



**BAKTERİ İNAKTİVASYONUNDA FARKLI  
AKTİVASYON METOTLARI İLE ELDE EDİLEN  
SÜLFAT RADİKALLERİNİN VERİMLİLİĞİ**

**Gamze ŞENER**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKTERİ İNAKTİVASYONUNDA FARKLI AKTİVASYON METOTLARI İLE  
ELDE EDİLEN SÜLFAT RADİKALLERİNİN VERİMLİLİĞİ**

**Gamze ŞENER**

0000-0003-4516-9742

Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2021

**TEZ ONAYI**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BAKTERİ İNAKTİVASYONUNDA FARKLI AKTİVASYON METOTLARI İLE ELDE EDİLEN SÜLFAT RADİKALLERİNİN VERİMLİLİĞİ

**Gamze ŞENER**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN

Bu çalışmada, UV-C radyasyonu ve  $Fe^{+2}$  ile aktive edilmiş sülfat radikallerinin ( $SO_4^{\bullet-}$ ) *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerindeki inaktivasyon etkisi araştırılmıştır. UV-C/Sülfat tuzu deneylerinde, sülfat radikali kaynağı olarak  $K_2S_2O_8$ ,  $Na_2S_2O_8$  ve Oxone tuzları kullanılmıştır. UV-C radyasyonu ve  $Fe^{+2}$  aktivasyonu deneylerinde, optimum PS/Fe oranını elde etmek için 3 mmol/L  $K_2S_2O_8$  tuzu ile birlikte 0,15, 1 ve 3 mmol/L  $Fe^{+2}$  kullanılmıştır. UV-C radyasyonu deneylerine sülfat tuzu eklenmesi bakteri giderimini arttırmıştır. UV-C+sülfat tuzları ile yapılan çalışmalarda, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin en yüksek inaktivasyonu Oxone kullanıldığında elde edilmiştir. Oxone miktarının artması ile dezenfeksiyon verimi artarken, pH değerinin literatür sınır değerlerinin üzerinde kaldığı düşük konsantrasyonlarda ve kısa sürelerde dahi (*E.coli* için 0,5 mmol/L, 8 saniye, *P.aeruginosa* için 0,5 mmol/L, 10 saniye), UV-C+Oxone, diğer sülfat tuzlarına göre 1-2 log daha fazla giderim sağlamıştır. Optimum PS/Fe oranını belirlemek için yapılan çalışmalarda, 1/0,33 oranının bakteri inaktivasyonunda en etkili oran olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca PS/Fe proseslerine UV-C radyasyonu eklenmesi ile bakteri inaktivasyonunda yaklaşık 1,5 log daha fazla giderim elde edilmiştir. Deneysel çalışmalardaki inaktivasyon katsayıları ( $k_1$  ve  $k_2$ ), Microsoft Excel eklentisi olan GInaFiT (Geeraerd and Van Impe Inactivation Model Fitting Tool) modelleme aracı ile hesaplanmış ve dezenfeksiyon yöntemlerine Bifazik modelin uygun olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, *P. aeruginosa*'nın,  $SO_4^{\bullet-}$  proseslerine karşı daha dirençli olduğu tespit edilmiştir. Oxone ve  $Fe^{+2}$  için düşük dozlarda dahi etkili bakteri inaktivasyonu sağlandığı görülmüştür. *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyonunda, UV-C radyasyonu ve  $Fe^{+2}$  ile aktive edilmiş  $SO_4^{\bullet-}$  nin etkili bir dezenfeksiyon yöntemi olduğu ve dezenfeksiyon süresini önemli ölçüde kısalttığı sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Sülfat radikalleri, UV-C radyasyonu, metal aktivasyonu, *E. coli*, *P. aeruginosa*, inaktivasyon

2021, x + 118 sayfa.

## ABSTRACT

MSc Thesis

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

**Gamze ŞENER**

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

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

In this study, the inactivation effect of sulfate radicals ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) activated by UV-C radiation and  $\text{Fe}^{+2}$  on *E. coli* and *P. aeruginosa* was investigated.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  and Oxone salts were used as sulfate radical sources. 0.15, 1 and 3 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  concentrations were used with 3 mmol/L  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  salt to obtain the optimum PS/Fe ratio in the UV-C radiation and  $\text{Fe}^{+2}$  activation experiments. Addition of sulfate salt to UV-C radiation increased bacteria removal. The highest inactivation of *E. coli* and *P. aeruginosa* was obtained by UV-C+Oxone among three different sulfate salts. While disinfection efficiency increases with the increase in the amount of oxone, UV-C+Oxone provided 1-2 log more removal than other sulfate salts even at low concentrations and in short times (0.5 mmol/L and 8 seconds for *E.coli*, 0.5 mmol/L and 10 seconds for *P.aeruginosa*) when the pH value is above the limit values of the literature. The optimum PS/Fe ratio in bacterial inactivation was determined as 1/0.33. Addition of UV-C radiation to PS/Fe processes resulted in an increase of approximately 1.5 log in bacterial inactivation. The inactivation coefficients ( $k_1$  and  $k_2$ ) were calculated with the GInaFiT (Geeraerd and Van Impe Inactivation Model Fitting Tool) modeling tool, which is a Microsoft Excel add-on in the experiments and it was determined that the Biphasic model was suitable for disinfection methods. As a result, *P. aeruginosa* was found to be more resistant to  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  processes. Effective bacterial inactivation was observed for Oxone and  $\text{Fe}^{+2}$  even at low doses. It was concluded that  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  activated by UV-C radiation and  $\text{Fe}^{+2}$  are an effective disinfection method in inactivation of *E. coli* and *P. aeruginosa* bacteria and significantly shorten the disinfection time.

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

**2021, x + 118 pages.**

## TEŞEKKÜR

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

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

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

Gamze ŞENER  
.../.../.....

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                 | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET.....                                                                                                       | i     |
| ABSTRACT.....                                                                                                   | ii    |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                                   | iii   |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                               | iv    |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                                            | vi    |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                                            | vii   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                                                         | x     |
| 1. GİRİŞ .....                                                                                                  | 1     |
| 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI .....                                                                | 4     |
| 2.1. İçme Suyu ve Kaynakları .....                                                                              | 4     |
| 2.2. İçme Suyundaki Mikroorganizmalar ve Sağlığa Etkileri.....                                                  | 5     |
| 2.2.1. <i>P. aeruginosa</i> .....                                                                               | 8     |
| 2.2.2. <i>Escherichia coli</i> .....                                                                            | 10    |
| 2.3. İçme Suyu ve Dezenfeksiyon Teknolojileri .....                                                             | 13    |
| 2.4. İleri Oksidasyon Yöntemleri .....                                                                          | 20    |
| 2.5. Sülfat Radikali ve Aktifleştirme Yöntemleri .....                                                          | 28    |
| 2.5.1. Enerji Aktivasyon Sistemleri .....                                                                       | 32    |
| 2.5.2. Katalizör Aktivasyon Sistemleri .....                                                                    | 35    |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM .....                                                                                     | 41    |
| 3.1. Materyal .....                                                                                             | 41    |
| 3.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler .....                                                             | 41    |
| 3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar .....                                                                      | 41    |
| 3.2. Deney Düzeneği .....                                                                                       | 42    |
| 3.3. Deneysel Çalışma.....                                                                                      | 43    |
| 3.3.1. UV-C Radyasyonu ile İnaktivasyon .....                                                                   | 43    |
| 3.3.2. UV-C/Sülfat Tuzları ile İnaktivasyon .....                                                               | 44    |
| 3.3.3. Sülfat Tuzları/ $Fe^{+2}$ ile İnaktivasyon .....                                                         | 44    |
| 3.3.4. UV-C/ $K_2S_2O_8$ / $Fe^{+2}$ İnaktivasyonu.....                                                         | 45    |
| 3.4. Yöntem.....                                                                                                | 46    |
| 3.4.1. Bakteri kültürlerinin hazırlanması ve sayımı .....                                                       | 46    |
| 3.4.2. İnaktivasyon Katsayılarının Hesaplanması .....                                                           | 49    |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                                                   | 55    |
| 4.1. UV-C ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi .....                                | 55    |
| 4.2. $Fe^{+2}$ ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi.....                            | 69    |
| 4.3. UV-C ve $Fe^{+2}$ ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi .....                   | 76    |
| 4.4. Dezenfeksiyon Yöntemlerinin Modellenmesi ve Dezenfeksiyon Katsayılarının Hesaplanması .....                | 81    |
| 4.4.1. UV-C ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin İnaktivasyon Katsayıları .....                | 82    |
| 4.4.2. $Fe^{+2}$ ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin İnaktivasyon Katsayıları .....           | 92    |
| 4.4.3. UV-C+ $Fe^{+2}$ ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin İnaktivasyon Katsayıları .....     | 96    |
| 4.4.4. Farklı Yöntemlerle Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Üretildiği Proseslerde $t_{4d}$ Süreleri ..... | 100   |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 5. SONUÇ .....  | 105 |
| KAYNAKLAR ..... | 107 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | 118 |



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler                          | Açıklama                                |
|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{Fe}^{+2}$                  | Demir (II) iyonu                        |
| $\text{H}_2\text{O}_2$            | Hidrojen peroksit                       |
| $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  | Potasyum peroksidisülfat                |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | Sodyum peroksidisülfat                  |
| $\text{OH}^\bullet$               | Hidroksil radikali                      |
| Oxone                             | Potasyum peroksimonosülfat              |
| $\text{R}^2$                      | Determinasyon katsayısı                 |
| $\text{SO}_4^{\bullet-}$          | Sülfat radikali                         |
| $t_{4D}$                          | 4-log inaktivasyon için gereken süreler |

