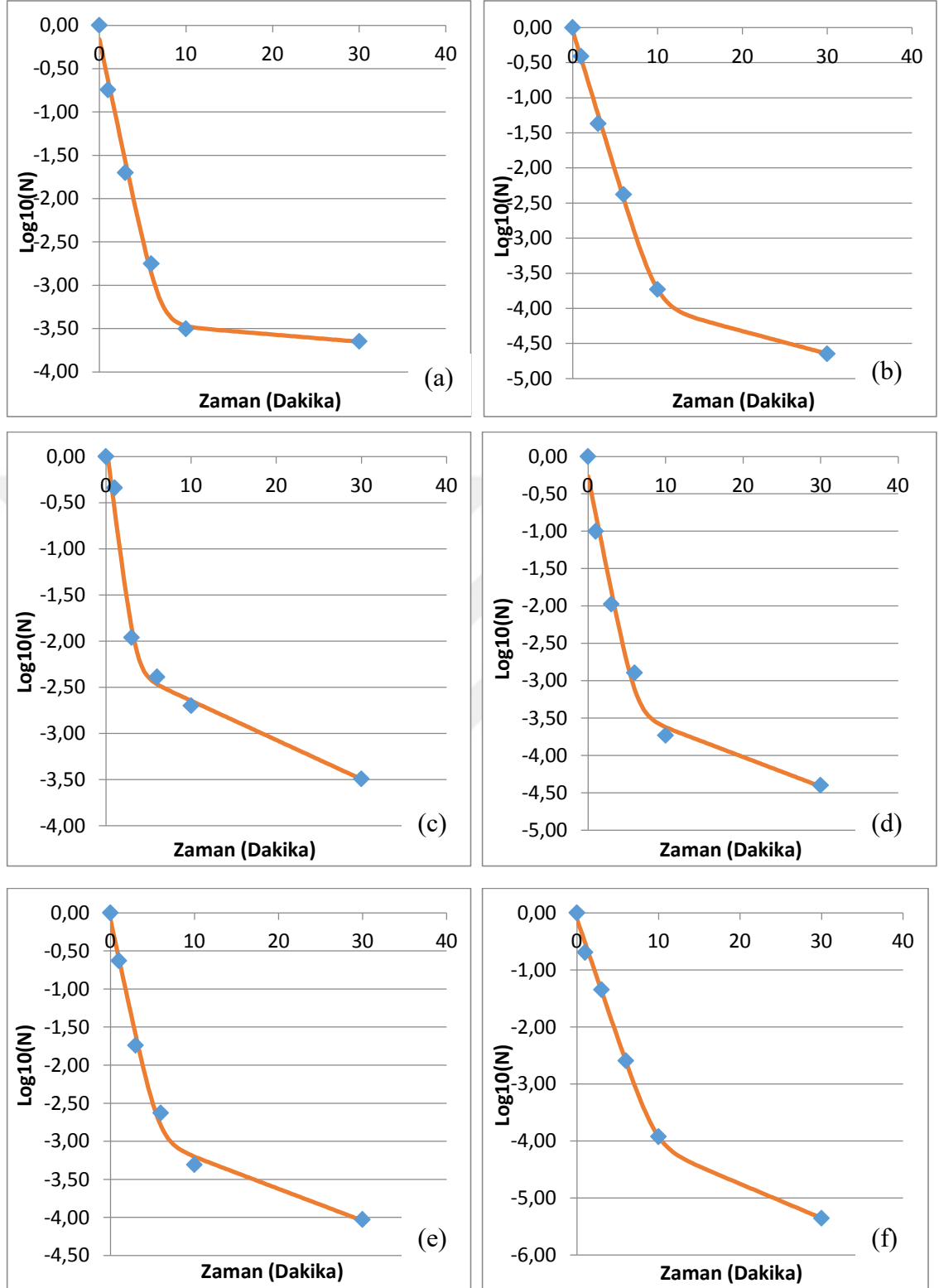
4.3.1. UV-A İle Aktifleştirilen Sülfat Radikalleri Proseslerinin Model Çalışmaları

E. coli

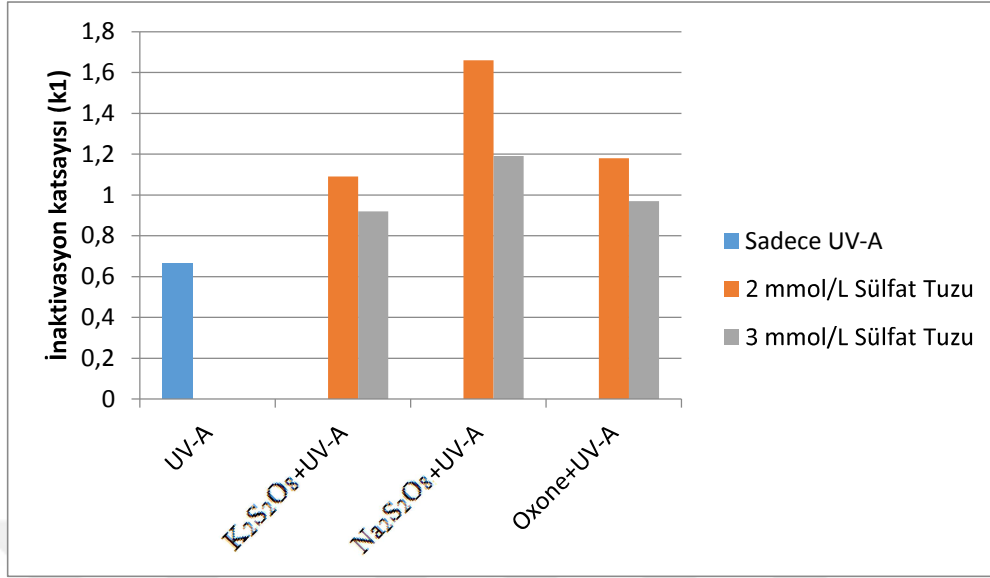
E. coli bakterisi inaktivasyonunu değerlendirmek için yapılan UV-A ve UV-A+ 3 farklı sülfat dozu deneylerine ait bifazik model sonuçları sırasıyla Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.'de gösterilmektedir. Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.'te UV-A ve UV-A+ üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_1 ve k_2 katsayıları karşılaştırılmıştır.



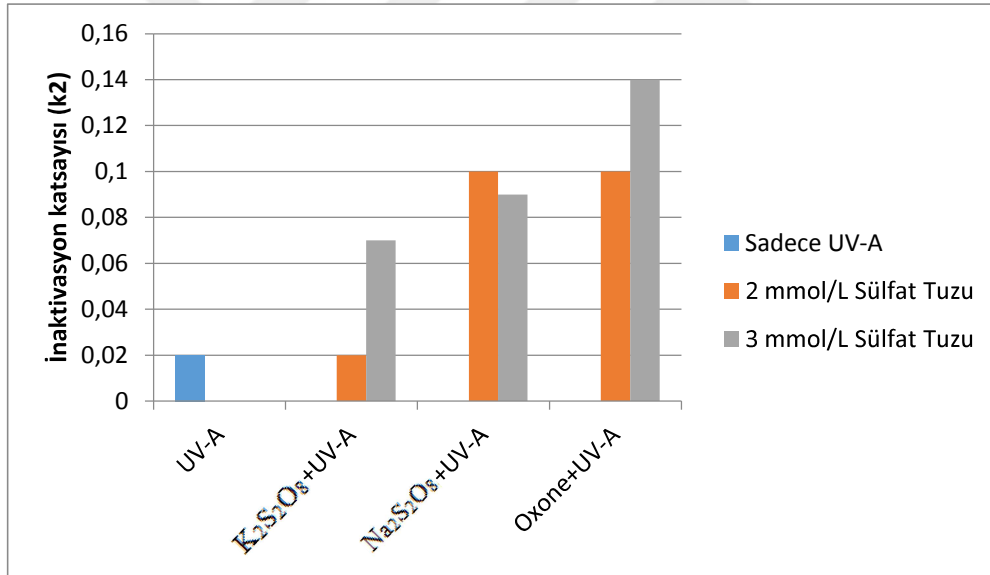
Şekil 4. 21. *E. coli* bakterisinin UV-A dezenfeksiyonu sonrasında bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (◆ ölçülen, — modellenen)



Şekil 4. 22. *E. coli* bakterisinin UV-A + 3 farklı sülfat tuzu dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a)2 mmol $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, (b)3 mmol $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, (c) 2 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, (d)3 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, (e) 2 mmol Oxone, (f)3 mmol Oxone (♦ ölçülen, — modellenen)



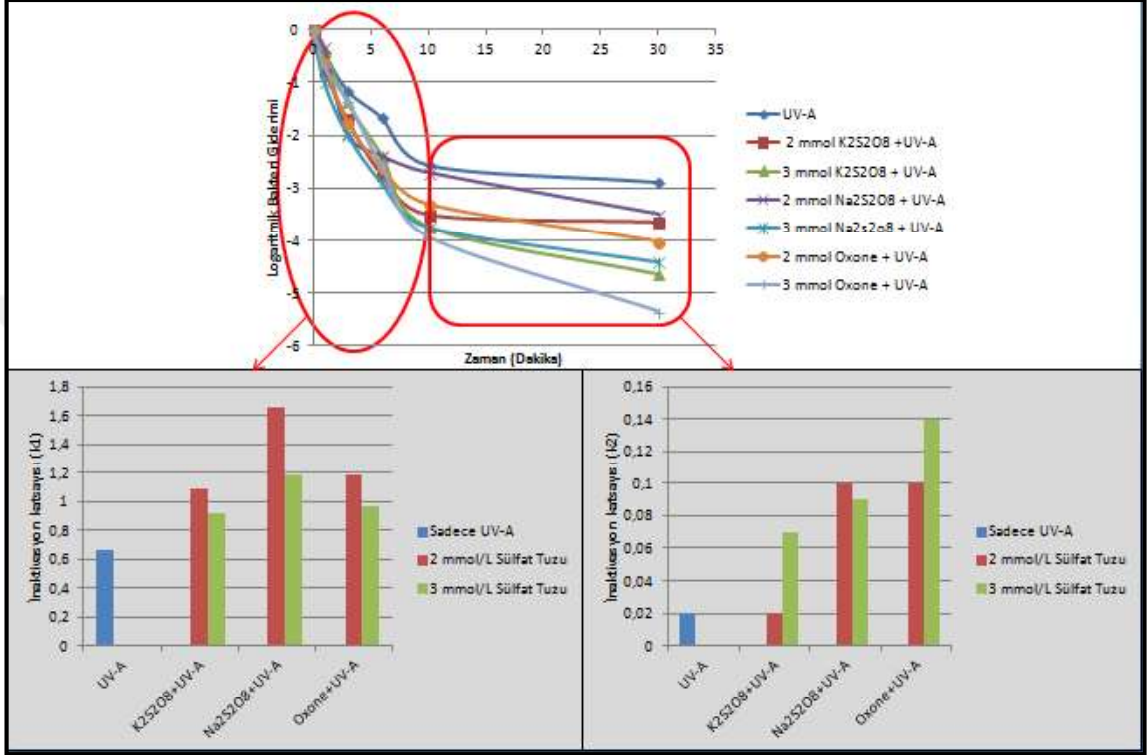
Şekil 4. 23. *E. coli* inaktivasyonunda UV-A+ üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_1 katsayıları



Şekil 4. 24. *E. coli* inaktivasyonunda UV-A+üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_2 katsayıları

Yalnızca UV-A ile yapılan deneylerin k_1 ve k_2 değerleri UV-A+üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_1 ve k_2 değerlerinden daha küçük olduğu görülmüştür. k_1 değerleri değerlendirildiğinde sülfat tuzlarının 2 mmol/L kullanılması durumunda daha büyük inaktivasyon katsayılarına sahip olduğu görülmektedir. Fakat k_2 değerleri de göz önünde bulundurulduğunda sülfat tuzlarının 3 mmol/L dozunun daha büyük

inaktivasyon katsayılarına sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda k_1 ve k_2 değerlerinin birlikte değerlendirilmesi durumunda sülfat tuzları karşılaştırıldığında Oxone'un inaktivasyon etkisinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum logaritmik bakteri giderimle ilgili olarak PMS kaynağı olan Oxone, PS kaynaklarına göre daha verimli olmuştur (bkz. Şekil 4. 25.).