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



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Küresel su kaynaklarının dağılımı: hidrosferin bileşimi.....                                                                                                | 4  |
| Şekil 2.2. Su arıtma uygulamalarının ana bölümleri.....                                                                                                                | 5  |
| Şekil 2.3. <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....                                                                                                                         | 9  |
| Şekil 2.4. <i>E. coli</i> bakteri kolonisinin elektron mikroskopundaki görüntüsü.....                                                                                  | 10 |
| Şekil 2.5. <i>E. coli</i> 'nin yaşam döngüsünün şematik diyagramı .....                                                                                                | 11 |
| Şekil 2.6. Ozonlama işlemlerinin arzu edilen ve istenmeyen etkileri .....                                                                                              | 16 |
| Şekil 2.7. 100-1000 nm arası elektromanyetik radyasyon spektrumu .....                                                                                                 | 17 |
| Şekil 2.8. UV radyasyonunun bakteri hücrelerine etkisinin şematik gösterimi .....                                                                                      | 18 |
| Şekil 2.9. İleri Oksidasyon Prosesleri .....                                                                                                                           | 22 |
| Şekil 2.10. Oxone tuzunun moleküler yapısı .....                                                                                                                       | 29 |
| Şekil 2.11. PS tuzunun moleküler yapısı .....                                                                                                                          | 30 |
| Şekil 2.12. Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri.....                                                                         | 31 |
| Şekil 2.13. Sülfat Radikali Üretim Süreçleri.....                                                                                                                      | 32 |
| Şekil 2.14. Enerji aktivasyon mekanizması .....                                                                                                                        | 32 |
| Şekil 2.15. pH değerinin PS ayrışması üzerindeki etkisi .....                                                                                                          | 36 |
| Şekil 2.16. Metal katalizörler tarafından PMS ve PS aktivasyon mekanizması .....                                                                                       | 39 |
| Şekil 3.1. UV Reaktörü .....                                                                                                                                           | 42 |
| Şekil 3.2. UV-C Lambası.....                                                                                                                                           | 43 |
| Şekil 3.3. Sülfat tuzu, UV-C ve $Fe^{+2}$ kaynaklı aktivasyon prosesleri ile dezenfeksiyon deneyi .....                                                                | 46 |
| Şekil 3.4. <i>E. coli</i> büyüme fazı eğrisi .....                                                                                                                     | 47 |
| Şekil 3.5. Santrifüj tüplerindeki süspansiyonlar ve çökelek .....                                                                                                      | 47 |
| Şekil 3.6. <i>E. coli</i> kolonileri.....                                                                                                                              | 48 |
| Şekil 3.7. <i>P. aeruginosa</i> büyüme fazı eğrisi .....                                                                                                               | 48 |
| Şekil 3.8. <i>P. aeruginosa</i> kolonileri .....                                                                                                                       | 49 |
| Şekil 3.9. Anahtar tanımlayıcı özellikleri kullanarak bakteriyel inaktivasyon eğrilerinin şeklini belirleme.....                                                       | 51 |
| Şekil 4.1. UV-C ve UV-C/ $K_2S_2O_8$ proseslerinin pH değişimi ve <i>E. coli</i> inaktivasyonuna etkisi.....                                                           | 57 |
| Şekil 4.2. UV-C ve UV-C/ $Na_2S_2O_8$ proseslerinin pH değişimi ve <i>E. coli</i> inaktivasyonuna etkisi.....                                                          | 58 |
| Şekil 4.3. UV-C ve UV-C/Oxone proseslerinin pH değişimi ve <i>E. coli</i> inaktivasyonuna etkisi.....                                                                  | 59 |
| Şekil 4.4. UV-C radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının 60 sn (a) ve 8 sn (b) dezenfeksiyon sonunda elde edilen <i>E. coli</i> giderimleri.....        | 61 |
| Şekil 4.5. UV-C ve UV-C/ $K_2S_2O_8$ proseslerinin pH değişimi ve <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonuna etkisi.....                                                     | 62 |
| Şekil 4.6. UV-C ve UV-C/ $Na_2S_2O_8$ proseslerinin pH değişimi ve <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonuna etkisi.....                                                    | 63 |
| Şekil 4.7. UV-C ve UV-C/Oxone proseslerinin pH değişimi ve <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonuna etkisi.....                                                            | 64 |
| Şekil 4.8. UV-C radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının 60 sn (a) ve 10 sn (b) dezenfeksiyon sonunda elde edilen <i>P. aeruginosa</i> giderimleri..... | 65 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.9. UV-C ve UV-C/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> prosesleri ile farklı bakteri giderimleri. (a)Yalnız UV-C, (b) 0,1 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , (c) 0,5 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (d) 2 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , (e) 3 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....                                                                                                       | 66 |
| Şekil 4.10. UV-C/Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> prosesi ile farklı bakteri giderimleri. (a) 0,1 mmol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , (b) 0,5 mmol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , (c) 2 mmol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (d) 3 mmol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....                                                                                                                            | 67 |
| Şekil 4.11. UV-C/Oxone prosesi ile farklı bakteri giderimleri. (a) 0,1 mmol/L Oxone, (b) 0,5 mmol/L Oxone, (c) 2 mmol/L Oxone, (d) 3 mmol/L Oxone .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 68 |
| Şekil 4.12. Farklı Fe <sup>+2</sup> dozları ile aktiveştirilen K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (3 mmol/L) prosesinin pH değişimi ve <i>E. coli</i> bakterisine inaktivasyon etkisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 71 |
| Şekil 4.13. K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Fe <sup>+2</sup> aktivasyonu prosesinde, PS(3 mmol/L)/Fe oranının <i>E. coli</i> inaktivasyonuna etkisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 72 |
| Şekil 4.14. Farklı Fe <sup>+2</sup> dozları ile aktiveştirilmiş K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (3 mmol/L) prosesinin pH değişimi ve <i>P. aeruginosa</i> bakterisine inaktivasyon etkisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 73 |
| Şekil 4.15. K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Fe <sup>+2</sup> aktivasyonu prosesinde PS(3 mmol/L)/Fe <sup>+2</sup> oranının <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonuna etkisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 73 |
| Şekil 4.16. K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Fe <sup>+2</sup> prosesleri ile sularda bakteri giderimi. (a) Fe <sup>+2</sup> :0,05 mmol/L, (b) Fe <sup>+2</sup> :1 mmol/L, (c) Fe <sup>+2</sup> :3 mmol/L .....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 74 |
| Şekil 4.17. UV-C/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (3 mmol/L)/Fe <sup>+2</sup> aktivasyon prosesinin pH değişimi ve <i>E. coli</i> bakterisine inaktivasyon etkisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 77 |
| Şekil 4.18. UV-C/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Fe <sup>+2</sup> ve UV-C/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> / Fe <sup>+2</sup> aktivasyon proseslerinin <i>E. coli</i> bakterisine inaktivasyonunun karşılaştırılması .....                                                                                                                                                                                         | 78 |
| Şekil 4.19. UV-C/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (3 mmol/L)/Fe <sup>+2</sup> aktivasyon prosesinin pH değişimi ve <i>P. aeruginosa</i> bakterisine inaktivasyon etkisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 79 |
| Şekil 4.20. UV-C/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Fe <sup>+2</sup> ve UV-C/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Fe <sup>+2</sup> aktivasyon proseslerinin <i>P. aeruginosa</i> bakterisine inaktivasyon karşılaştırılması .....                                                                                                                                                                                        | 79 |
| Şekil 4.21. UV-C/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Fe <sup>+2</sup> prosesleri ile sularda bakteri giderimi. (a) Fe <sup>+2</sup> :0,05 mmol/L, (b) Fe <sup>+2</sup> :1 mmol/L, (c) Fe <sup>+2</sup> :3 mmol/L .....                                                                                                                                                                                                                                                            | 80 |
| Şekil 4.22. <i>E. coli</i> inaktivasyonu için UV-C ile yapılan deneyin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 82 |
| Şekil 4.23. <i>E. coli</i> inaktivasyonu için UV-C/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (b) 0,5 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (c) 1 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (d) 2 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (e) 3 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ..... | 83 |
| Şekil 4.24. <i>E. coli</i> inaktivasyonu için UV-C/Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (b) 0,5 mmol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (c) 2 mmol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (d) 3 mmol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....                                                      | 84 |
| Şekil 4.25. <i>E. coli</i> inaktivasyonu için UV-C/Oxone tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L Oxone (b) 0,5 mmol/L Oxone (c) 2 mmol/L Oxone (d) 3 mmol/L Oxone .....                                                                                                                                                                                                                                                              | 85 |
| Şekil 4.26. <i>E. coli</i> inaktivasyonu için UV-C ve üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen k <sub>1</sub> ve k <sub>2</sub> katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 86 |
| Şekil 4.27. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu için UV-C ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 87 |
| Şekil 4.28. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu için UV-C/K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , (b) 0,5 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , (c) 2 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , (d) 3 mmol/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....                                               | 88 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.29. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu için UV-C/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (b) 0,5 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (c) 2 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (d) 3 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ..... | 89  |
| Şekil 4.30. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu için UV-C/Oxone tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L Oxone (b) 0,5 mmol/L Oxone (c) 2 mmol/L Oxone (d) 3 mmol/L Oxone .....                                                                                                                                              | 90  |
| Şekil 4.31. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu için UV-C ve üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen $k_1$ ve $k_2$ katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi .....                                                                                                                                                                           | 91  |
| Şekil 4.32. <i>E. coli</i> inaktivasyonu için $\text{Fe}^{+2}$ ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ , (b) 1 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ , (c) 3 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ .....                                                                             | 92  |
| Şekil 4.33. <i>E. coli</i> inaktivasyonu için $\text{Fe}^{+2}$ ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen $k_1$ ve $k_2$ katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi .....                                                                                                                                           | 93  |
| Şekil 4.34. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu için $\text{Fe}^{+2}$ ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ , (b) 1 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ , (c) 3 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ .....                                                                       | 94  |
| Şekil 4.35. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu için $\text{Fe}^{+2} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen $k_1$ ve $k_2$ katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi .....                                                                                                                                        | 95  |
| Şekil 4.36. <i>E. coli</i> inaktivasyonu için UV-C, $\text{Fe}^{+2}$ ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ , (b) 1 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ , (c) 3 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ .....                                                                       | 96  |
| Şekil 4.37. <i>E. coli</i> inaktivasyonu için UV-C+ $\text{Fe}^{+2} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen $k_1$ ve $k_2$ katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi .....                                                                                                                                        | 97  |
| Şekil 4.38. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu için UV-C+ $\text{Fe}^{+2} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ , (b) 1 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ , (c) 3 mmol/L $\text{Fe}^{+2}$ .....                                                                    | 98  |
| Şekil 4.39. <i>P. aeruginosa</i> inaktivasyonu için UV-C+ $\text{Fe}^{+2} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen $k_1$ ve $k_2$ katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi .....                                                                                                                                  | 99  |
| Şekil 4.40. Sülfat radikali üretilen proseslerde <i>E. coli</i> bakterisinin 4-log inaktivasyonu için gereken süreler ( $t_{4D}$ ) .....                                                                                                                                                                                                                                          | 101 |
| Şekil 4.41. Sülfat radikali üreten proseslerde <i>P. aeruginosa</i> bakterisinin 4-log inaktivasyonu için gereken süreler ( $t_{4D}$ ) .....                                                                                                                                                                                                                                      | 103 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                       | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Mikroorganizmalar ve neden oldukları hastalıklar .....                                                   | 6     |
| Çizelge 2.2. TSE 266 Tüketim Amaçlı Sular standardına göre mikrobiyolojik parametreler ve sınır değerleri .....       | 7     |
| Çizelge 2.3. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik İçme Suları İçin Mikrobiyolojik Parametreler (EK-1)..... | 8     |
| Çizelge 2.4. Farklı su tipleri için izin verilen <i>E. coli</i> seviyeleri.....                                       | 12    |
| Çizelge 2.5. UV dezenfeksiyonunu etkileyen faktörler ve verimliliğe etkileri.....                                     | 19    |
| Çizelge 2.6. Yaygın olarak kullanılan oksidanların oksidasyon potansiyeli .....                                       | 21    |
| Çizelge 2.7. PMS' nin özellikleri .....                                                                               | 29    |
| Çizelge 2.8. PS tuzlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                      | 30    |
| Çizelge 3.1. $K_2S_2O_8$ 'ın $Fe^{+2}$ ile aktifleştirmesi durumunda $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ oranları.....                | 45    |
| Çizelge 3.2. $K_2S_2O_8$ 'ın $Fe^{+2}$ ve UV-C ile aktifleştirmesi durumunda $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ oranları .....       | 45    |
| Çizelge 3.3. İnaktivasyon eğrisine göre model tipinin belirlenmesi.....                                               | 52    |
| Çizelge 3.4. Model tiplerinin parametreleri ile denklemleri .....                                                     | 54    |
| Çizelge 4.1. Bifazik model ile belirlenen dezenfeksiyon metodlarının bazı parametreleri .....                         | 104   |