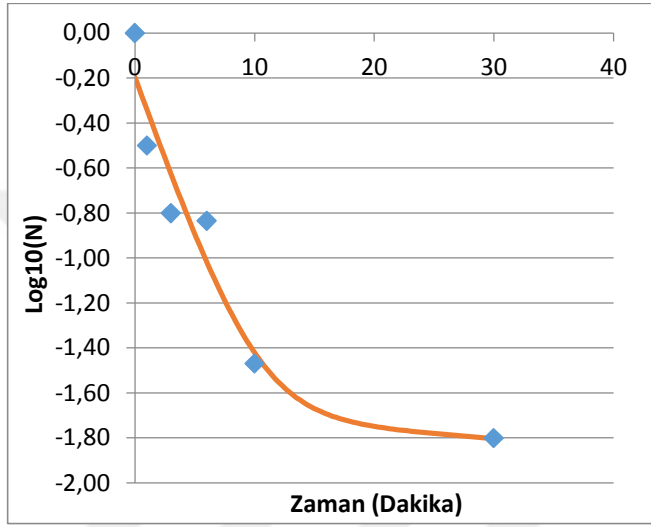


Şekil 4. 25. UV-A prosesinin *E. coli* bakterisi üzerine logaritmik bakteri giderimi ve k_1 ve k_2 katsayılarının birlikte değerlendirilmesi

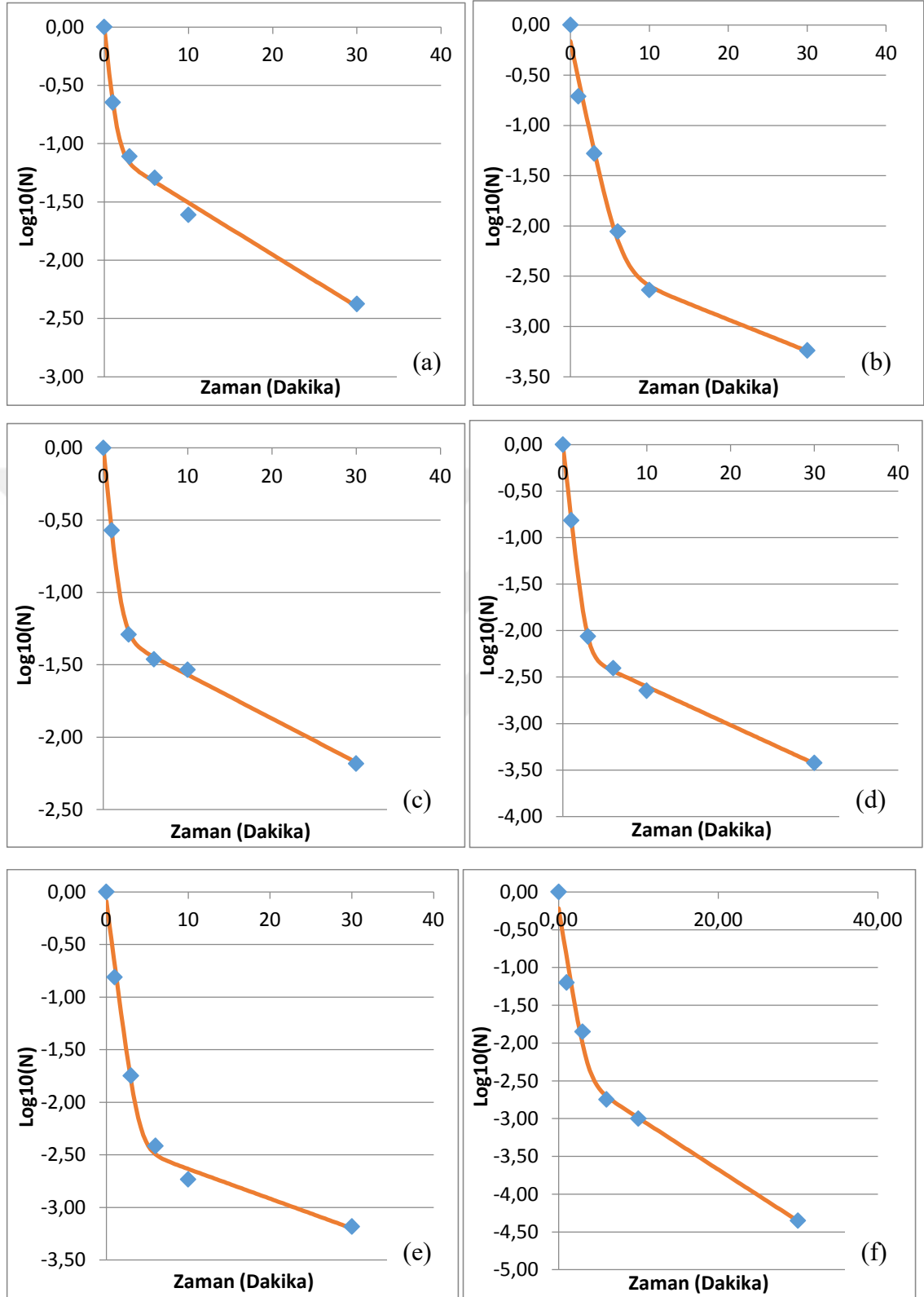
Rodríguez-Chueca ve ark. (2017b) çalışmalarında 0.1 mmol PMS/UV-A LED (23 W/m²) prosesinin *E. Coli* inaktivasyonunda etkisini incelemiştir. GlnaFiT yardımıyla bifazik model için k_1 ve k_2 katsayıları sırasıyla 0,34, 0,14 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışma ile benzer olarak k_1 katsayılarının k_2 katsayılarından daha yüksek olduğu dolayısıyla ilk fazda gerçekleşen inaktivasyonun ikinci fazda gerçekleşene göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

P. aeruginosa

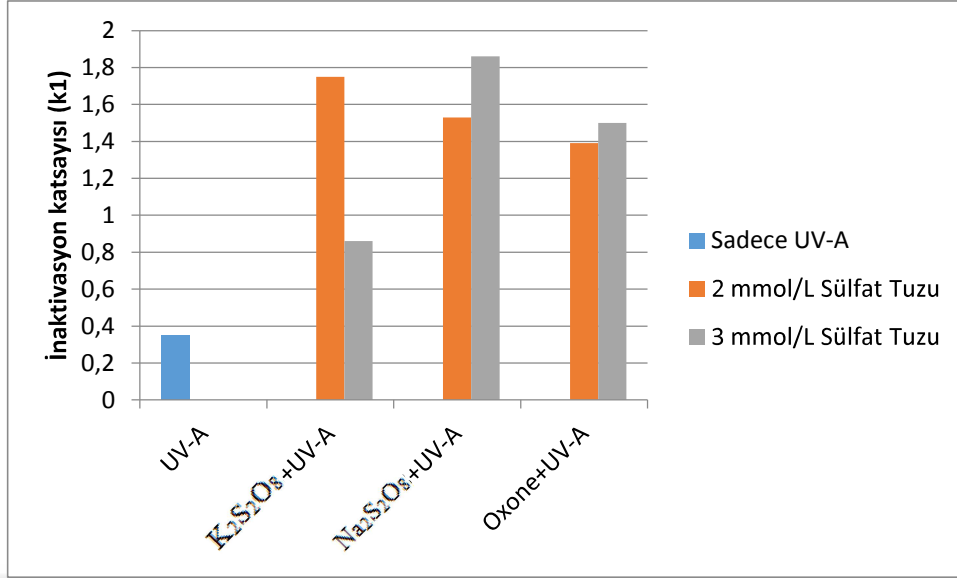
P. aeruginosa bakteri inaktivasyonunu değerlendirmek için yapılan UV-A ve UV-A+ 3 farklı sülfat dozu deneylerine ait bifazik model sonuçları sırasıyla Şekil 4.26. ve Şekil 4.27.'de gösterilmektedir. Şekil 4.28. ve Şekil 4.29.'da UV-A ve UV-A+  farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_1 ve k_2 katsayıları karşılaştırılmıştır.



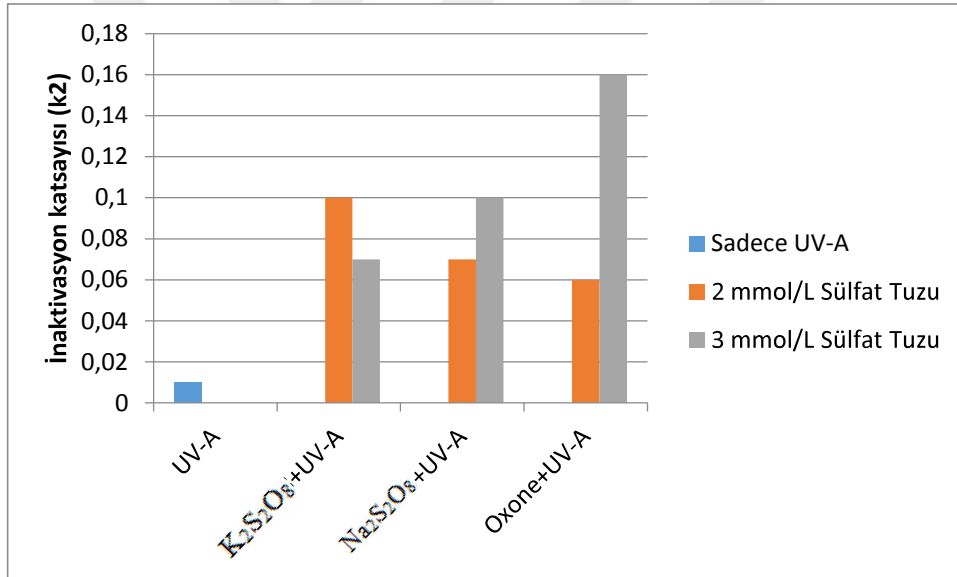
Şekil 4. 26. *P. aeruginosa* bakterisinin UV-A dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (\blacklozenge ölçülen, — modellenen)



Şekil 4. 27. *P. aeruginosa* bakterisinin UV-A + 3 farklı sülfat tuzu dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a)2 mmol $K_2S_2O_8$, (b)3 mmol $K_2S_2O_8$, (c) 2 mmol $Na_2S_2O_8$, (d) 3 mmol $Na_2S_2O_8$, (e) 2 mmol Oxone, (f) 3 mmol Oxone (♦ ölçülen, — modellenen)



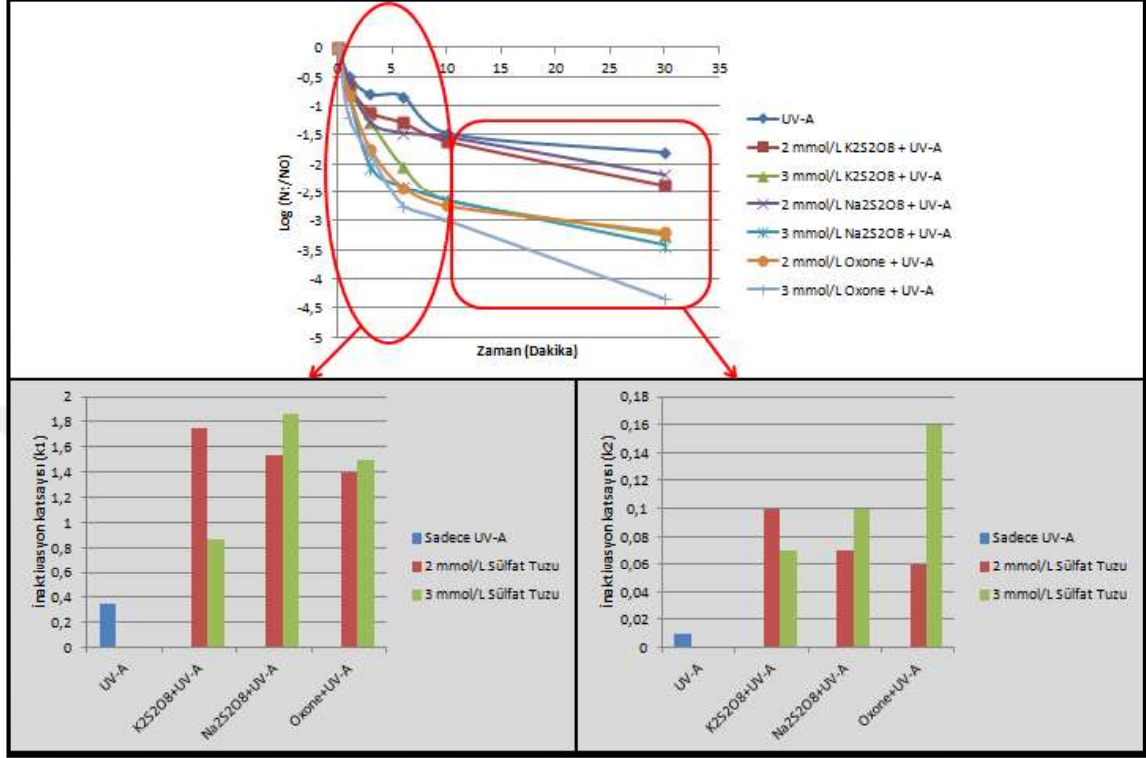
Şekil 4. 28. *P. aeruginosa* inaktivasyonunda UV-A+ üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_1 katsayıları



Şekil 4. 29. *P. aeruginosa* inaktivasyonunda UV-A+ üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen k_2 katsayıları

UV-A'nın tek başına kullanıldığı dezenfeksiyon deneylerinden elde edilen inaktivasyon katsayılarının UV-A + üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerde elde edilen inaktivasyon katsayılarından daha küçük olduğu görülmüştür. Bu durum logaritmik bakteri giderimle ile de örtüşmektedir. UV-A + sülfat tuzları prosesinin giderim verimi UV-A'nın tek başına giderim veriminden oldukça fazladır. k_1 ve k_2 değerleri değerlendirildiğinde $K_2S_2O_8$ hariç diğer sülfat tuzlarının 3 mmol/L kullanılması durumunda daha büyük inaktivasyon katsayılarına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca

k_2 değerleri incelendiğinde ve sülfat tuzları karşılaştırıldığında Oxone'un 3 mmol/L kullanılması durumunda inaktivasyon katsayısının daha büyük olduğu tespit edilmiştir (bkz. Şekil 4. 30).



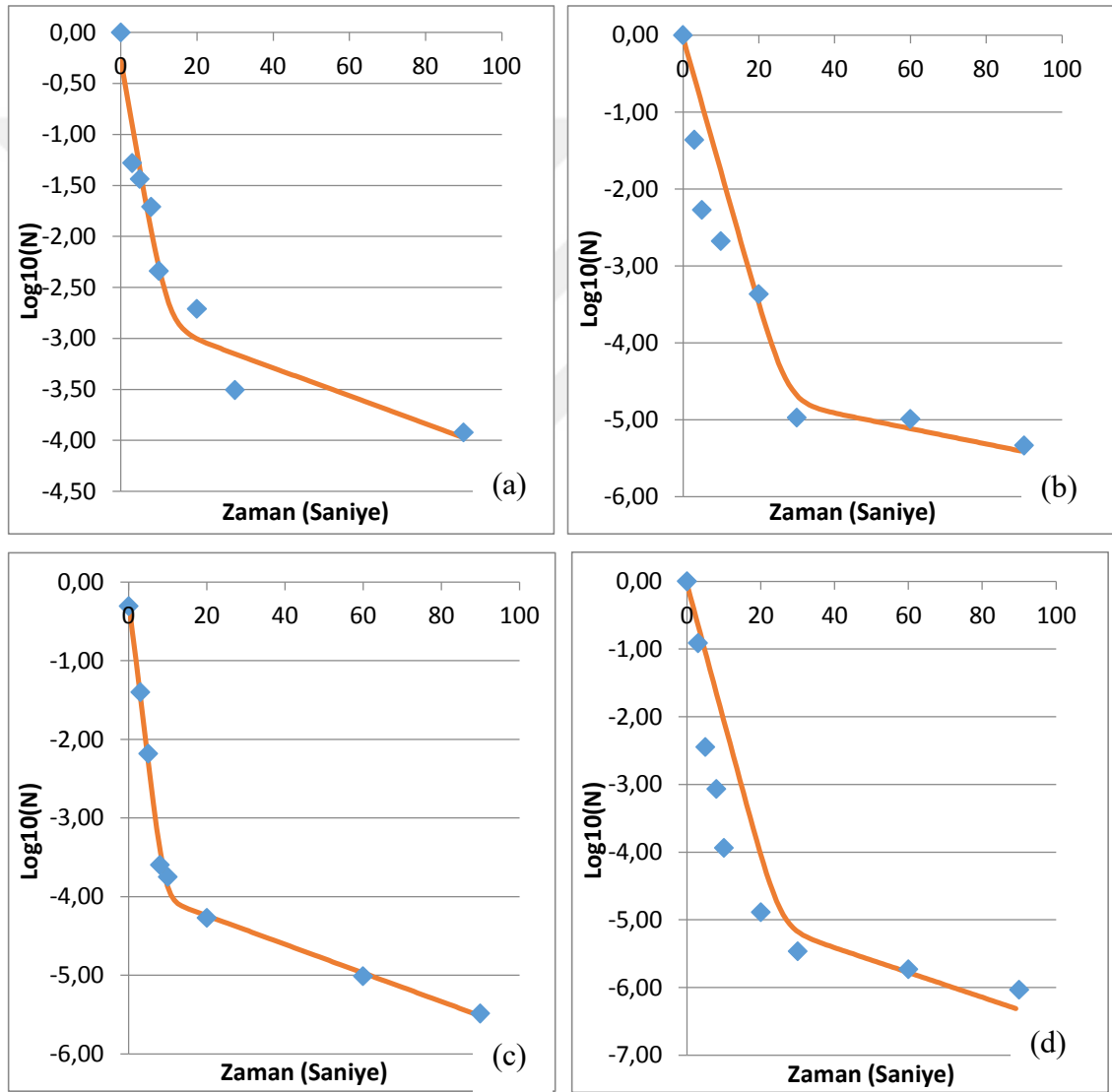
Şekil 4. 30. UV-A prosesinin *P. aeruginosa* bakterisi üzerine logaritmik bakteri giderimi ve k_1 ve k_2 katsayılarının birlikte değerlendirilmesi

Rodríguez-Chueca ve ark. (2017a) çalışmalarında 0.1 mmol PMS/UV-A LED (23 W/m²) prosesinin *B. mycoides* inaktivasyonunda etkisini incelemiştir. GInaFiT yardımıyla bifazik model için k_1 ve k_2 katsayıları sırasıyla 0,63, 0,01 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda farklı mikroorganizmalar üzerinde çalışılmış olup benzer şekilde k_1 katsayılarının k_2 katsayılarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Sülfat radikallerinin UV-A kaynakları ile aktivasyonu neticesinde ilk fazda gerçekleşen inaktivasyonun ikinci fazda gerçekleşene göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

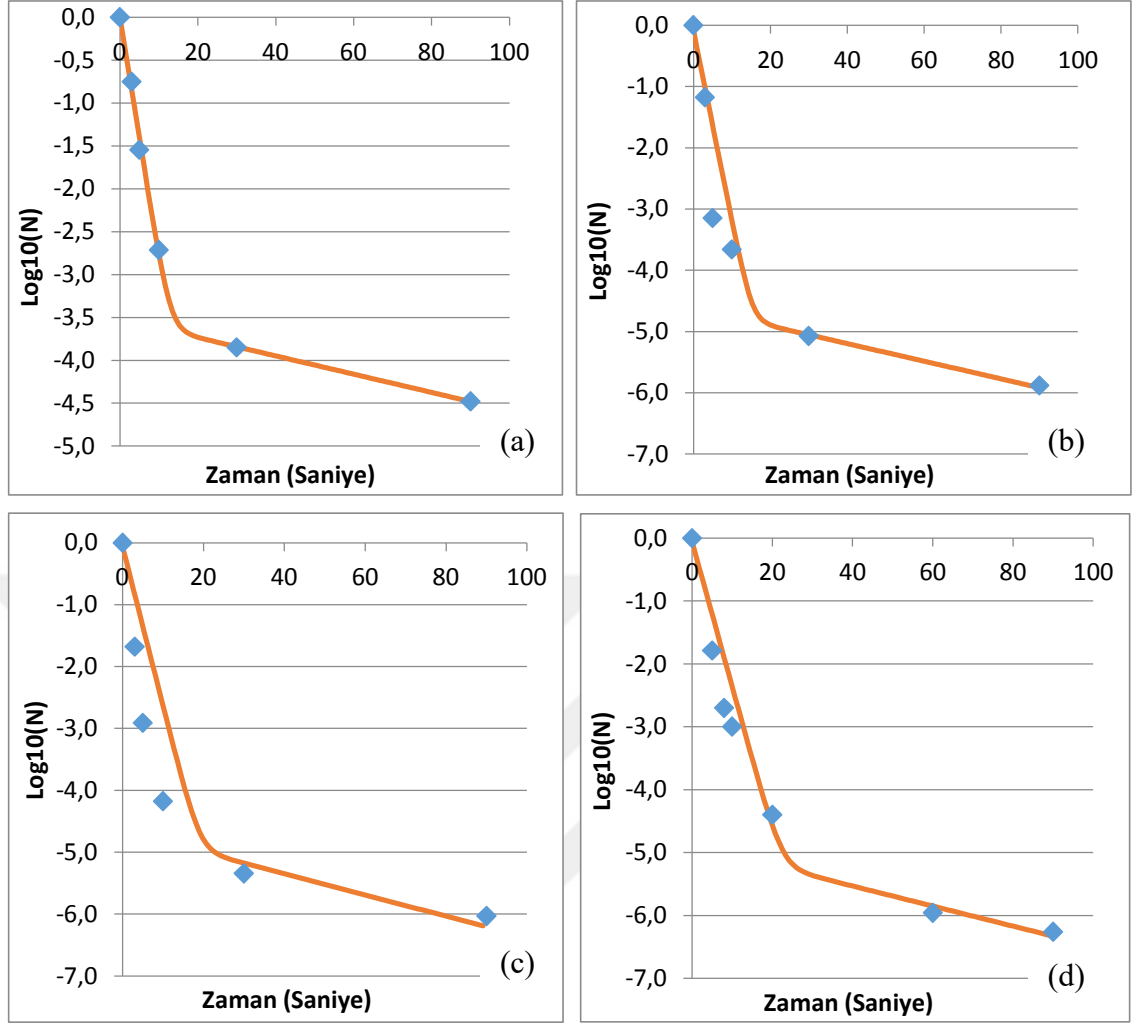
4.3.2. Alkali Ortam İle Aktifleştirilen Sülfat Radikalleri Proseslerinin Model Çalışmaları

E. coli

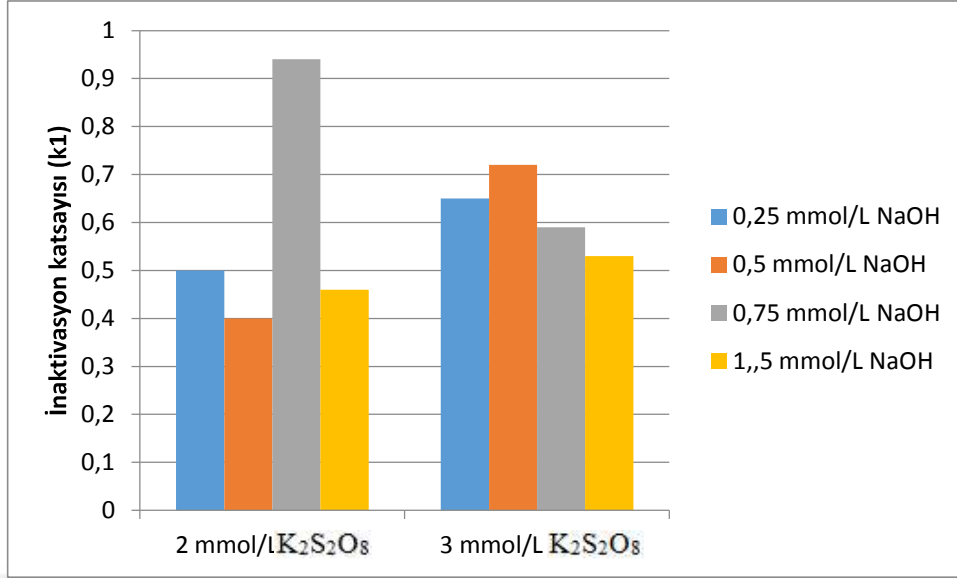
2 ve 3 mmol/L konsantrasyonlarında PS'nin 4 farklı NaOH dozu ile alkali ortamda aktifleştirilmesi ile gerçekleştirilen dezenfeksiyonda elde edilen bifazik model sonuçları sırasıyla Şekil 4.31. ve Şekil 4.32.'de gösterilmektedir. Şekil 4.33. ve Şekil 4.34.'de ise yapılan deneylerde elde edilen k_1 ve k_2 katsayıları karşılaştırılmıştır.