## 1. GİRİŞ

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

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), sudaki yüksek kontaminasyon seviyelerinin, temiz olmayan su tüketimiyle ilgili halk sağlığı sorunlarının ve içme suyu kalitesi ile ilgili mevcut yasaların getirdiği zorluklara düşük maliyetli ve yüksek performanslı bir çözüm sunmaktadır. İOP'ler içme suyu üreten arıtma sistemlerinin performanslarını iyileştirebilir (Galeano ve ark. 2017). Klor, günümüzde en yaygın kullanılan dezenfektandır. Ancak klor kullanımı sonucunda, dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DBP'ler) oluşması büyük bir endişe kaynağıdır. Son yıllarda su arıtımı sırasında, DBP oluşumunun azaltılması, koku oluşmaması ve kısa temas süreleri gibi pek çok avantaj

nedeniyle ultraviyole (UV) dezenfeksiyon sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanı sıra, ozon, bakterileri ve virüsleri yok etmede klor dan daha etkili bir dezenfektan olarak kullanılmaktadır, ancak bromat ve bromlu DBP oluşumu ve yüksek maliyeti konusunda endişeler vardır. Bu nedenle, toksik ve sağlık açısından riskli DBP oluşumunu en aza indirmek ve geleneksel dezenfeksiyonlara kıyasla yüksek dezenfeksiyon etkinliğini sürdürmek için, kısa ömürlü ama yüksek redoks potansiyalli ve reaktiviteli radikal türlerin (hidroksil ( $\text{HO}\cdot$ ) ve sülfat ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) radikalleri) dezenfeksiyonda kullanılmasına olan ilgi giderek artmaktadır. Yüksek derecede oksidatif radikal türlerin mikro kirleticilerin giderimi ve mikroorganizma inaktivasyonu için kullanımı son yıllarda oldukça artmıştır (Wordofa 2014).

$\text{HO}\cdot$ , yaygın dezenfektanlardan (klor, ozon gibi) daha yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahiptir. Ancak son yıllarda, oksidatif özelliği bakımından  $\text{HO}\cdot$  ne benzeyen ancak elektron açısından zengin kimyasallarla daha yüksek bir reaktiviteye sahip  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ile yapılan çalışmalar dikkat çekmeye başlamıştır.

$\text{SO}_4^{\cdot-}$  leri, genellikle persülfat (PS) ve peroksimonosülfattan (PMS) üretilir. PMS ve PS önemli oksidasyon potansiyallerine sahip olmakla birlikte, çoğu organik kirletici ile doğrudan reaksiyonu çok yavaş bir hızda gerçekleşir. Bu nedenle, daha güçlü oksidan olan  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  leri oluşturulur (Guerro- Rodríguez ve ark. 2018, Tsitonaki ve ark. 2010). PMS ve PS genellikle alkali, aktif karbon, ısı, UV, geçiş elementleri ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{V}^{+3}$ ,  $\text{Ru}^{+3}$  ve  $\text{Co}^{+2}$ ) ve doğal mineraller tarafından aktive edilmektedir (Devi ve ark. 2016, Anipsitakis ve Dionysiou 2003, Fan ve ark. 2015, Furman ve ark. 2010, Liu ve ark. 2012, Wang ve ark. 2015, Wu ve ark. 2014). PS ve PMS'nin farklı yöntemler ile aktive edilmesi sonucu oluşan  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  leri sadece atık suda değil, aynı zamanda içme sularında, yüzey ve yeraltı sularında da yüksek toksisite ve kalıcılığa sahip birçok kirletici maddeyi ayrıştırmaktadır. Reaksiyondan sonra,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  leri tarafından üretilen yan ürünler genellikle sülfat iyonlarıdır, bunlar da geleneksel işlemlerle sudan uzaklaştırılabilmektedir (Reisner 2016).

Bu çalışmada, çok güçlü bir oksitleyici olan  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  lerinin, içme suyu genel kalitesinin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri

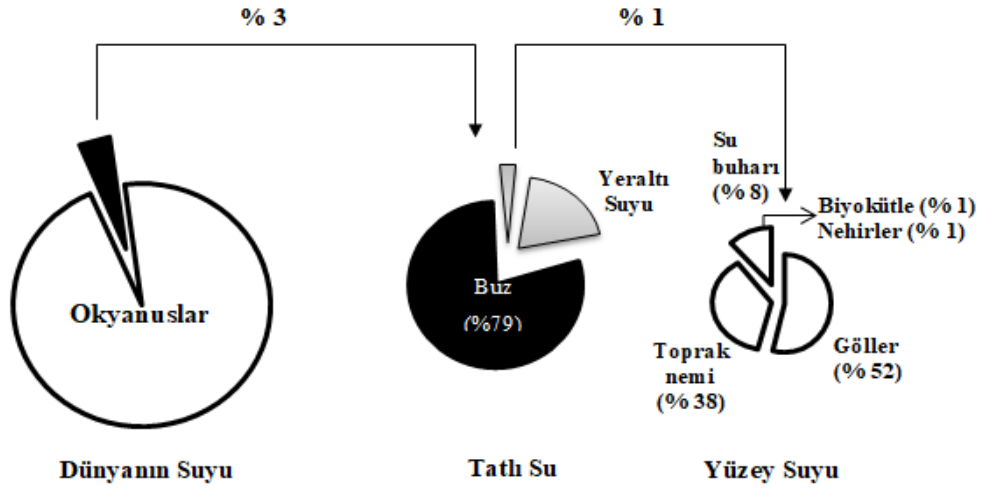
zerindeki inaktivasyon etkisi değerlendirilmiştir. UV-C radyasyonu ve Fe<sup>+2</sup> geçiş elementi aktivasyonu ile oluşturulan SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>'nin, *E. coli* ve *P. aeruginosa* zerindeki inaktivasyon etkilerinde farklı sülfat tuzları değerlendirilmiş ve inaktivasyon katsayıları belirlenmiştir.



## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. İçme Suyu ve Kaynakları

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



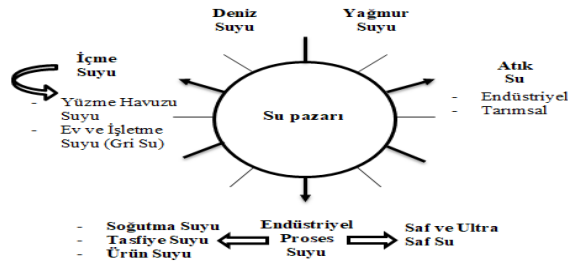
**Şekil 2.1.** Küresel su kaynaklarının dağılımı: hidrosferin bileşimi (VanLoon ve Duffy 2000)

Bununla birlikte, tatlı su kütlesi dünya çapında eşit olmayan bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca su kalitesi kimyasal ve mikrobiyolojik yönleri bakımından oldukça değişkendir. Yeraltı ve yerüstü su kaynakları antropojenik süreçlerden güçlü bir şekilde



etkilenmektedir. Bu nedenle, kentsel ve endüstriyel atık su arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi, su kalitesi izleme ve çevre mevzuatı politikasının güçlendirilmesi yoluyla yüzey sularının kalitesinin korunması için büyük çaba sarf edilmesi gerekmektedir (Oppenlander 2007).

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



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

## 2.2. İçme Suyundaki Mikroorganizmalar ve Sağlığa Etkileri

İçme suyu olarak potansiyel kullanıma sahip olan yüzey ve yeraltı suyu kaynakları; fiziksel, kimyasal, partikül, biyolojik ve estetik özellikleri bakımından farklılık gösterir. Her özellik, dezenfeksiyon da dahil olmak üzere su temini işlemlerinde önemli bir

faktör olabilir. Su miktarı, sıcaklık, pH, askıda partiküller, çözünmüş inorganik bileşenler (sertlik, demir iyonları, nitritler ve amonyak), partikül olmayan organik bileşenler (fülvik ve hümik asitler), mevcut mikroorganizmalar (bakteriler, virüsler, protozoa, helmintler ve algler) ve hem doğal hem de antropojenik tat, koku veya renk problemleri sağlık açısından olumsuz etkilere neden olabileceği için uygun arıtım teknikleri kullanılmalıdır (Ulusal Araştırma Konseyi 1987).

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

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

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

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

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

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

**Çizelge 2.2.** TSE 266 Tüketim Amaçlı Sular standardına göre mikrobiyolojik parametreler ve sınır değerleri

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

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

| Parametre                                                                   | Parametrik değer (sayı/mL)                              |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>İçme-Kullanma Suları için:</b>                                           |                                                         |
| <i>E. coli</i>                                                              | 0/100mL                                                 |
| <i>Enterokok</i>                                                            | 0/100 mL                                                |
| <i>Koliform bakteri</i>                                                     | 0/100 mL                                                |
| <b>İçme suları için (İmlahane):</b>                                         |                                                         |
| <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                               | 0/50 mL                                                 |
| Patojen Stafilokoklar                                                       | 0/100 mL                                                |
| <b><u>Kaynaktan alınan numunede maksimum:</u></b>                           |                                                         |
| 22 °C’de koloni sayımı                                                      | 20/ mL                                                  |
| 37 °C’de koloni sayımı                                                      | 5/ mL                                                   |
| <b><u>İmlâhanede ambalajlandıktan sonra alınan numunede:</u></b>            |                                                         |
| 22 °C’de koloni sayımı                                                      | 100/ mL                                                 |
| 37 °C’de koloni sayımı                                                      | 20/ mL                                                  |
| <b><u>Piyasada satılan ambalajlı sulardan alınan numunede maksimum:</u></b> |                                                         |
| 22 °C’de koloni sayımı                                                      | İmlahane için belirlenen sınır değer on katını geçemez. |
| 37 °C’de koloni sayımı                                                      |                                                         |
| <b>Parazitler</b>                                                           | 0/5 L                                                   |