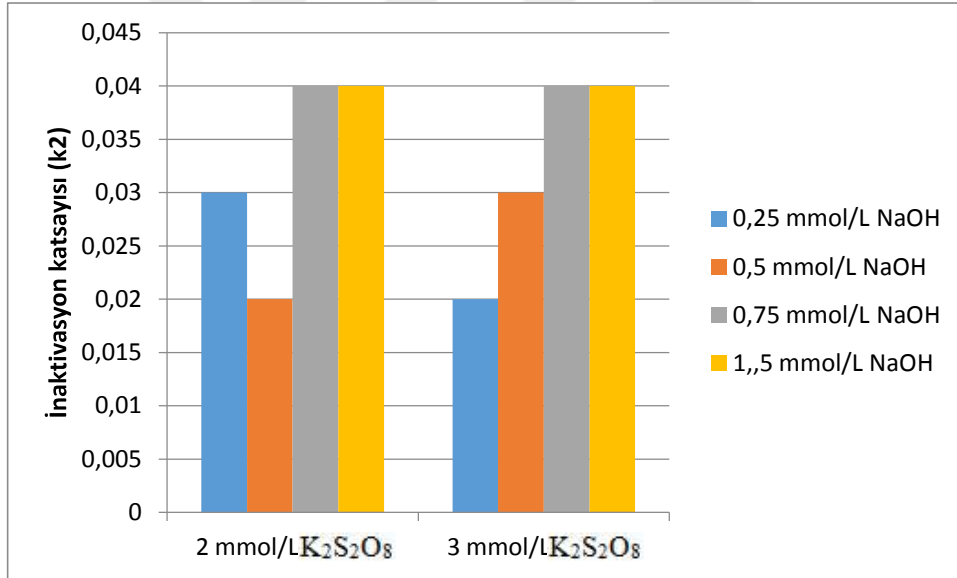
Şekil 4. 31. *E. coli* bakterisinin alkali ortam ile sülfat aktivasyonu prosesiyle dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (Sülfat radikalleri $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2 mmol/L) kullanılarak elde edilmiştir. Alkali ortam için (a)0,25 mmol/L, (b)0,5 mmol/L,(c) 0,75 mmol/L, (d) 1,5 mmol/L NaOH kullanılmıştır.) (♦ ölçülen, — modellenen)



Şekil 4. 32. *E. coli* bakterisinin alkali ortam ile sülfat aktivasyonu prosesiyle dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (Sülfat radikalleri $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 mmol/L) kullanılarak elde edilmiştir. Alkali ortam için (a)0,25 mmol/L, (b)0,5 mmol/L,(c) 0,75 mmol/L, (d) 1,5 mmol/L NaOH kullanılmıştır.) (♦ ölçülen, — modellenen)

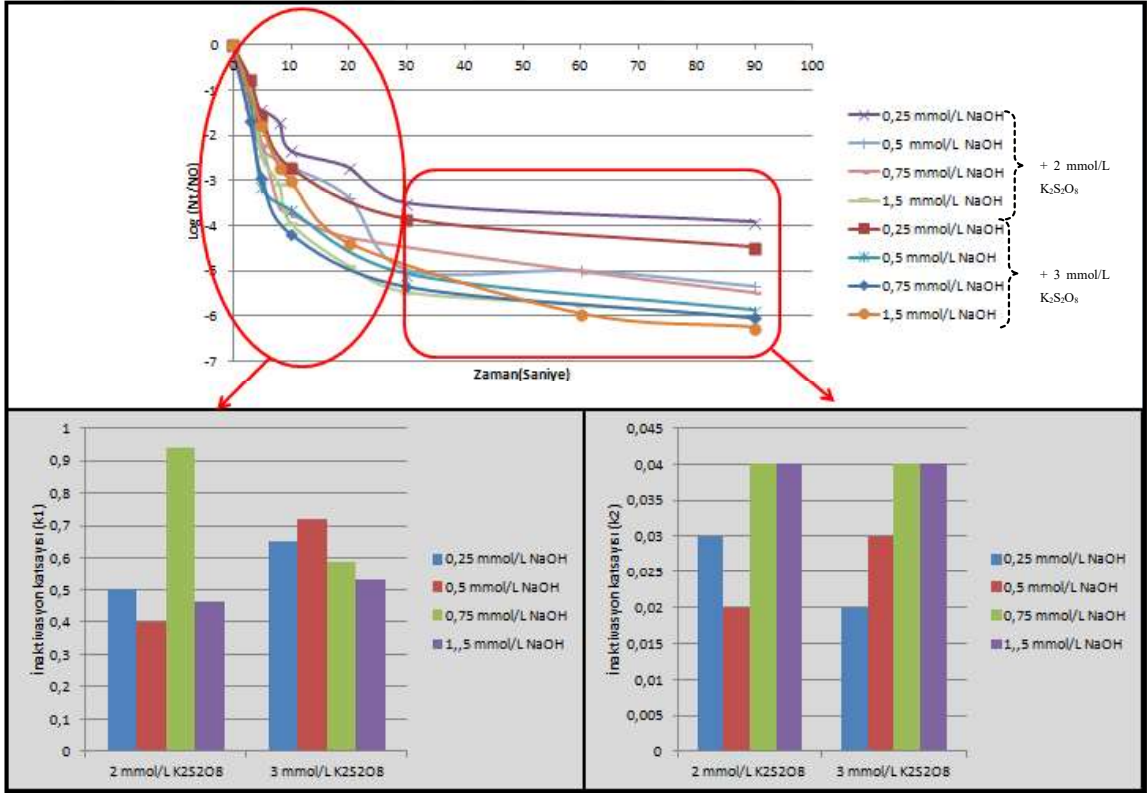


Şekil 4. 33. *E. coli* inaktivasyonunda alkali ortam ile aktifleştirilen iki farklı K₂S₂O₈ dozu ile yapılan deneylerde elde edilen k₁ katsayıları



Şekil 4. 34. *E. coli* inaktivasyonunda alkali ortam ile aktifleştirilen iki farklı K₂S₂O₈ dozu ile yapılan deneylerde elde edilen k₂ katsayıları

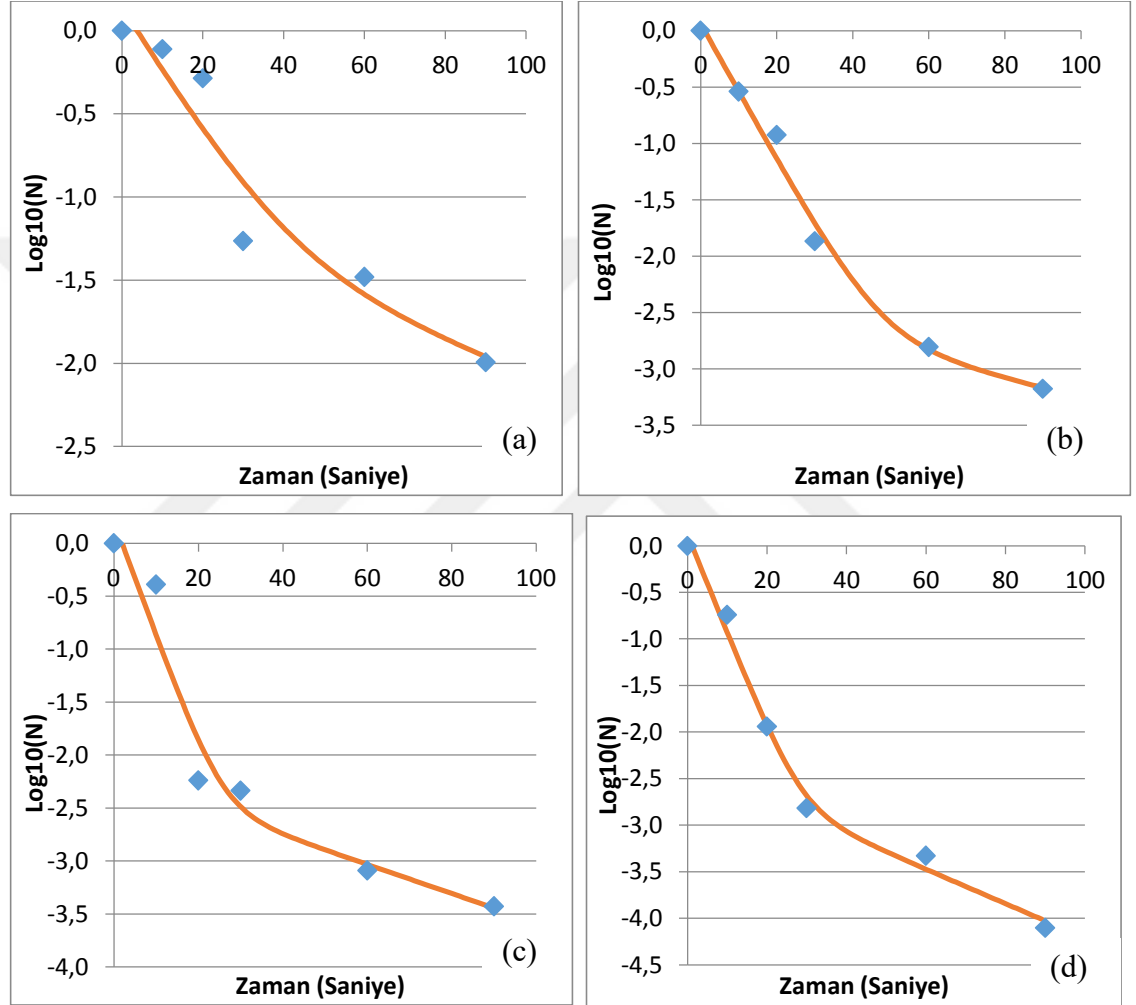
4 farklı NaOH konsantrasyonu ile oluşturulan alkali ortamda 2 ve 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ sülfat tuzunun aktifleştirilmesi ile gerçekleştirilen dezenfeksiyonda elde edilen k_1 ve k_2 değerleri karşılaştırılmıştır. k_1 inaktivasyon katsayıları değerlendirildiğinde kullanılan $K_2S_2O_8$ 'in daha yüksek olduğu 3 mmol/L konsantrasyonunda değerlerin daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum başlangıç sülfat tuzu konsantrasyonunun yüksek olması halinde inaktivasyon katsayısının da yüksek olduğunu göstermektedir. k_2 değerleri incelendiğinde ise NaOH konsantrasyonunun artması ile katsayıların arttığı, 0,75 ve 1,5 mmol/L konsantrasyonlarında eşit olduğunu göstermektedir. k_1 ve k_2 değerleri logaritmik bakteri giderimi grafiği ile de birlikte değerlendirildiğinde ilk 30 saniyede elde edilen k_1 değerlerinin 30-90 saniyeler arasında elde edilen k_2 değerinden büyük olduğu görülmüş ve Şekil 4.35.'te gösterilmiştir.



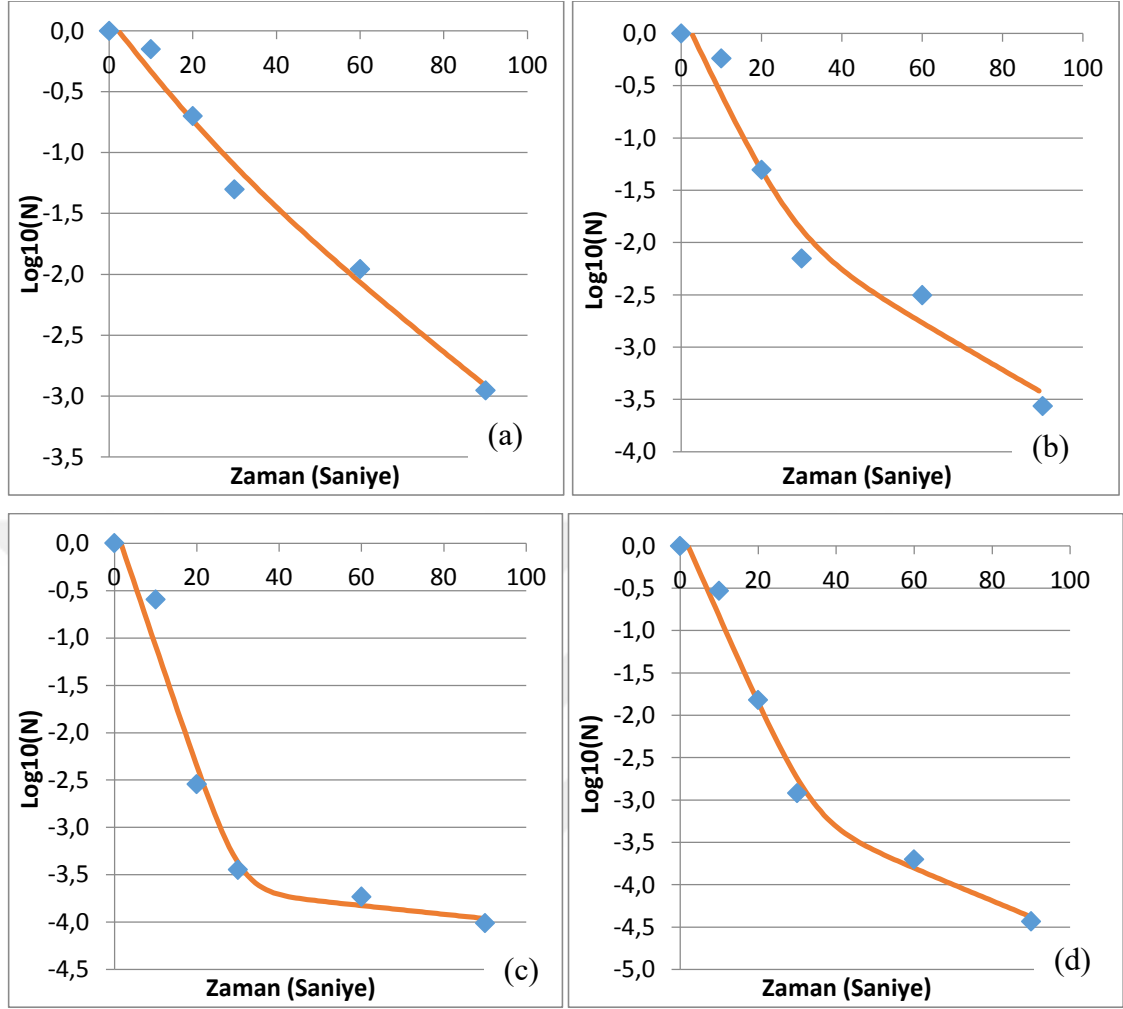
Şekil 4. 35. Alkali ortam aktivasyonu prosesinin *E. coli* bakterisi üzerine logaritmik bakteri giderimi ve k_1 ve k_2 katsayılarının birlikte değerlendirilmesi

P. aeruginosa

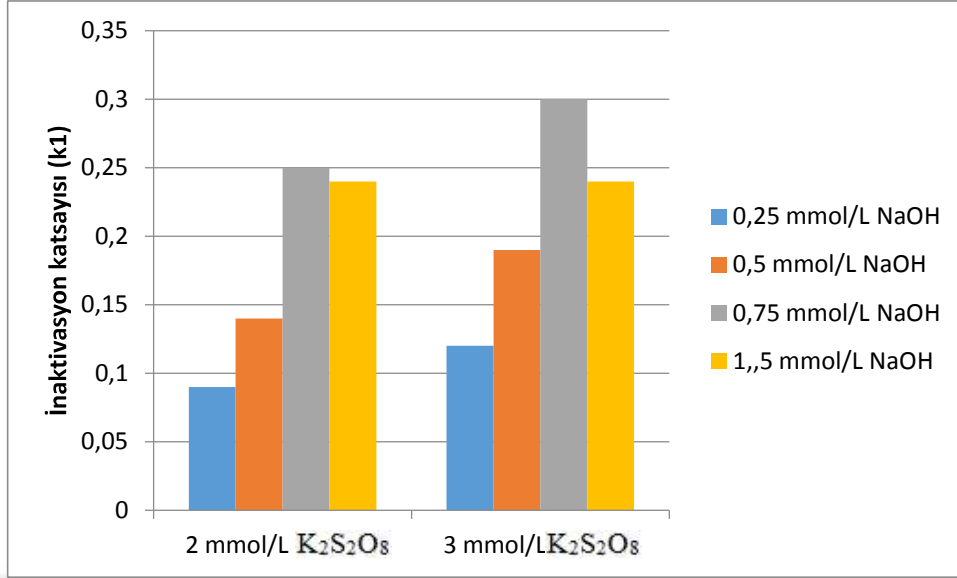
P. aeruginosa 2 ve 3 mmol/L konsantrasyonlarında PS'nin 4 farklı NaOH dozu ile alkali ortamda aktifleştirilmesi prosesinde gerçekleştirilen dezenfeksiyonda elde edilen bifazik model sonuçları sırasıyla Şekil 4.36. ve Şekil 4.37.'de gösterilmektedir. Şekil 4.38. ve Şekil 4.39.'da yapılan deneylerde elde edilen k_1 ve k_2 katsayıları karşılaştırılmıştır.



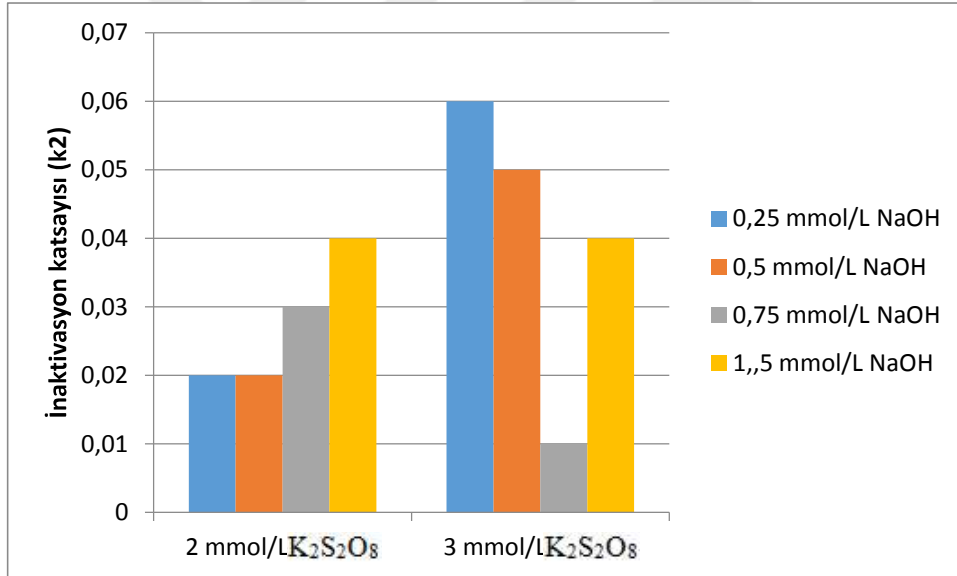
Şekil 4. 36. *P. aeruginosa* bakterisinin alkali ortam ile sülfat aktivasyonu prosesiyle dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (Sülfat radikalleri $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2 mmol/L) kullanılarak elde edilmiştir. Alkali ortam için (a)0,25 mmol/L, (b)0,5 mmol/L,(c) 0,75 mmol/L, (d) 1,5 mmol/L NaOH kullanılmıştır.) (♦ ölçülen, — modellenen)



Şekil 4. 37. *P. aeruginosa* bakterisinin alkali ortam ile sülfat aktivasyonu prosesiyle dezenfeksiyonu sonrasında Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (Sülfat radikalleri $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 mmol/L) kullanılarak elde edilmiştir. Alkali ortam için (a)0,25 mmol/L, (b)0,5 mmol/L,(c) 0,75 mmol/L, (d) 1,5 mmol/L NaOH kullanılmıştır.) (◆ ölçülen, — modellenen)



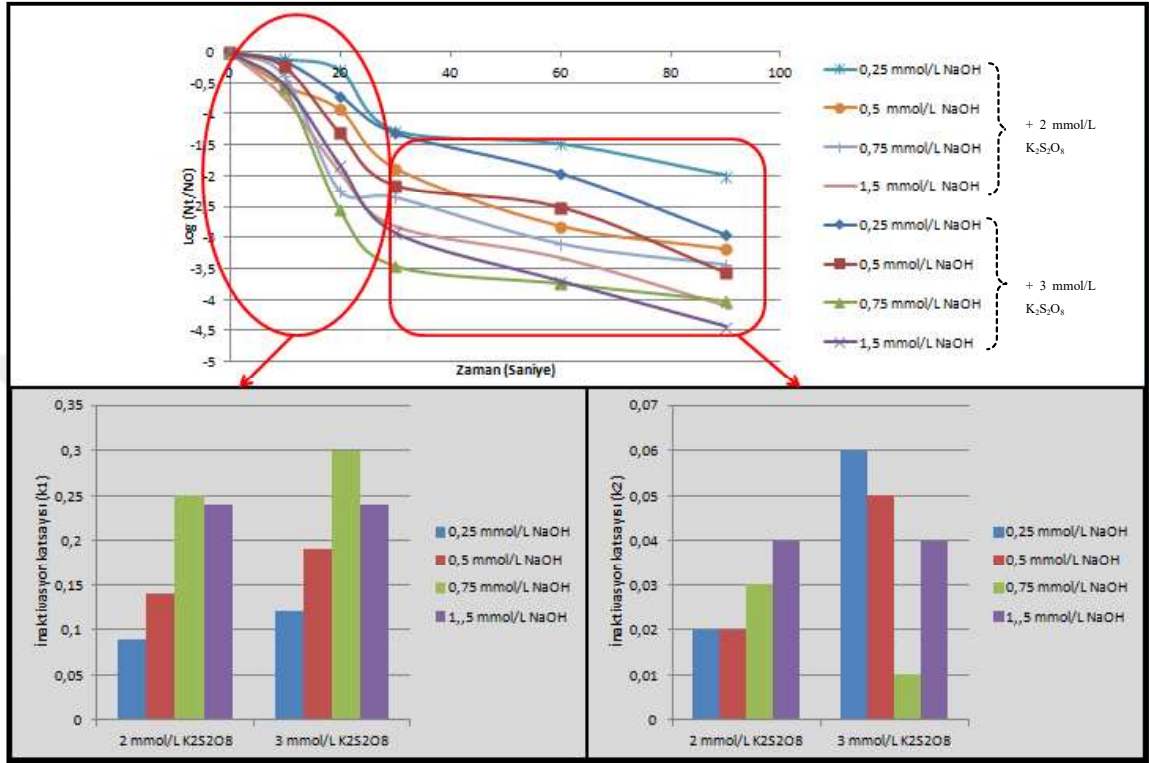
Şekil 4. 38. *P. aeruginosa* inaktivasyonunda alkali ortam ile aktifleştirilen iki farklı K₂S₂O₈ dozu ile yapılan deneylerde elde edilen k₁ katsayıları



Şekil 4. 39. *P. aeruginosa* inaktivasyonunda alkali ortam ile aktifleştirilen iki farklı K₂S₂O₈ dozu ile yapılan deneylerde elde edilen k₂ katsayıları

4 farklı NaOH konsantrasyonu ile oluşturulan alkali ortamda 2 ve 3 mmol/L K₂S₂O₈ sülfat tuzunun aktifleştirilmesi sağlanmış ve yapılan deneylerin k₁ ve k₂ değerleri karşılaştırılmıştır. k₁ inaktivasyon katsayıları değerlendirildiğinde kullanılan K₂S₂O₈'in daha yüksek olduğu 3 mmol/L konsantrasyonunda değerlerin daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum başlangıç sülfat tuzu konsantrasyonunun yüksek olduğu durumda inaktivasyon katsayısının da yüksek olduğunu göstermektedir. k₁ ve k₂ değerleri

logaritmik bakteri giderimi grafiği ile de birlikte değerlendirildiğinde ilk 30 saniyede elde edilen k_1 değerlerinin 30-90 saniyeler arasında elde edilen k_2 değerinden btyk olduğu gbrlmtmş ve Şekil 4.40.'ta gsterilmiştir.



Şekil 4. 40. Alkali ortam aktivasyonu prosesinin *P. aeruginosa* bakterisi üzerine logaritmik bakteri giderimi ve k_1 ve k_2 katsayılarının birlikte değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda elde edilen k_1 ve k_2 değerleri Çizelge 4.5. 'te özetlenmiştir.