#### 2.2.1. *P. aeruginosa*

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



**Şekil 2.3.** *Pseudomonas aeruginosa* (CDC 2014)

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

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

### 2.2.2. *Escherichia coli*

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

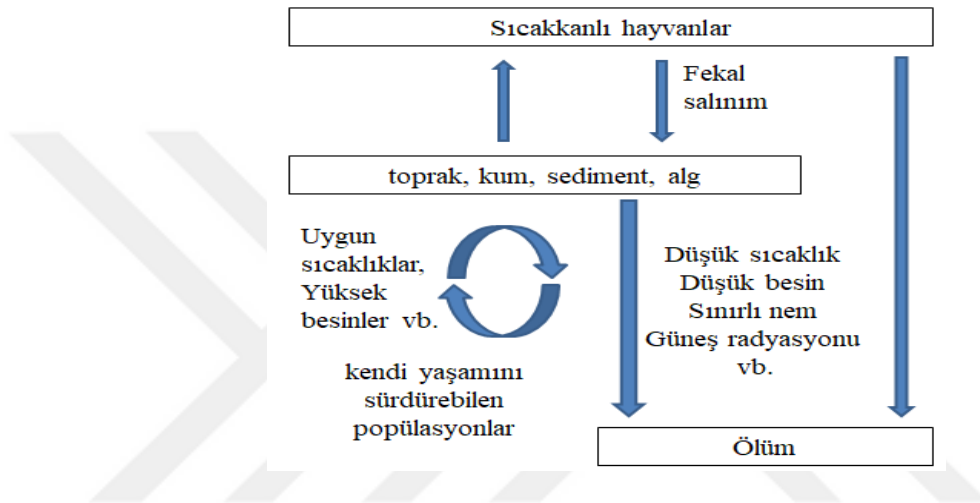
*E. coli*, *Escherichia* cinsine aittir ve *Enterobacteriaceae* ailesinin iyi bilinen bir üyesidir. *Enterobacteriaceae* genel olarak enterik bakteri veya sindirim sistemi yapılarından (ağız boşluğu, özofagus, mide, bağırsaklar, rektum ve anüs) oluşan gastrointestinal (GI) kanalda hayatta kalabilen bakteri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



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

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

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



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

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

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

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

**Çizelge 2.4.** Farklı su tipleri için izin verilen *E. coli* seviyeleri (EPA 2011)

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



### 2.3. İçme Suyu ve Dezenfeksiyon Teknolojileri

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

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

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

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

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

- **Klorlama**

Klor, yaklaşık bir asırdır su kaynaklı bulaşıcı hastalıkların kontrolü için başarıyla kullanılmaktadır. Klorlama, şimdiye kadar yapılmış en etkili dezenfeksiyon yöntemlerinden biridir (Hua, ve Reckhow 2007). Klor, gaz halinde ( $Cl_2$ ) veya hipoklorit tuzları olarak suyu dezenfekte etmek için kullanılır. Klor formları, hipoklorit iyonunu oluşturmak için ve hızla ayrılan hipokloröz asidi ( $HOCl$ ) üretmek için su ile reaksiyona girmektedir. Klor, monokloramin ( $NH_2Cl$ ) ve dikloramin ( $NHCl_2$ ) formunda da bulunabilir. Klorun baskın formu, sıcaklık, pH ve amonyak konsantrasyonları gibi parametrelerin kombinasyonuna bağlıdır. pH arttıkça, hipokloröz asidine göre hipoklorit iyonunun konsantrasyonu artarken, amonyak varlığı monokloramin konsantrasyonunu artırma eğilimindedir. Belirli bir dezenfeksiyon işleminde baskın klor formunun bilinmesi önemlidir. Farklı formlar ile değişen oksitleyici güçler ve dolayısıyla biyosidal verimler elde edilir. Klor dezenfeksiyonu işlemi esas olarak hücre bozulması veya ekstraksiyonuna yol açan hücre duvarlarının oksidasyonu veya hücre yüzeyinde fonksiyonel bölgelerin inaktivasyonu ile gerçekleşir. Hipokloröz asit, dört ana oksitleyici formun en kuvvetli olanıdır. Klor formları arasındaki oksitleyici mukavemetlerdeki farklılıklara ek olarak, dezenfeksiyon etkinliği mikroorganizmalar arasında değişir. Protozoalar, helmintler ve virüsler klor dezenfeksiyonuna en dirençli mikroorganizmalardır, bunu bakteriyel patojenler takip etmektedir. Klor, *E. coli* gibi enterik bakterilere karşı çok etkilidir, ancak diğer bakteri türlerine karşı daha az etkilidir (DEH 1993, Voukkali ve Zorpas 2015).

Klor, sudaki belirli organik maddelerle reaksiyona girdiğinde dezenfeksiyon yan ürünleri gibi kimyasal bileşikler oluşturmaktadır. 1970'lerin başlarında EPA bilim adamları, ilk önce içme suyu klorlamanın, kloroform dahil trihalometanlar (THM) olarak bilinen bir grup yan ürün oluşturabileceğini belirlediler. Bu kimyasallar, insanlar

için kanserojen olabileceğinden klor kullanımında sınırlamalar getirilmiştir. Ancak düşük dozlarda kullanılan klor, bakteri ve virüsleri inaktive etmede yetersiz olabilir (Avşar ve ark. 2017, Gök 2007).

- **Ozon**

Ozon ( $O_3$ ), Fransa, Almanya ve diğer Avrupa ülkelerinde yaklaşık 80 yıldır su dezenfeksiyonu için kullanılmaktadır. Tek başına veya diğer dezenfeksiyon sistemleri ile birlikte kullanıldığında klora olası bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Guay ve ark. 2005). Ozon, oksijen ( $O_2$ ) molekülleri bir enerji kaynağı tarafından oksijen atomlarına ayrıldığında ve daha sonra kararsız bir gaz olan  $O_3$  oluşturmak için bir oksijen molekülü ile çarpıştığında üretilir. Ozonlama ile dezenfeksiyon, oksitleyici ajanlar olarak serbest radikallerin oluşumu kullanılarak gerçekleştirilir. Ozon, virüslere ve bakterilere karşı klorlamadan daha etkilidir. Sudaki ozonun düşük çözünürlüğü, dezenfeksiyon kapasitesini büyük ölçüde azaltan ana faktördür ve üretilen ozon kalıntıları, reaktif doğasının bir sonucu olarak hızla dağılır. Kalıcı bir konsantrasyon bulunmaması da bir dezavantaj olarak görülebilir, çünkü bu olası mikrobiyal yeniden büyümeye izin verebilir ve dezenfeksiyon işleminin etkinliğini ölçmeyi zorlaştırabilir (Voukkali ve Zorpas 2015).

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

Yöntemin avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

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

Yöntemin dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

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

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

Şekil 2.6 ozonlama işlemlerinin arzu edilen ve istenmeyen etkilerini göstermektedir.

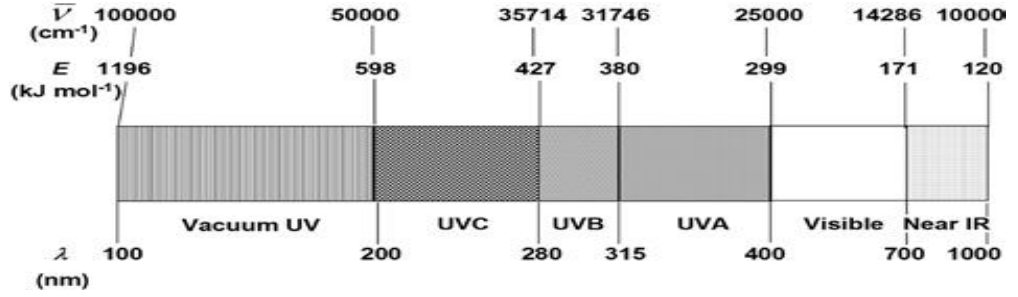


**Şekil 2.6.** Ozonlama işlemlerinin arzu edilen ve istenmeyen etkileri (Voukkali ve Zorpas 2015)

- **UV Radyasyonu**

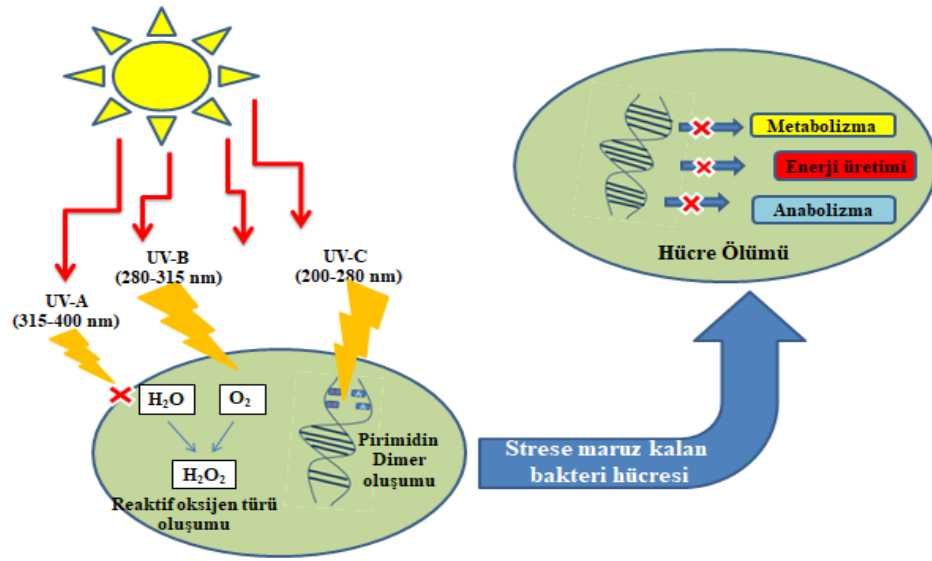
UV bazlı dezenfeksiyon sistemi, elektromanyetik enerjiyi bir cıva ark lambasından bir organizmanın genetik materyaline (DNA ve RNA) aktarır. Cıva buharı yoluyla elektriksel bir deşarj ile üretilen UV radyasyonu, organizmanın hücre duvarına girdiğinde, hücrenin üreme yeteneğini yok eder (Dotson ve ark.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

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



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

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



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

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

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

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

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

- **Hidrojen peroksit**

Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), yüzyılı aşkın bir süredir dezenfeksiyon için kullanılan güçlü bir oksitleyici maddedir. Kararsızlığı ve konsantre çözeltiler hazırlama zorluğu, kullanımını sınırlama eğilimindedir. Bununla birlikte, 1950’de stabilize  $H_2O_2$  olarak bilinen yüksek konsantrasyonda saf  $H_2O_2$  üretmek için elektrokimyasal vb. işlemler geliştirilmiştir (Schumb ve ark 1955). Bu ürün, Uzay aracını (Wardle ve Renninger 1975), yiyecekleri (Toledo 1975) ve kontakt lensleri (Gasset ve ark. 1975) dezenfekte etmek için kullanmışlardır.