Çizelge 4. 5. Deneylere ait Bifazik model k_1 ve k_2 katsayıları

SO_4^{2-} Kaynağı	Aktifleştirme Metodu	<i>E. coli</i>		<i>P. aeruginosa</i>	
-	UV-A	$k_1=0,66$ $k_2= 0,02$	$R^2=0,99$ RMS=0,17	$k_1=0,35$ $k_2=0,01$	$R^2=0,94$ RMS=0,26
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2 mmol/L)	UV-A	$k_1=1,09$ $k_2= 0,02$	$R^2=0,99$ RMS=0,19	$k_1=1,75$ $k_2=0,10$	$R^2=0,99$ RMS=0,09
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 mmol/L)	UV-A	$k_1=0,92$ $k_2= 0,07$	$R^2=0,99$ RMS=0,10	$k_1=0,86$ $k_2=0,07$	$R^2=0,99$ RMS=0,19
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2 mmol/L)	UV-A	$k_1=1,66$ $k_2=0,10$	$R^2=0,99$ RMS=0,22	$k_1=1,53$ $k_2=0,07$	$R^2=0,99$ RMS=0,03
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 mmol/L)	UV-A	$k_1=1,19$ $k_2=0,09$	$R^2=0,99$ RMS=0,32	$k_1=1,86$ $k_2=0,10$	$R^2=0,99$ RMS=0,04
Oxone (2 mmol/L)	UV-A	$k_1=1,18$ $k_2=0,10$	$R^2=0,99$ RMS=0,18	$k_1=1,39$ $k_2=0,06$	$R^2=0,99$ RMS=0,14
Oxone (3 mmol/L)	UV-A	$k_1=0,97$ $k_2=0,14$	$R^2=0,99$ RMS=0,14	$k_1=1,50$ $k_2=0,16$	$R^2=0,98$ RMS=0,31
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2 mmol/L)	0,25 mmol/L NaOH	$k_1=0,50$ $k_2=0,03$	$R^2=0,95$ RMS=0,35	$k_1=0,09$ $k_2=0,02$	$R^2=0,92$ RMS=0,36
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2 mmol/L)	0,5 mmol/L NaOH	$k_1=0,40$ $k_2=0,02$	$R^2=0,87$ RMS=0,93	$k_1=0,14$ $k_2=0,02$	$R^2=0,99$ RMS=0,19
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2 mmol/L)	0,75 mmol/L NaOH	$k_1=0,94$ $k_2=0,04$	$R^2=0,99$ RMS=0,14	$k_1=0,25$ $k_2=0,03$	$R^2=0,96$ RMS=0,47
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2 mmol/L)	1,5 mmol/L NaOH	$k_1=0,46$ $k_2=0,04$	$R^2=0,77$ RMS=1,30	$k_1=0,24$ $k_2=0,04$	$R^2=0,99$ RMS=0,22
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 mmol/L)	0,25 mmol/L NaOH	$k_1=0,65$ $k_2=0,02$	$R^2=0,99$ RMS=0,12	$k_1=0,12$ $k_2=0,06$	$R^2=0,99$ RMS=0,22
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 mmol/L)	0,5 mmol/L NaOH	$k_1=0,72$ $k_2=0,03$	$R^2=0,90$ RMS=1,12	$k_1=0,19$ $k_2=0,05$	$R^2=0,97$ RMS=0,40
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 mmol/L)	0,75 mmol/L NaOH	$k_1=0,59$ $k_2=0,04$	$R^2=0,79$ RMS=1,66	$k_1=0,30$ $k_2=0,01$	$R^2=0,98$ RMS=0,41
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 mmol/L)	1,5 mmol/L NaOH	$k_1=0,53$ $k_2=0,04$	$R^2=0,95$ RMS=0,69	$k_1=0,24$ $k_2=0,04$	$R^2=0,99$ RMS=0,30

5. SONUÇ

Bu çalışmada *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerinde, UV-A radyasyonu ve alkali ortam ile aktive edilmiş sülfat radikallerinin inaktivasyon etkileri incelenmiştir. $SO_4^{\bullet-}$ elde etmek amacıyla; PS için $K_2S_2O_8$ ve $Na_2S_2O_8$, PMS için ise Oxone kullanılmıştır. Aktivasyon metotlarının, PS ve PMS kaynaklarının bakteri inaktivasyonu üzerine etkileri incelenerek kıyaslanmıştır. En az iki tekrarlı olarak yapılan deneylerin inaktivasyon eğrileri kullanılarak Microsoft® Excel eklenti aracı GInaFiT (Geeraerd ve Van Impe Inactivation Fitting Tool) ile inaktivasyon katsayıları (k_1 ve k_2) elde edilmiş ve yöntemler kıyaslanmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen neticeler aşağıda sunulmuştur:

- UV-A radyasyonu ve alkali ortam aktivasyonunun *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerinde etkileri karşılaştırıldığında *P. aeruginosa* bakterisinin *E. coli* bakterisine göre daha dirençli olduğu görülmüştür.
- UV-A radyasyonunun tek başına bakteri inaktivasyonu *E. coli* için 2,88 log *P. aeruginosa* için 1,8 log olarak belirlenmiştir. UV-A radyasyonu ile yapılan çalışmada kullanılan üç farklı sülfat tuzunun bakteri inaktivasyonuna etkisi, tek başına oluşturduğu etkiden daha yüksektir. Bu durum sülfat radikallerinin UV-A prosesinde bakteri inaktivasyonunu arttırdığını kanıtlamaktadır.
- UV-A radyasyonu prosesinde, üç farklı sülfat tuzu arasında en yüksek bakteri inaktivasyonu UV-A + Oxone prosesinde görülmüştür. UV-A ile aktivasyon prosesinde PMS'nin $SO_4^{\bullet-}$ ve OH^{\bullet} oluştururken PS'nin 2 adet $SO_4^{\bullet-}$ oluşturması, PMS'nin daha verimli olmasını açıklamaktadır.
- Alkali ortam ile aktivasyonu 0,25, 0,5, 0,75 ve 1,5 mmol/L NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiş olup NaOH dozunun artması durumunda inaktivasyon veriminin de arttığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda alkali aktivasyonu için, daha yüksek bazik ortam ile inaktivasyon verimliliğinin artırılabilirliği gözlenmiştir

- Alkali ortam ile aktivasyon çalışmalarında 2 ve 3 mmol/L $K_2S_2O_8$ kullanılmış olup daha yüksek başlangıç sülfat tuzu konsantrasyonunun (3 mmol/L) daha çok bakteri inaktivasyonu sağladığı görülmüştür. 3 mmol/L konsantrasyonu *E. coli* inaktivasyonu çalışmalarında %12 *P. aeruginosa* inaktivasyonu çalışmalarında %21 daha fazla inaktivasyon sağlamıştır.
- Alkali aktivasyonu, uzun süreli aktivasyon süresine sahip olan UV-A aktivasyonu ile karşılaştırıldığında zaman açısından daha avantajlı olabilmektedir.
- GInaFiT ile tüm proseslerde elde edilen inaktivasyon katsayıları (k_1 ve k_2) ele alındığında, k_1 değerlerinin k_2 değerlerinden yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki proste de ilk faz boyunca (UV-A+Sülfat tuzu prosesi için yaklaşık 10 dakikada, PS+NaOH prosesi için yaklaşık ilk 30 saniye) inaktivasyon veriminin hızlı gerçekleştiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A. 2010.** Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*, 261:3–18.
- Albert, I., Mafart, P. 2005.** A modified Weibull model for bacterial inactivation. *Int. J. Food Microbiol.*, 100: 197-211.
- Alkan, U., Teksoy, A., Ateşli, A. 2007.** Hüyük Madde İçeren Yüzeysel Suların UV/H₂O₂ ile Dezenfeksiyonu. *Ekoloji*, 16, (64): 21-28.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D. 2004.** Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. *Appl. Catal. B Environ.*, 54: 155–163.
- Anonim, 2005.** Sağlık Bakanlığı, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 17.02.2005. 25730 sayılı Resmi Gazete.
- Anonim, 2015.** Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Dezenfeksiyon Teknik Tebliği, 26.08.2015. 29457 sayılı Resmi Gazete.
- Anonim, 2019.** 2018 Yılı Faaliyet Raporu. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı.
- Anonim, 2020.** <https://www.lenntech.com/who-eu-water-standards.htm> (Erişim tarihi: 07.01.2020).
- Anonymous, 1999.** Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual, EPA Cincinnati, 815-R-99-014.
- Antoniou, M.G., de la Cruz, A., Dionysiou, D.D. 2010.** Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96: 290–298.
- Antoniou, M.G., De La Cruz, A.A., Dionysiou, D.D. 2010.** Intermediates and reaction pathways from the degradation of microcystin-LR with sulfate radicals. *Environ. Sci. Technol.*, 44 (19): 7238–7244.
- Ao, X., Liu, W. 2017.** Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide. *Chem. Eng. J.* 313: 629–637.
- Ashbold, N.J. 2004.** Microbial contamination of drinking water and disease outcomes in developing regions. *Toxicology*, 198: 229–238.
- Ashbolt, N.J., Grabow, W.O.K., Snozzi, M. 2001.** Indicators of microbial water quality. In: Fewtrell, L., Bartram, J. (Eds.), *Water Quality: Guidelines, Standards and Health. Risk assessment and management for water-related infectious disease.* IWA Publishing, London. 289–315.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K. 2014.** A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2: 557–572.
- Batterman, S., Zhang, L., Wang, S. 2000.** Quenching of Chlorination Disinfection By-Product Formation In Drinking Water By Hydrogen Peroxide. *Pergamon*, 34(5): 1652-1658.
- Bianco, A., Polo-López, M.I., Fernández-Ibáñez, P., Brigante, M., Mailhot, G. 2017.** Disinfection of water inoculated with enterococcus faecalis using solar/Fe(III)EDDS-H₂O₂ or S₂O₈²⁻ process. *Water Res.*, 118: 249–260.
- Bigelow, W.D., Esty, J.R. 1920.** The thermal death point in relation to typical thermophilic organisms. *J. Infect. Dis.* 27: 602.