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

*E. coli* üzerindeki  $H_2O_2$  dezenfeksiyon çalışmaları, etkili inaktivasyon için 100 ppm’ in üzerindeki konsantrasyonların gerekli olduğunu, ancak temas süresinin diğer dezenfeksiyon yöntemlerine kıyasla çok uzun olduğunu ortaya koymaktadır. 40

ppm'nin altında, inaktivasyon etkisizdir (Labas ve ark. 2008). Bakteriyel inaktivasyona ek olarak,  $H_2O_2$  biyofilm oluşumunu önleme yeteneği nedeniyle önemli bir dezenfektandır (Momba ve ark. 1998). Son zamanlarda patojen mikroorganizmaları içeren suyun dezenfekte edilmesindeki etkinliği farklı yöntemler ile birlikte kullanılarak değerlendirilmektedir (Kumar ve Pandit 2012).

#### 2.4. İleri Oksidasyon Yöntemleri

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



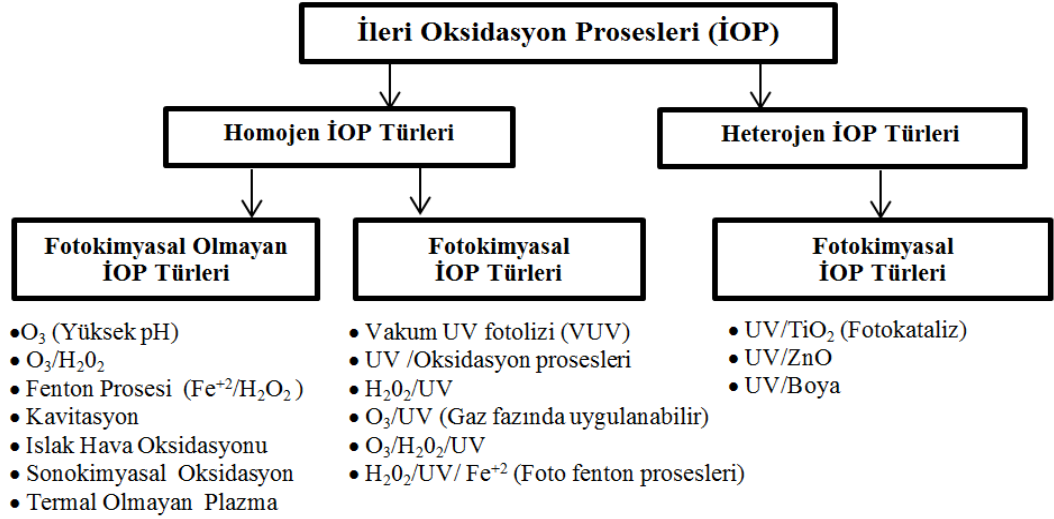
**Çizelge 2.6.** Yaygın olarak kullanılan oksidanların oksidasyon potansiyeli (Reisner 2016)

| Oksidan                                                  | Oksidasyon Potansiyali (V) |
|----------------------------------------------------------|----------------------------|
| Flor (F)                                                 | 3,0                        |
| Hidroksil Radikali (HO•)                                 | 2,8                        |
| Sülfat Radikali (SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> •)         | 2,5-3,1                    |
| Ozon (O <sub>3</sub> )                                   | 2,1                        |
| Persülfat (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-2</sup> ) | 2,1                        |
| Peroksimonosülfat (HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup> )       | 1,82                       |
| Hidrojen peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )       | 1,8                        |
| Permanganat (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )             | 1,68                       |
| Klor dioksit (ClO <sub>2</sub> )                         | 1,5                        |
| Klor (Cl <sub>2</sub> )                                  | 1,4                        |

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



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



**Şekil 2.9.** İleri Oksidasyon Prosesleri (Çakmak 2013)

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

#### • **Peroxone**

PerOxone oksidasyonunun prensibi, O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arasındaki bağlantıya dayanır ve HO•'lerin oluşmasına neden olur. HO•'nin oluşumu için peroxone oksidasyonu sırasında reaksiyon adımları (Denklem 2.4-2.8) şunlardır (Hernandez ve ark. 2002):



Reaksiyonlar sonucu oluşan tüm radikaller, optimum deney koşulları altında meydana gelen diğer mekanizmalarla ( $\text{pH} = 7,7$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,5$ )  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'yi ayrıştırabilir (Paillard ve ark. 1988).

Zaviska ve ark. (2009), perOxone oksidasyonunun tek başına ozonlamadan daha verimli olduğunu belirtmişlerdir. Bunun nedeninin,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in  $\text{O}_3$ 'ün ayrışma hızını arttırmamasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Peroxone oksidasyon işleminin endüstriyel sularda, içme suyunda ve yeraltı sularında bulunan mikro kirleticilerin ve toksik bileşiklerin (hidrokarbonlar, böcek ilaçları vb.) ortadan kaldırılması gibi uygulamaları bulunmaktadır (Chromostat ve ark. 1993, Paillard 1994).

Sistemin verimliliği sıcaklık, pH ve kirlenici türleri gibi birçok değişkenden etkilenir. Peroxone oksidasyonu işleminin kullanılabilirliği,  $\text{O}_3$ ' un suda düşük çözünürlüğü ve enerji tüketimi gibi çeşitli faktörlerle sınırlıdır. Ayrıca diğer İOP' ler gibi  $\text{HO}\cdot$  lerini de tüketmektedir (Buxton ve ark. 1988, Hernandez ve ark. 2002). Bununla birlikte, peroxone oksidasyonu sisteminin temel avantajları, kullanımı basit olması ve büyük bir bakteri öldürücü aktiviteye sahip olmasıdır. Bu avantajlarından dolayı, peroxone oksidasyonu içilebilir suların arıtılması için gerekli bir dezenfeksiyon adımı olarak geliştirilmiştir (Galey ve Paslawski 1993).

- **Fenton**

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

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

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



Denklemlerdeki R, organik bileşiği temsil eder ve P1 ve P2, oksidasyonun oluşturulmuş ara ürünleri ve nihai ürünleridir (Walling 1975, Cuerda-Correa ve ark. 2020). Öte yandan, denklem (2.12) ve (2.13),  $\text{Fe}^{+2}$  veya  $\text{H}_2\text{O}_2$  tarafından  $\text{HO}\bullet$  radikallerin ayrışmasını temsil eder (Buxton 1988):



Fenton prosesi için gerekli olan  $\text{Fe}^{+2}$  doğada bol bulunmaktadır ve toksik değildir. Hidrojen peroksit ise; kullanımı kolay, ucuz ve çevreye zararsızdır. Fenton prosesinde, diğer tekniklerde olduğu gibi klorlanmış bileşikler oluşmamaktadır. Sistem homojen olduğu için madde transferinde sınırlama yoktur. Bu nedenle, bu teknoloji için gerekli reaktörlerin tasarımı oldukça basittir. Ayrıca fenton işlemi ile oksidasyon reaksiyonlarından sonra askıda katıların koagülasyonunu destekleyen kompleksler oluşmaktadır (Bautista ve ark. 2008, Kulik ve ark. 2008, Cuerda-Correa ve ark. 2020). Bu avantajlarının aksine, dekontaminasyondan önce atık sıvıları pH 2-4'te asitleştirmek ve/veya bertaraf edilmeden önce işlemden geçirilmiş çözeltileri nötralize etmek için önemli miktarda kimyasal madde ihtiyacı vardır. Çözeltideki  $\text{Fe}^{+2}$  iyonlarının yavaş rejenerasyonu ve ayrıca katalizörün tekrar kullanılamaması, özellikle homojen süreçte reaksiyonun verimini sınırlandırmaktadır. pH 3 veya 3,5'in üzerine çıkarsa, demir hidroksit çökmesi nedeniyle büyük miktarlarda çamur üretilir ve ek işlem gerektirmektedir (Tarr 2003, Muthuvel ve Swaminathan 2007, Devi ve ark. 2013).

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve PS gibi dezenfektanlar, içme suyu ve atık sularda tek başına kullanıldığında, meydana gelen serbest oksijen radikalleri nedeniyle mikroorganizmaların inaktivasyonunu sağlamaktadır. PS ile etkili bir bakteri inaktivasyonu için, uzun temas süreleri ve yüksek konsantrasyonlar gerektirdiğinden, suyun dezenfeksiyonunda, Fe<sup>+2</sup> gibi metal iyonlarıyla birlikte kullanılmaktadır (Garkusheva ve ark. 2017, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019a, Qi ve ark. 2018, Marjanovic ve ark. 2018).

- **Ozon/UV**

Aşağıdaki reaksiyonlardan görüleceği gibi (Denklem 2.14-2.16), O<sub>3</sub> fotolizi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretir ve bu nedenle O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV İOP'lerinde bulunan organik yıkım mekanizmalarının tümünü içerir (Kommineni ve ark. 2008, Peyton ve Glaze 1988):



- **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**

Hidrojen peroksit, 200 ile 300 nm arasında değişen dalga boylarındaki UV radyasyonları ile fotolize edilebilir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molekülünün O–O bağının homolitik yayılımını sağlar. Ayrıca ikincil reaksiyonlarla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ayrışmasına katkıda bulunabilecek HO•'nin oluşumuna yol açar (Denklem 2.17-2.22) (Hernandez ve ark. 2002, Zaviska ve ark. 2009, Buxton ve ark. 1988):



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

Serbest radikallerin üretim hızını, UV lambaların özellikleri (emiyon spektrumu, güç vb.) ve ortamın fizikokimyasal özellikleri (pH, UV radyasyonlarının iletimi, bulanıklık) dahil olmak üzere farklı önemli parametrelere bağlıdır (Crissot 1996). Genel olarak reaksiyon hızı, alkali ortamda (pH>10) daha büyüktür. Bu durum, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin iyonizasyonundan kaynaklanan HO<sub>2</sub>• anyonunun UV radyasyonlarını güçlü bir şekilde absorbe edeceği ve serbest radikaller (HO<sub>2</sub>• ve HO•) üretebileceği gerçeğine dayanmaktadır. İOP'nin bir dezavantajı, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin molar absorpsiyon katsayısının UV bölgesinde nispeten zayıf olmasıdır. Sonuç olarak, organik kirleticilerin verimli bir oksidasyonu için oldukça güçlü bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun kullanılması gerekmektedir (Oturan ve Aaron 2014).

İçme suyu ve atıksularda UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> işleminin, mikroorganizmaların dezenfeksiyonu, eser organik kirletici maddelerin kontrolü ve arıtılmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır (Shu ve ark. 2016, Semitsoglou-Tsiapou ve ark. 2016).

- **Foto-Fenton**

UV radyasyonunun Fenton reaksiyonlarını hızlandırdığı, böylece aromatik ve alifatik bileşikler de dahil olmak üzere organik kirleticilerin bozunma derecesini desteklediği ve asidik pH'ta daha fazla etkinlik sağladığı yaygın olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle Foto-Fenton prosesi UV radyasyonu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe tuzları içermektedir. Bu proses yüksek derecede kirlenmiş atık suyu arıtmanın en umut verici yollarından biri olarak kabul edilmiştir (Sedlak ve Andren 1991, Pignatello 1992, Cuerda-Correa ve ark. 2020).

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

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



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



Foto-Fenton sistemi ekonomik, teknik olarak basit ve özellikle atık sulardan kirleticilerin ve antibiyotiklerin uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir.  $Fe^{+2}$  tuzları,  $H_2O_2$  ve asidik pH ayarı için gerekli olan sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ) kolayca temin edilebilen kimyasallardır. UV radyasyonunun kullanımı  $HO\bullet$  oluşumunu hızlandırır, böylece geleneksel Fenton işlemine kıyasla  $H_2O_2$  tüketimini azaltır (Cuerda-Correa ve ark. 2020).

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

- **Persülfat Temelli İOP'leri**

Sülfat radikali temelli İOP'ler geleneksel Fenton reaksiyonuna kıyasla çok daha geniş bir pH aralığında uygulanabilen Fenton benzeri bir teknolojidir (Chen ve ark. 2021). Son yıllarda İOP'lerinden olan  $SO_4^{\bullet-}$  proseslerine ilgi gittikçe artmaktadır.  $SO_4^{\bullet-}$ , en yaygın olarak PMS ve PS aktivasyonu ile üretilir (Arellano ve ark. 2019). Bu tezde ele

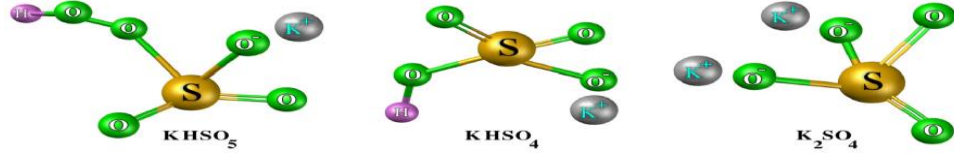
alınan *E. coli* ve *P. aeruginosa* üzerinde inaktivasyon etkileri araştırılan  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ve aktifleştirme yöntemleri bir sonraki bölümde daha ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

## 2.5. Sülfat Radikali ve Aktifleştirme Yöntemleri

Son yıllarda, İOP' lerinden olan  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  proseslerine ilgi gittikçe artmaktadır. Bu  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , en yaygın kullanılan PMS ve PS aktivasyonu ile üretilir (Arellano ve ark. 2019). Son on beş yılda, bazı araştırmacılar tarafından organik kirleticilerin ayrışması ve mikroorganizma inaktivasyonu için PMS yeni bir kimyasal oksidan olarak kullanılmaya başlanmıştır (Anipsitakis 2005, Anipsitakis ve Dionysiou, 2003, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019b). Bu inorganik oksidan, çoğunlukla organik kimyasalların sentezinde kullanılan PMS ( $\text{KHSO}_5$ ) anyonudur (Mirza-Aghayan ve ark. 2014). PMS anyonu, ilk olarak Heinrich Caro tarafından tarif edilen Caro'nun asidi veya peroksisülfürik asitten ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) türetilmektedir. Caro'nin asidi, nötr pH seviyelerinde suda hızla ayrışan çok reaktif ve güçlü bir asittir (Teixeira ve ark. 2013). Ayrıca, PMS dezenfeksiyon amacıyla yüzme havuzlarında klorsuz bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Anipsitakis ve ark. 2008, Jang ve ark. 2010, Solís ve ark. 2017). PMS, klor dezenfektanlarının yerini almak yerine, klor ile birlikte oksitleyici görevi görmektedir (Anipsitakis ve ark. 2008). Ayrıca 10.000 galon (yaklaşık 38 bin litre) havuz suyu başına yaklaşık 1-2 kilo PMS kullanılmaktadır. 25 ppm PMS ve 0,1 mg/L  $\text{Co}^{+2}$  varlığında, reaksiyondan 1 saat sonra *E. coli* kolonilerinin % 99,99 oranında uzaklaştırıldığı gözlenmiştir (Anipsitakis ve ark. 2008).

PMS'ın potasyum tuzu (Oxone),  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltisinin oleum ve bir alkali potasyum bileşiği ile reaksiyonu yoluyla hazırlanır. Oxone, çok kararlı, toksik olmayan, ucuz ve suda kolayca çözünür olan ( $20^\circ\text{C}$ ,  $>250$  g/L) beyaz bir kristalin katıdır (Hussain ve ark. 2013, Meunier ve ark. 1992, Ghanbari ve Moradi 2017). Şekil 2.10'da Oxone tuzunun moleküler yapısında görüldüğü gibi, oksijen kolayca reaktif olduğundan, Oxone ( $\text{KHSO}_5$ ) genellikle beyaz bir üçlü tuz ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) olarak daha kararlı bir formda bulunur.





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

Su çözeltilerdeki PMS, 3 gün içinde aktif oksijenin sadece %5'inin düşeceği şekilde nispeten karardır. Ayrıca PMS, pH<6 ve pH=12'de karardır.  $\text{HSO}_5^-$  ve  $\text{SO}_5^{2-}$  konsantrasyonlarının eşit olduğu pH=9'da minimum PMS karardılığı gözlenir ( $\text{pK}_{a2}=9,4$ ). Oysa pH<1'de PMS,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye hidrolize edilir (Saputra 2013, Ghanbari ve Moradi 2017). PMS iyonu, bir H atomunun bir  $\text{SO}_3$  grubu ile değiştirildiği bir  $\text{H}_2\text{O}_2$  türevidir (Yu ve ark. 2016). PMS'deki O-O bağının mesafesi 1.460 Å'dır (Flanagan ve ark.1984). PMS'nin bazı spesifik özellikleri Çizelge 2.7' de sunulmaktadır.

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

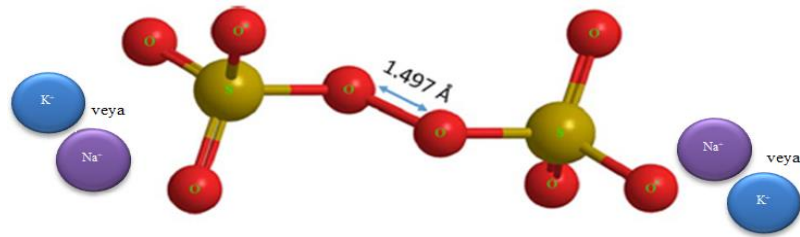
| Peroksimonosülfat iyonu           | Özellikleri                          |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Molekül ağırlığı                  | 113,0699 g/mol (Oxone olarak 614,74) |
| CAS numarası                      | 10058-23-8                           |
| Suda çözünürlük                   | (20°C' de > 250 g/L (Oxone bazlı))   |
| Formül                            | $\text{KHSO}_5^-$                    |
| O-O bağ ayrışma enerjisi (kJ/mol) | 377                                  |
| Diğer isimler                     | Karoat, Monopersülfat, Oxone, Curex  |

Diğer bir  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  kaynağı olan PS güçlü oksitleyici özelliklere sahip inorganik katı bir maddedir. En yaygın PS bileşikler amonyum persülfat, potasyum persülfat ve sodyum persülfattır (Ahmadi ve Ghanbari 2016, Yang ve ark. 2010). Amonyum tuzu, yeryüzünde amonyum ve nitrat kontaminasyonuna neden olur. Her üç tuz da 100°C veya daha yüksek bir sıcaklıkta ayrışır (Siegrist ve ark. 2011). Sulu çözeltide, oda sıcaklığında ve nötr pH'da PS iyonu oldukça stabildir. PS iyonu yavaşça hidrolize olur ve asidik pH' ta PMS veya hidrojen peroksit oluşturur. Reaksiyon hızı, azalan pH ile artar (Siegrist ve ark. 2011). Çizelge 2.8'de, en yaygın PS tuzlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri özetlenmektedir.

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

| Kimyasal ad                                        | Potasyum peroksidisülfat                     | Sodyum peroksidisülfat                        |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Fiziksel form                                      | Kristalin (triklinik)                        | Kristalin (monoklinik)                        |
| Erime noktası                                      | Yaklaşık 100°C'de ayrışır                    | Yaklaşık > 180°C'de ayrışır                   |
| Kaynama noktası                                    | Uygulanamaz                                  | Uygulanamaz                                   |
| Formül                                             | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |
| Molekül ağırlığı g / mol                           | 270,3                                        | 238,1                                         |
| 20°C'de kristal yoğunluğu (g/cc)                   | 2,48                                         | 2,59                                          |
| Renk                                               | Beyaz                                        | Beyaz                                         |
| Koku                                               | Yok                                          | Yok                                           |
| Kütle yoğunluğu (g/cc)                             | 1,30                                         | 1,12                                          |
| 25°C'de suda çözünürlük (g/100 g H <sub>2</sub> O) | 6                                            | 73                                            |
| 50°C'de suda çözünürlük (g/100 g H <sub>2</sub> O) | 17                                           | 86                                            |

PS, kullanılan diğer oksitleyicilerle karşılaştırıldığında (0,74 USD/kg) ucuzdur, ancak büyük ölçekli uygulamalar için hidrojen peroksitten daha pahalıdır. Bağ ayrılma enerjisi ve PS ([O<sub>3</sub>SOOSO<sub>3</sub>]<sup>-2</sup>)'nin bağ uzunluğu sırasıyla 140 kJ mol<sup>-1</sup> ve 1.497 Å olduğu bilinmektedir (Duan ve ark. 2015, Kolthoff ve ark. 1951, Behrman ve ark. 1999, Wacławek ve ark. 2017). Şekil 2.11'de PS tuzunun moleküler yapısı gösterilmiştir.



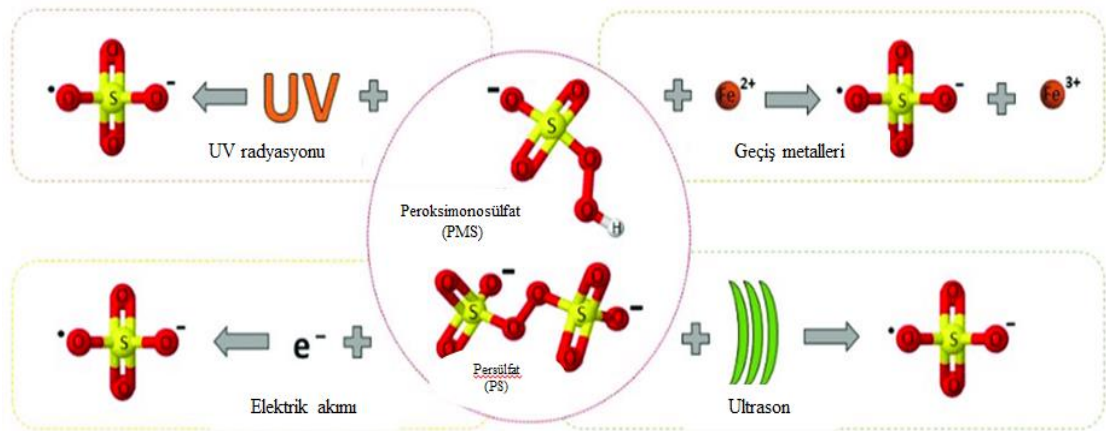
**Şekil 2.11.** PS tuzunun moleküler yapısı