- Bonomo, L. 2008.** Trattamenti Delle Acque Reflue; McGraw-Hill: New York, NY, USA, ISBN 978-88-386-6518-9.
- Buxton, G.V., Bydder, M., Salmon, G.A. 1999.** The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part II. The equilibrium $\text{SO}_4^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^{\text{Nsb}} + \text{SO}_4^{2-}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1: 269-273.
- Cerf, O. 1977.** A review: tailing of survival curves of bacterial spores. *J. Appl. Bacteriol.*, 42: 1-19.
- Chamberlain, J., Moss, S.H. 1987.** Lipid peroxidation and other membrane damage produced in *Escherichia coli* K1060 by near-UV radiation and deuterium oxide. *Photochem Photobiol* 45:625–630.
- Chu, W., Li, D., Gao, N., Templeton, M.R., Tan, C., Gao, Y. 2015.** The control of emerging haloacetamide DBP precursors with UV/persulfate treatment. *Water Research*. 340-348.
- Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Benigna, I., Sorlini, S., Torretta V. 2017.** Overview of the Main Disinfection Processes for Wastewater and Drinking Water Treatment Plants. *Sustainability*. 10,86.
- Coroller, L., Leguerinel, 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. *Appl. Environ. Microbiol.* 72: 6493-6502.
- Criquet, J., Nebout, P., Vel Leitner, N.K. 2010.** Enhancement of carboxylic acid degradation with sulfate radical generated by persulfate activation, *Water Science and Technology*, 61: 1221-1226.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G. 2012.** *Water Treatment: Principle and Design*, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ.
- Cui, C., Jin, L., Jiang, L., Han, Q., Lin, K., Lu, S., Zhang, D., Cao, G. 2016.** Removal of trace level amounts of twelve sulfonamides from drinking water by UV-activated PMS. *Sci. Total Environ.* 572: 244–251.
- Devi, P., Saroha, A.K. 2014a.** Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. *Bioresour. Technol.* 162: 308–315.
- Devi, P., Saroha, A.K. 2014b.** Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent. *Bioresour. Technol.* 169: 525–531.
- Devi, P., Umashankar, D., Ajay K. D. 2016.** In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. 571: 643-657.
- Ducouso, M., Weiss-Hortala, E., Nzihou, A., Castaldi, M.J. 2015.** Reactivity enhancement of gasification biochars for catalytic applications. *Fuel* 159: 491–499.
- Eisenstark, A., 1998.** Bacterial gene products in response to nearultraviolet radiation. *Mutat Res Fund Mol M*, 422:85–95.
- Feng, Y., Song, Q., Lu, W., Liu, G. 2017.** Degradation of ketoprofen by sulfate radical-based advanced oxidation processes: Kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices. *Chemosphere* 189: 643–651.
- Ferreira, L.C., Lucas, M.S., Fernandes, J.R., Tavares, P.B. 2016.** Photocatalytic oxidation of reactive Black 5 with UV-A LEDs. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (1): 109-114.
- Firidin, E., 2015.** Su Sorununun, Su Hakkı ve Su Etiği Çerçevesinde Değerlendirilmesi. *Aksaray Üniversitesi İİBF Dergisi*, Temmuz, 7-15.
- 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.
- Gallagher, M.D., Nuckols, J.R., Stallones, L., Savitz, D.A. 1998.** Exposure to Trihalomethanes and Adverse Pregnancy Outcomes. *Epidemiology* 9(5): 484-489.
- Gao, Y.Q., Gao, N.Y., Deng, Y., Yang, Y.Q., Ma, Y. 2012.** Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chem. Eng. J.* 195-196
- 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. *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 52: 849–855.
- Geeraerd, A.H., Herremans, C.H., Van Impe, J.F. 2000.** Structural model requirements to describe microbial inactivation during a mild heat treatment. *Int. J. Food Microbiol.* 59: 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. *Int. J. Food Microbiol.* 102: 95-105.
- Geeraerd, A.H., Valdramidis, V.P., Van Impe, J.F. 2006.** Erratum to “GInaFiT, a freeware tool to assess non-log-linear microbial survivor curves”. *Int. J. Food Microbiol.* 110, 297.
- Ghanbari, F., Moradi, M. 2017.** Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. *Chem. Eng. J.* 310: 41–62.
- Ghanbari, F., Moradi, M., Gohari, F. 2016.** Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals. *J. Water Process Eng.* 9: 22–28.
- Ghauch, A., Baalbaki, A., Amasha, M., El Asmar, R., Tantawi, O. 2017.** Contribution of persulfate in UV-254nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water. *Chem. Eng. J.* 317: 1012–1025.
- Girotti, A.W. 1998.** Lipid hydroperoxide generation, turnover, and effector action in biological systems. *J Lipid Res*, 39:1529–1542.
- 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.
- Grčić, I., Papić, S., Koprivanac, N., Kovačić, I. 2012.** Kinetic modeling and synergy quantification in sono and photooxidative treatment of simulated dyehouse effluent. *Water Res.* 46 (17): 5683-5695.
- 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, 1828.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. 1994** Su Kirliliği. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü ve Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü, Ankara, 90-91.
- Hijnen, W.A.M., Beerendonk, E.F., Medema, G.J. 2006.** Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. *Water Res.* 40: 3–22.
- Hileman, B. 1992.** Cancer Risk Found From Water Chlorination, *Chemical and Engineering News*, 70:7-8.
- Hom, L.W. 1972.** Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 98 (1), 183-193.

- Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S., Kiatagawa, H., Arakawa, R. 2005.** Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environ. Sci. Technol.* 39 (7): 2383–2388.
- Hou, S., Ling, L., Shang, C., Guan, Y., Fang, J. 2017.** Degradation kinetics and pathways of haloacetonitriles by the UV/persulfate process. *Chem. Eng. J.* 320: 478–484.
- 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.
- Hunter, P.R., Waite, M., Ronchi, E. 2002.** Drinking Water and Infectious Disease: Establishing the Links. IWA Publishing, London.
- Ismail, L., Ferronato, C., Fine, L., Jaber, F., Chovelon, J. 2017.** Elimination of sulfaclozine from water with SO_4^- radicals: Evaluation of different persulfate activation methods. *Appl. Catal. B Environ.* 201, 573–581.
- Johnson, R. L., Tratnyek, P. G., Johnson, R. O. 2008.** Persulfate persistence under thermal activation conditions. *Environ. Sci. Technol.* 42: 9350–9356.
- Karthikeyan, S., Boopathy, R., Sekaran, G., 2015.** In situ generation of hydroxyl radical by cobalt oxide supported porous carbon enhance removal of refractory organics in tannery dyeing wastewater. *J. Colloid Interface Sci.* 448: 163–174.
- Kindhauser, M.K. 2003.** Global defence against the infectious disease threat. Communicable Diseases. World Health Organization, 2002, Geneva.
- Lau, T. K., Chu, W., Graham, N. J. D. 2007.** The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by $\text{UV/S}_2\text{O}_8^{2-}$: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *Environ. Sci. Technol.* 41 (2): 613–619.
- Leclerc, H., Mossel, D.A.A., Edberg, S.C., Struijk, C.B. 2001.** Advances in the bacteriology of the coliform group: their suitability as markers of microbial water safety. *Annu. Rev. Microbiol.* 55: 201–234.
- Lee, O.M., Kim, H.Y., Park, W., Kim, T.H., Yu, S. 2015.** A comparative study of disinfection efficiency and regrowth control of microorganism in secondary wastewater effluent using UV, ozone, and ionizing irradiation process. *Journal of Hazardous Material.* 295: 201–208.
- Li, C., Wu, J., Peng, W., Fang, Z., Liu, J. 2019.** Peroxymonosulfate activation for efficient sulfamethoxazole degradation by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-FeOOH}$ nanocomposites: Coexistence of radical and non-radical reactions. *Chem. Eng. J.* 356: 904–914.
- Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C., Sperry, K. L. 2004.** Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. *Chemosphere* 55 (9): 1225–1233.
- Liang, C., Bruell, C.J. 2008.** Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: Experimental investigation of reaction orders. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47: 2912–2918.
- Liang, C., Guo, Y. 2010.** Mass transfer and chemical oxidation of naphthalene particles with zerovalent iron activated persulfate. *Environ. Sci. Technol.* 44 (21): 8203–8208.
- Liang, C., Su, H.W. 2009.** Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 5558–5562.
- Liltved, H., Landfald, B. 2000.** Effects of high intensity light on ultraviolet-irradiated and non-irradiated fish pathogenic bacteria. *Water Res.* 34: 481–486.

- Lin, Y-T., Liang, C., Chen, J-H. 2011.** Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol, *Chemosphere*, 82: 1168-1172.
- Liu, H., Bruton, T.A., Li, W., Buren, J.V., Prasse, C., Doyle, F.M., Sedlak, D.L. 2016.** Oxidation of benzene by persulfate in the presence of Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides: stoichiometric efficiency and transformation products. *Environ. Sci. Technol.* 50: 890–898.
- Lu, H., Sui, M., Yuan, B., Wang, J., Lu, Y. 2019.** Efficient degradation of nitrobenzene by Cu-Co-Fe-LDH catalyzed peroxymonosulfate to produce hydroxyl radicals. *Chem. Eng. J.* 357: 140–149.
- Machulek, A., Oliveira, S., Osugi, M., Ferreira, V., Quina, F., Dantas, R., Oliveira, S., Casagrande, G., Anaissi, F., Silva, V., et al. 2013.** Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants; IntechOpen: London, UK.
- Madhavan, J., Maruthamuthu, P., Murugesan, S., Ashokkumar, M. 2009.** Kinetics of degradation of Acid Red 88 in the presence of Co^{2+} ion/peroxomonosulphate reagent, *Applied Catalysis A: General*, 368: 35-39.
- Mafart, P., Couvert, O., Gaillard, S., Legurinel, I. 2002.** On calculating sterility in thermal preservation methods: application of the Weibull frequency distribution model. *Int. J. Food Microbiol.* 72: 107-113.
- Mahdi-Ahmed, M., Chiron, S. 2014.** Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater. *Journal of Hazardous Materials.* 265: 41–46.
- Mendez-Diaz, J., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Canonica, S., von Gunten, U. 2010.** Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals, *Chemical Engineering Journal*, 163: 300-306.
- Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U. 2018.** Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. *Water Res.* 139: 118–131.
- Moan, J., Peak, M.J. 1989.** Effects of UV radiation on cells. *J Photochem Photobiol, B* 4:21–34.
- Moreno-Andres, J., Farinango, G., Romero-Martínez, L., Acevedo-Merino A., Nebot E. 2019.** Application of persulfate salts for enhancing UV disinfection in marine waters. *Water Research.* 163.
- Naim, S., Ghauch, A. 2016.** Ranitidine abatement in chemically activated persulfate systems: assessment of industrial iron waste for sustainable applications, *Chem. Eng. J.* 288: 276–288.
- Nataro, J.P., Kaper, J.B., 1998.** Diarrheagenic *Escherichia coli*. *Clin. Microbiol. Rev.* 11, 142-201.
- Neta, P., Huie, R.E., and Ross, A.B. 1988.** Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous-solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17: 1027-1284.
- Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R. W. 1977.** Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1): 163–164.
- Oguma, K., Katayama, H., Mitani, H., Morita, S., Hirata, T., Ohgaki, S. 2001.** Determination of pyrimidine dimers in *Escherichia coli* and *Cryptosporidium parvum* during UV light inactivation, photoreactivation, and dark repair. *Appl. Environ. Microbiol.* 67: 4630–4637.

- Oh, W.-D., Dong, Z., Lim, T.-T. 2016.** Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects, *Appl. Catal. B Environ.* 194: 169–201.
- Pan, X., Yan, L., Qu, R., Wang, Z. 2018.** Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light. *Chemosphere* 196: 95–104.
- Pattison, D.I., Davies, M.J. 2006.** Actions of ultraviolet light on cellular structures. *EXS* 96:131-157.
- Petri, B.G., Watts, R.J., Tsitonaki, A., Crimi, M., Thomson, R.T., Teel, A.L. 2011.** Fundamentals of ISCO using persulfate. In: Siegrist, R.L., Crimi, M., Simpkin, T.J. (Eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation* vol. 3. Springer New York, New York, NY, 285–317.
- Pfeifer, G.P. 1997.** Formation and processing of UV photoproducts: effects of DNA sequence and chromatin environment. *Photochem Photobiol* 65:270–283.
- Pikaev, A.K., Zolotarevskii, V.I. 1967.** Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science 16 181–182.
- Pontius, F.W. 1998.** New Horizons in Federal Regulation . *J.AWWA*, 80:38-50.
- Poole, K.J. 2004.** Efflux-mediated multiresistance in Gram-Negative bacteria. *Clinical Microbiology and Infection*. 10 (1):12-26.
- Qi, C., Liu, X., Ma, J., Lin, C., Li, X. Zhang, H. 2016.** Activation of PMS by base: Implications for the degradation of organic pollutants, *Chemosphere* 151: 280-288.
- Qi, H., Q., Huang, Y.-C., Hung. 2018.** Efficacy Of Activated Persulfate In Inactivating Escherichia Coli O157:H7 And Listeria Monocytogenes. *International Journal of Food Microbiology*, 284: 40-47.
- Rastogi, A., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D.D. 2009.** Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Appl. Catal. B Environ.* 85, 171–179.
- Rey, A., Hungria, A.B., Duran-Valle, C.J., Faraldos, M., Bahamonde, A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2016.** On the optimization of activated carbon-supported iron catalysts in catalytic wet peroxide oxidation process. *Appl. Catal. B Environ.* 181: 249–259.
- Rickman, K.A., Mezyk, S.P. 2010.** Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of β -lactam antibiotics in water, *Chemosphere*, 81: 359-365.
- Rincón, A.-G., Pulgarin, C. 2004.** Bactericidal action of illuminated TiO₂ 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: 99–112.
- Rodriguez, S., Vasquez, L., Costa, D., Romero, A., Santos, A. 2014.** Oxidation of orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere* 101: 86–92.
- Rodríguez-Chueca, J., Amor, C., Fernandes, J.R., Tavares, P.B., Lucas, M.S., Peres, J.A. 2016.** Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation-flocculation. *Chemosphere* 145: 351-359.
- Rodríguez-Chueca, J., Ferreira, L.C., Fernandes, J.R., Tavares, P.B., Lucas, M.S., Peres, J.A. 2015.** Photocatalytic discolouration of Reactive Black 5 by UV-A LEDs and solar radiation. *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (4): 2948-2956.
- 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 HSO_5^- /UV-A LED and $\text{HSO}_5^-/\text{M}^{n+}$ /UV-A LED oxidation processes. *Water Research* 123:113-123.