Kimyasal oksidan kullanımı, serbest radikallerin üretilmesi için geleneksel bir yöntemdir. Bu oksidanlar, kendi başlarına kullanıldıklarında kalıcı kirleticilerin ayrışması için etkili olamamaktadır. Katalizörün yokluğunda PS ve PMS sırasıyla 2,1 V ve 1,82 V oksidasyon potansiyeline sahiptir (House 1961). Bu oksidasyon potansiyellerine sahip SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> leri, yalnızca atık suda değil, yüzey ve yeraltı sularında da yüksek toksisiteye ve kalıcılığa sahip birçok kirletici maddeyi ayrıştırabilirler (Guerra-

Rodriguez 2018, Reisner 2016, Wordofa ve ark. 2017). Bu nedenle, toksik ve dayanıklı kirleticilerin bozulması için serbest radikallerin üretilmesi gerekir.  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  nin üretilmesi için çeşitli aktivasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

$\text{SO}_4^{\bullet-}$  nin, esas olarak elektron transferi sırasında organiklerle reaksiyona girme tercihi nedeniyle  $\text{HO}^{\bullet}$ ’den (30-40  $\mu\text{s}$  veya 20 ns) daha uzun bir yarılanma ömrü vardır, buna karşın  $\text{HO}^{\bullet}$  seçici olmayan bir şekilde hareket eder (Lin ve Chen 2017, Zhou 2015).  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  i esaslı prosesler, esasen  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  nin önemli oksidasyon kabiliyeti ve ayrıca öncü oksidanların yavaş kullanımı nedeniyle, dirençli organiklerin parçalanması için çok verimli ve umut verici süreçler olarak bilinir.  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  uygulandığında, reaksiyon mekanizması normalde elektron aktarımıdır (Hu ve ark. 2016, Navalon ve ark. 2010).

$\text{SO}_4^{\bullet-}$  üretmek için, bir aktivatör varlığında PMS veya PS ayrıştırılmalıdır. PMS veya PS, kirleticilerin hızlı ve etkili bir şekilde parçalanması için güçlü bir elektron oksidan olan  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ni oluşturmak üzere aktive edilebilir.  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  nin aktivasyonu, ısı (termal), UV radyasyonu (fotoliz), iyonlaştırıcı radyasyon (radyolojik) veya kimyasal elektron transferi (kataliz) ile elde edilebilir (Braun 1996). PS’in katalitik, fotolitik ve termal aktivasyonu ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur (İke ve ark. 2018, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019a, Marjanovic 2018). Şekil 2.12’ de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  lerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri gösterilmiştir.  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  üretim süreçleri enerji ve katalizör aktivasyonları olarak iki kategoriye ayrılabilir (Şekil 2.13).



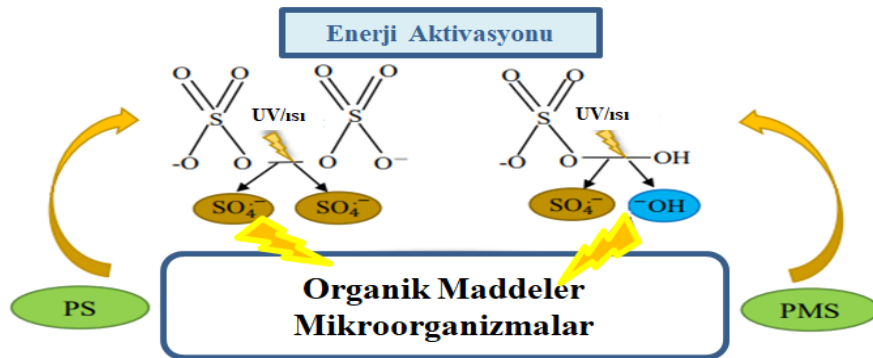
**Şekil 2.12.** Sülfat radikallerinin üretilmesi için kullanılan farklı aktivasyon yöntemleri (Arellano ve ark. 2019)



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

### 2.5.1. Enerji Aktivasyon Sistemleri

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



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

### **Termal (Isı) aktivasyonu**

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



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

### **Fotokimyasal aktivasyon**

Genellikle fotokimyasal aktivasyonda UV ışığı kullanılmaktadır. UV enerjisi, ısı ile aktive edilmiş PS ve PMS benzer şekilde O-O bağını koparmaktadır (Dogliotti ve Hayon 1967). UV aktivasyonunda, dalga boyu ve UV dozu önemli bir rol oynamaktadır. Diğer dalga boylarına kıyasla reaksiyon süresi kısa olduğu için en yaygın kullanılan dalga boyu 254 nm'dir (Xie ve ark. 2015, Gao ve ark. 2012, Shu ve ark. 2015, Lin ve Wu 2014). Fotokimyasal İOP'lerin  $SO_4^{\bullet-}$  nin öncüsü olarak PS'nin kullanıldığı bilinmektedir. Çünkü PS, PMS' ye göre ışığa daha duyarlıdır. (Hori ve ark. 2005, Zhang ve ark. 2015).

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

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

Rodríguez-Chueca ve ark. (2017a) yaptıkları çalışmada, simüle edilmiş ve gerçek şaraphane atık sularında, UV-A radyasyonu (370 nm) aktivasyonu ile oluşturulan serbest  $SO_4^{\bullet-}$  leri kullanılarak *E. coli*, *Bacillus mycoides*, *Staphylococcus aureus* ve *Candida albicans* mikroorganizmalarının inaktivasyonunu değerlendirmişlerdir. Simüle edilmiş şaraphane atıksuyunda 0,01 mmol/L PMS' nin UV-A radyasyonu ile aktivasyonu ile 90 dakika sonucunda, *E. coli*'nin tam inaktivasyonu (6,5 log) gerçekleşirken, *S. Aureus*'in 4 log ve *B. Mycoides*'in 3 log inaktivasyon gerçekleştiğini bildirmişlerdir. *C. albicans*'ın tam inaktivasyonu da daha yüksek dozlarda PMS (10 mmol/L) ile sağlamışlardır. Bu sonuçlar ile, PMS' nin UV aktivasyonu yoluyla üretilen  $SO_4^{\bullet-}$  lerinin, bakteri hücrelerinin inaktivasyonunda etkin bir yöntem olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Qi ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada, UV-A ve PMS kombinasyonunun bakteri inaktivasyonu ve atık su dezenfeksiyonuna etkisini incelemeyi amaçlamışlardır. İncelemeleri sonucu, 0,1 ve 1 mg/L PMS'nin, *E. coli*'nin inaktivasyonu üzerinde hiçbir etkisi olmadığını belirtmişlerdir. *E. coli* inaktivasyon etkinliği 10 mg/L PMS ile zamanla artmış ve 60 dakikalık temas süresinden sonra 4,39 log *E. coli* inaktivasyonu elde etmişlerdir. Atık su dezenfeksiyonu için UV-A ve PMS kombinasyonunun, tek başına PMS' ye göre *E. coli* inaktivasyonunu arttırdığını göstermiştir. *E. coli* inaktivasyonu, 0,1 ve 1 mg/L PMS varlığında UV-A radyasyonu ile önemli ölçüde artış göstermiştir. 60 dakika içinde sırasıyla, UV-A/PMS (0,1 mg/L) ve UV-A/PMS (1 mg/L) ile 4,04 ve 5,90 log *E. coli* inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Bu durum, UV-A radyasyonu altında PMS aktivasyonu ile üretilen  $HO^{\bullet}$  ve  $SO_4^{\bullet-}$  ten kaynaklanmaktadır.

### **Sonokimyasal aktivasyon**

Sonokimyasal aktivasyon, daha güvenli, daha temiz ortam koşulları altında çalışabilmesi nedeniyle diğer enerji aktivatörlerine göre önemli avantajlara sahiptir. Sonikasyon reaktörü, değiştirilmeden daha uzun süre kullanılabilir ve akış tipi reaktörlerde büyük ölçekli işlemler mümkündür (Tyagi ve ark. 2014).  $SO_4^{\bullet-}$  ve

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

Wei ve ark. (2017), PS'nin sonokimyasal aktivasyonu sırasında, üretilen HO• miktarının, üretilen SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> miktarından büyük olduğunu bildirmiştir. SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> ile su molekülleri arasındaki kavitasyon kabarcığı gerçekleşen reaksiyona bağlıdır. Sonokimyasal aktivasyon, termal aktivasyonun katkısıyla veya katkısı olmaksızın karbamazepin, bisfenol A, trikloroetan ve dioksanın bozunması için PS'yi aktive etmek üzere başarıyla kullanılmıştır (İke ve ark. 2018). PS'nin sonokimyasal aktivasyonu, daha yüksek kirletici bozunması için Fe (II) ve UV radyasyonu gibi diğer aktive edici tekniklerle birleştirilebilmektedir (Chakma ve ark. 2017, İke ve ark. 2018).

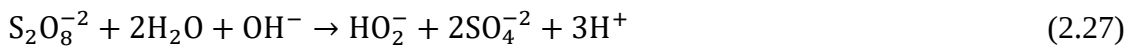
#### **Radyoliz aktivasyonu**

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

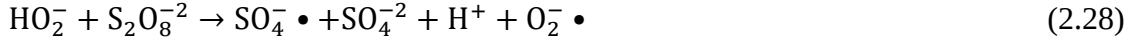
### **2.5.2. Katalizör Aktivasyon Sistemleri**

#### **Baz aktivasyonu**

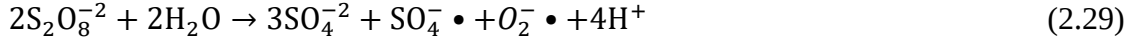
Baz aktivasyonu yüksek pH'ta gerçekleşmektedir. PS, baz katalizli hidroliz yoluyla PMS ve sülfata ayrışır. PMS hızla bazik pH'ta hidroperoksit ve sülfata ayrışır. Bu nedenle, bazla aktive edilen PS sistemlerinde saptanabilir PMS bulunması beklenmemektedir (Furman ve ark. 2010):



Hidroperoksit, SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> i ve sülfat oluşumuna neden olurken, hidroperoksit süperoksit oksitlenir (Furman ve ark. 2010):



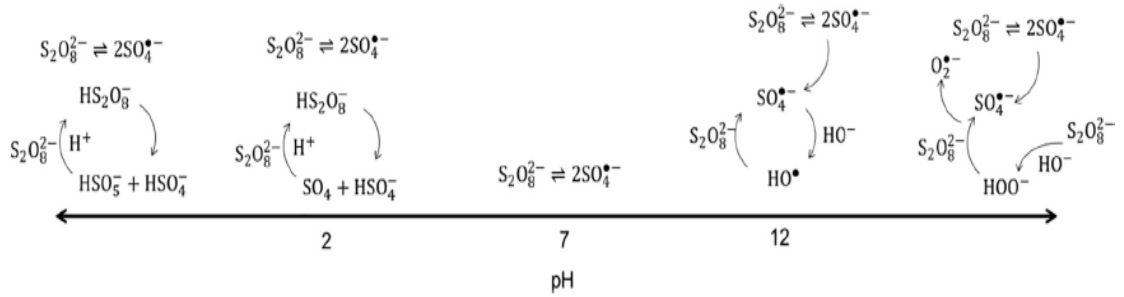
Ek olarak, belirli koşullar altında PS indirgeyici türler, süper oksit üretebilir. Hidrojen radikalının eklenmesiyle alkali aktivasyon koşulları altında PS, hem  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  lerini hem de süperoksiti üretir (Furman ve ark. 2010):