Rodríguez-Chueca, J., Amor, C., Silva, T., Dionysiou, D.D., Li puma, G., Lucas, M.S., Peres, J.A. 2017c, Treatment of winery wastewater by sulphate radicals: HSO_5^- /transition metal/UV-A LEDs. *Chem. Eng. J.* 310, 473–483.

Rodríguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R. 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* 323, 361–380.

Rook, J.J. 1974. Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters, *J. Water Treat. Exam.*, 23: 234-243.

Santos, A. L., Oliveira V., Baptista, I., Henriques, I., Gomes, N. C. M., Almeida A., Correia, A., Cunha, A. 2013. Wavelength dependence of biological damage induced by UV radiation on bacteria. 195:63-74.

Sharma, S., Ruparelia, J.P., Patel, M. L. 2011. A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment. Institute Of Technology, Nirma University, Ahmedabad 382-481.

Sünter, A.T. 2009. İçme ve Kullanma Sularının Arıtılması ve Dezenfeksiyonu. 6. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, 2009, Antalya.

Şengül, B. 2009. İçme Suyu Dezenfeksiyonunda Yan Ürün Oluşturmayan Metotların Verimliliği. *Y.Lisans Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bursa.

Şengül, F., Küçükgül, E.Y. 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, DEÜ Basım Ünitesi, İzmir, 177.

Taghipour, F. 2004. Ultraviolet and ionizing radiation for microorganism inactivation. *Water Res.* 38: 3940–3948.

Teel, A.L., Finn, D.D., Schmidt, J.T., Cutler, L.M., Watts, R.J. 2007. Rates of trace mineral-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *J. Environ. Eng.* 133: 853–858.

Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mossbaek, H., Siegrist, R.L., Bjerg, P.L. 2010. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40: 55–91.

Uyduranoglu Öktem, A., Aksoy, A. 2014. Türkiye'nin Su Riskleri Raporu. WWF Türkiye.

Waclawek, 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. *Chemical Engineering Journal*, 330: 44-62.

Wang, J., Wang, S. 2018, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chem. Eng. J.* 334: 1502–1517.

Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P. 2016. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 4: 762–787.

Wang, W., Ye, B., Yang, L., Yanguha, L. And Yanguha, W. 2006. Risk Assessment on Disinfection By-Products of Drinking Water of Different Water Sources and Disinfection Processes. 527:7.

- Wang, C., Liang, C. 2014.** Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. *Chem. Eng. J.* 254: 472–478.
- 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: 2–9.
- Wei, G., Liang, X., He, Z., Liao, Y., Xie, Z., Liu, P., Ji, S., He, H., Li, D., Zhang, J. 2015.** Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398: 86-94.
- 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. *Chemical Engineering Journal*, 328: 619–628.
- WHO, 2003.** Quantifying selected major risks to health. The World Health Report 2002. World Health Organization, Geneva.
- Wordofa, D.N. 2004.** Application of Iron Activated Persulfate for Disinfection in Water Treatment. *Master Thesis.* University of California, Chemical and Environmental Engineering, Riverside.
- 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* 4: 154–160.
- Xia, D., Li, Y., Huang, G., Yin, R., An, T., Li, G., Zhao, H., Lu, A., Wong, P.K. 2017.** Activation of persulfates by natural magnetic pyrrhotite for water disinfection: Efficiency, mechanisms, and stability. *Water Research*, 112: 236–247.
- Xiao, R., Liu, K., Baia, L., Minakata, D., Seod, Y., Göktaş, R. K., Dionysiou, D. D., C.-J.Tang, Wei, Z., Spinneyh, R. 2019.** Inactivation of pathogenic microorganisms by sulfate radical: Present and future. *ScienceDirect, Chemical Engineering Journal*, 222-232.
- Xie, Y., Li, P., Zeng, Y., Li, X., Xiao, Y., Wang, Y., Zhang, Y. 2018.** Thermally treated fungal manganese oxides for bisphenol A degradation using sulfate radicals. *Chemical Engineering Journal*, 335: 728–736.
- Xu, X.-R., Li, S., Hao, Q., Liu, J.-L., Yu, Y.-Y., Li, H.-B. 2012.** Activation of Persulfate and Its Environmental Application. *International Journal of Environment and Bioenergy*, 1(1): 60-81.
- Xu, Y., Lin, Z., Wang, Y., Zhang, H. 2017.** The UV/peroxymonosulfate process for the mineralization of artificial sweetener sucralose. *Chemical Engineering Journal*, 317: 561–569.
- Yalçın, H., Gürü, M. 2002.** Su Teknolojisi. Palme Yayıncılık, Ankara, 262.
- Yang, S., Yang, X., Shao, X., Niu, R., Wang, L. 2011.** Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 659–666.
- Yang, Y., Lu, X., Jiang, J., Ma, J., Liu, G., Cao, Y., Liu, W., Li, J., Pang, S., Kong, X., ve ark. 2017.** Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate. *Water Research*, 118: 196–207.
- Yang, Y., Pignatello, J.J., Ma, J., Mitch, W.A. 2014.** Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *Environmental Science & Technology*, 48: 2344–2351.

- Yang, S.Y., P. Wang, X., Yang, L.A., Shan, W.Y., Zhang, X.T., Niu Shao, R. 2010.** Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat UV and anions with common oxidants: PS, PMS and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 552-558.
- Yazıcı, Ç.B., Şekeroğlu, İ., Duygan, R.E., İmren, C., Ölmez Hancı, T. 2012.** Sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenol giderimi. *İTÜ Dergisi, Su Kirlenmesi Kontrolü*, 22 (1): 37-47.
- Yuan, S., Liao, P., Alshwabkeh, A.N. 2014.** Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 48 (1): 656–663.
- 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: 466–474.
- Zhang, B.T., Zhang, Y., Teng, Y., Fan, M. 2015.** Sulfate radical and its application in decontamination technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45: 1756–1800.
- Zhang, H., Fu, H., Zhang, D. 2009.** Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials*, 172: 654–660.
- Zhao, Q., Mao, Q., Zhou, Y., Wei, J., Liu, X., Yang, J., Luo, L., Zhang, J., Chen, H., Chen, H., ve ark. 2017.** Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Chemosphere*, 189: 224–238.
- Zhao, D., Liao, X., Yan, X., Huling, S.G., Chai, T., Tao, H. 2013.** Effect and mechanism of PS activated by different methods for PAHs removal in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 254–255 pp. 228-235.

EKLER

EK 1 UV-A Aktivasyonu Prosesinde Elde Edilen Sonuçlar

EK 2 Alkali Ortam Aktivasyonu Prosesinde Elde Edilen Sonuçlar



EK 1. UV-A Aktivasyonu Prosesinde Elde Edilen Sonuçlar

<i>E. coli</i> (bakteri sayısı)*							
Temas Süresi (dk)	Sadece UV-A	$K_2S_2O_8$		$Na_2S_2O_8$		Oxone	
		2 mmol/L	3mmol/L	2 mmol/L	3 mmol/L	2 mmol/L	3 mmol/L
0	$2*10^8$	$3*10^9$	$2*10^7$	$1*10^8$	$2*10^8$	$3*10^7$	$1*10^8$
1	$1,2*10^7$	$1*10^9$	$1*10^7$	$3*10^7$	$1*10^7$	$1*10^7$	$1*10^7$
3	$1*10^7$	$2*10^8$	$7*10^5$	$1*10^6$	$1*10^6$	$8*10^5$	$5,5*10^6$
6	$2*10^6$	$2,5*10^7$	$6,8*10^5$	$3,5*10^5$	$1*10^5$	$1*10^5$	$1*10^5$
10	$4,2*10^5$	$5,5*10^6$	$4,3*10^5$	$5,7*10^4$	$3*10^4$	$6,2*10^3$	$1*10^4$
30	$2,6*10^5$	$1*10^6$	$8,3*10^4$	$4,6*10^4$	$9*10^3$	$3,2*10^3$	$1*10^2$

*Yapılan deneylere ait bir deneme sonucu verilmiştir.

<i>P. aeruginosa</i> (bakteri sayısı)*							
Temas Süresi (dk)	Sadece UV-A	$K_2S_2O_8$		$Na_2S_2O_8$		Oxone	
		2 mmol/L	3mmol/L	2 mmol/L	3 mmol/L	2 mmol/L	3 mmol/L
0	$1*10^8$	$3*10^8$	$4,5*10^8$	$3*10^8$	$2*10^9$	$1*10^8$	$5*10^8$
1	$2*10^7$	$1,9*10^7$	$2*10^7$	$8,7*10^7$	$2*10^8$	$6*10^7$	$1*10^7$
3	$1*10^7$	$1,2*10^7$	$5*10^6$	$7,9*10^6$	$1*10^7$	$1*10^6$	$1*10^6$
6	$9,5*10^6$	$8*10^6$	$1*10^6$	$3,6*10^6$	$2,5*10^6$	$1,3*10^5$	$2,3*10^5$
10	$2,3*10^6$	$6*10^6$	$6*10^5$	$2,8*10^6$	$1,2*10^6$	$9*10^4$	$1*10^5$
30	$1*10^6$	$6,9*10^5$	$2,6*10^5$	$1,3*10^6$	$1,9*10^5$	$7*10^4$	$1*10^4$

*Yapılan deneylere ait bir deneme sonucu verilmiştir.

EK 2. Alkali Ortam Aktivasyonu Prosesinde Elde Edilen Sonuçlar

<i>E. coli</i> (bakteri sayısı)*								
Temas Süresi (sn)	K ₂ S ₂ O ₈ (2 mmol/L)				K ₂ S ₂ O ₈ (3 mmol/L)			
	NaOH (mmol/L)							
	0,25	0,5	0,75	1,5	0,25	0,5	0,75	1,5
0	1,2*10 ⁹	6*10 ⁸	7,5*10 ⁹	1,4*10 ⁹	1*10 ⁹	3*10 ⁹	1,8*10 ⁹	5,6*10 ⁹
10	2,7*10 ⁷	2*10 ⁸	1,5*10 ⁶	1*10 ⁶	1,5*10 ⁶	1*10 ⁶	3,4*10 ⁵	5,5*10 ⁶
20	2,9*10 ⁶	1,2*10 ⁸	1,4*10 ⁶	5,5*10 ⁴	-	-	-	4,5*10 ⁵
30	6*10 ⁵	1,6*10 ⁴	3,6*10 ⁵	4,9*10 ³	2*10 ⁵	5*10 ⁴	9,6*10 ³	-
60	5,4*10 ⁵	1,1*10 ⁴	2,8*10 ⁵	2,6*10 ³	-	-	-	6*10 ³
90	2,5*10 ⁵	6,8*10 ³	2*10 ⁴	1,3*10 ³	2*10 ⁴	3,2*10 ³	1,8*10 ³	3*10 ³

*Yapılan deneylere ait bir deneme sonucu verilmiştir.

<i>P. aeruginosa</i> (bakteri sayısı)*								
Temas Süresi (sn)	K ₂ S ₂ O ₈ (2 mmol/L)				K ₂ S ₂ O ₈ (3 mmol/L)			
	NaOH (mmol/L)							
	0,25	0,5	0,75	1,5	0,25	0,5	0,75	1,5
0	3*10 ⁸	3,4*10 ⁸	6*10 ⁸	3*10 ⁸	2*10 ⁶	3*10 ⁷	3*10 ⁸	1,2*10 ⁸
10	2*10 ⁸	2,8*10 ⁸	1*10 ⁸	2*10 ⁸	1*10 ⁶	1*10 ⁷	7*10 ⁷	5,7*10 ⁷
20	1,5*10 ⁸	9,6*10 ⁷	1*10 ⁶	1*10 ⁶	1*10 ⁶	1,9*10 ⁶	2,2*10 ⁶	3,2*10 ⁶
30	1,3*10 ⁷	6,2*10 ⁶	1*10 ⁶	7*10 ⁵	5*10 ⁵	3*10 ⁵	2,3*10 ⁵	5,3*10 ⁵
60	8*10 ⁶	5,5*10 ⁵	1,9*10 ⁵	3,6*10 ⁵	7*10 ⁴	1,7*10 ⁵	9,8*10 ⁴	2*10 ⁴
90	3,7*10 ⁶	1,3*10 ⁵	1,2*10 ⁵	1,9*10 ⁴	5*10 ³	3*10 ⁴	4,7*10 ⁴	5*10 ³

*Yapılan deneylere ait bir deneme sonucu verilmiştir.