Yüksek alkali koşullarda,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  hidroksiti okside ederek  $\text{OH}^{\bullet}$ 'nin oluşumuna neden olur (Furman ve ark. 2010, Watts ve Teel 2006):



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



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

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





Hidrojen peroksit 1,77 V oksidasyon potansiyeline sahiptir ve çeşitli aktivatörlerin varlığında 2,8 V oksidasyon potansiyeline sahip OH•' ni oluşturabilir. Ek olarak, SO<sub>4</sub>•- leri suyla reaksiyona girdiğinde OH•' leri de üretilir. Daha güçlü asidik koşullar altında PS, 1,44 V oksidasyon potansiyeli ile PMS anyonları oluşturabilir:



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

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

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

### **Metal aktivasyonu**

PMS veya PS farklı enerji aktivatörleri tarafından etkin bir şekilde aktif hale getirilebilse de, yüksek enerji ihtiyacından kaçınmak ve işlemin karmaşıklığını ve maliyetlerini azaltmak nedeniyle geçiş metali bazlı aktivasyon saha uygulaması için en uygun olanıdır. Değişken değeriğe sahip geçiş metal iyonları gibi katalizörler, PMS'yi aşağıdaki reaksiyonlar yoluyla (Denklem 2.33, 2.34)  $SO_4^{\bullet-}$  leri ve hidroksil radikalleri oluşturacak şekilde aktive edebilir. Ayrıca denklem 2.35' te verildiği gibi PMS, oksitlenmiş metaller ile reaksiyona girerek sülfür pentoksit radikelinin ( $SO_5^{\bullet}$ ) üretilmesine neden olabilir.

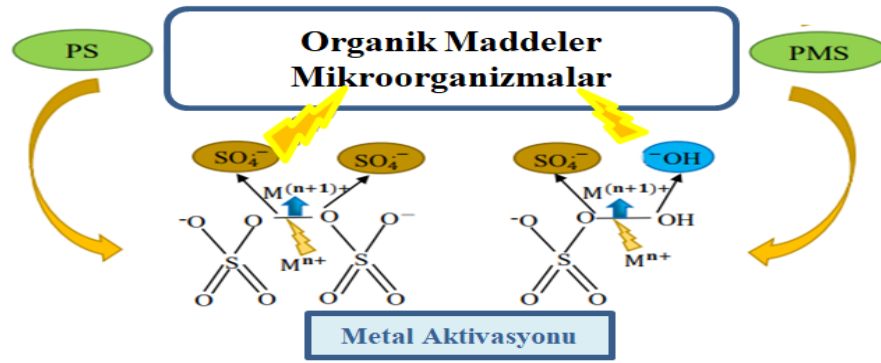


Metal bazlı katalizörler kullanılarak PS' nin aktivasyonu ile  $SO_4^{\bullet-}$  lerinin oluşumunda yer alan reaksiyonlar denklem 2.36' da verilmiştir (Arellano 2019).



$Co^{+2}$  ve  $Fe^{+2}$ , PMS'nin aktivasyonu için en yaygın kullanılan katalizörlerdir (Matzek ve Carter 2016).  $Cu^{+2}$  ve  $Ag^+$  ile PS aktivasyonu ise, zaman içinde yavaş ama sürekli serbest radikal oluşumu gösterir. PS'in çözünmüş  $Fe^{+2}$  iyonları ile aktivasyonu, diğer aktivasyon tekniklerine kıyasla daha düşük aktivasyon enerjisi (14,8 kcal/mol) gerektirir, bu da hızlı şekilde  $SO_4^{\bullet-}$  leri oluşturmak için büyük bir avantajdır. Diğer genel aktivatörler arasında bakır, gümüş, mangan ve seryum iyonları bulunur (Nfodzo ve Choi 2011, Devi 2016).

Şekil 2.16, hem heterojen hem de homojen metal katalizörler tarafından PS ve PMS'nin aktivasyon mekanizmasını göstermektedir. Metal katalizörlerin, PS aktivasyonu ile iki  $SO_4^{\bullet-}$  üretilirken, PMS aktivasyonu ile bir hidroksil ve bir  $SO_4^{\bullet-}$  üretilmektedir (Guerra-Rodríguez 2018).



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

Sularda bulunan zararlı mikroorganizmalar metal aktivasyonu ile oluşturulan  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  leriyle giderilebilmektedir. Anipsitakis ve ark. (2008) sülfat bazlı metal aktivasyon prosesinin *E. coli* bakterisi üzerine inaktivasyon etkisini incelediklerinde, Co/PMS sisteminin etkili bir dezenfeksiyon reaktifi olduğunu görmüşlerdir. Düşük PMS dozunda (25 ppm) ve düşük Co dozunda (0,1 ppm) arıtmanın 60. dakikasında %99,99 (4-log) *E. coli* inaktivasyonu sağlamıştır.

Wordofa (2014) yaptığı tez çalışmasında, potansiyel atık sudaki *E. coli* bakterisinin inaktivasyonunda  $\text{Fe}^{+2}$  ile aktive edilmiş PS' in etkinliğini incelemiştir. Hem PS hem de  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun, dezenfeksiyon etkinliği üzerinde doğrudan etkisi olduğu sonucuna varmıştır. Yüksek PS ve  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunda (3 mmol/L), maksimum bakteri inaktivasyonu (üç saatte 3,5 log) elde etmiştir. Hem PS hem de  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 2 ve 1 mmol/L' ye düştükçe, inaktivasyon hızının azaldığını gözlemlemiştir. Bunun nedenini, reaktan (PS ve  $\text{Fe}^{+2}$ ) konsantrasyonu ne kadar yüksekse  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  oluşumunun da o kadar yüksek olmasına bağlamıştır.

Rodríguez -Chueca ve ark. (2017a) tarafından yapılan çalışmada, simüle edilmiş ve gerçek şaraphane atık sularında, UV-A radyasyonu (370 nm) ve metal ( $\text{Fe}^{+2}$  veya  $\text{Co}^{+2}$ ) aktivasyonu ile oluşturulan serbest  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  leri kullanılarak *E. coli*, *Bacillus mycoides*, *Staphylococcus aureus* ve *Candida albicans* mikroorganizmalarının inaktivasyonunu değerlendirmişlerdir. Deneysel koşulları, simüle edilmiş atık suda mikroorganizmaların inaktivasyonu için  $\text{PMS} = 0.1 \text{ mM}$  ve  $\text{Fe}^{+2}$  veya  $\text{Co}^{+2} = 0.1 \text{ mM}$  olarak belirlemişlerdir. Gerçek şaraphane atıksuyunda aynı organizmaları inaktive etmek için beş kat reaktif

konsantrasyonu gerektiğini bildirmişlerdir. Simüle edilmiş atık suda, PMS'nin bir geçiş metali ( $\text{Fe}^{+2}$  veya  $\text{Co}^{+2}$ ) kullanılarak metal aktivasyonu, özellikle maruz kalma süresinin ilk dakikalarında inaktivasyon oranını hızlandırarak mikroorganizmaların 1 ila 3 log değerlerine ulaştığını bulmuşlardır.

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

Wordofa ve ark. (2017),  $\text{Fe}^{+2}$  ile aktive edilmiş PS'ın patojenik bir *E. coli* suşu üzerindeki dezenfeksiyon etkisini incelemiştir. PS aktivasyonunun ve ardından  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  maruziyetinin patojenik *E. coli* canlılığını kaybetmesine neden olduğu sonucuna varmışlardır. Bu dezenfeksiyon ile *E. coli* inaktivasyonunda kinetik bir indüksiyon fazı ve ardından hızlı bir birinci derece bozunma fazı meydana gelmiştir. PS ve  $\text{Fe}^{+2}$  dozajları, indüksiyon fazının süresini ve dezenfeksiyon oranını önemli ölçüde etkilemektedir.  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  maruziyetinin,  $\text{HO}^{\bullet}$  maruziyetinden 5 kat daha hızlı *E. coli* inaktivasyonuna neden olduğunu göstermektedir.  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 'ün inaktivasyon hızının daha fazla olması, *E. coli* hücre zarlarının yüzeyindeki yüksek seçici reaktivitesiyle ilişkilendirilmiştir.

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

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

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

##### 3.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılacak  $\text{SO}_4^{\bullet}$  üretmek amacıyla potasyum peroksidisülfat (Fluka, kütlece  $\geq 99\%$ ) ve sodyum peroksidisülfat (Merck,  $\geq 99\%$ ) çözeltileri kullanılmıştır. Potasyum peroksimonosülfat (Oxone, Sigma Aldrich) kimyasalı kullanılarak monosülfat çözeltisi hazırlanmıştır. Metal aktivasyonu deneylerinde, geçiş elementi olarak kullanılacak demir iyonu, demir (II) sülfat hepta hidrattan (Merck,  $99\%$ ) hazırlanmıştır. Bakteriler için kültür ortamı olarak Plate Count Agar (PCA, Merck, 1 05463 0500) kullanılmıştır (Rincon ve Pulgarin 2000).

##### 3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneysel çalışmalarda;

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





**Şekil 3.2.** UV-C Lambası

### **3.3. Deneysel Çalışma**

#### **3.3.1. UV-C Radyasyonu ile İnaktivasyon**

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

Sadece tuz etkisinin bakteri inaktivasyonuna etkisini (şahit deneyleri) incelemek için reaktöre 2 L saf su doldurulmuştur ve suyun içerisine gerekli miktarda bakteri eklenmiştir. Daha sonra suyun içerisine 0,1, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L konsantrasyonlarında  $K_2S_2O_8$ ,  $Na_2S_2O_8$  ve Oxone ilave edilmiştir ve homojenliğin sağlanması için karıştırılmıştır. Zamana bağlı bakteri inaktivasyonunu belirlemek üzere 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60, 90 ve 120 saniyelerinde reaktörden su örnekleri alınmıştır. Alınan su örneklerinin mikrobiyolojik analizi yapılmış ve pH değerleri ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar, iki tekrarlı gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.2. UV-C/Sülfat Tuzları ile İnaktivasyon

2 L'lik cam reaktörde başlangıç bakteri konsantrasyonu  $10^8$  CFU/mL olacak şekilde bakteri ilave edildikten sonra, farklı tuzların bakteri inaktivasyonu etkisini belirlemek için belirli dozlarda sülfat tuzları ilave edilmiştir. UV/ $K_2S_2O_8$  ve UV/ $Na_2S_2O_8$  prosesleri ile  $PS^-$  iyonlarının bakteri inaktivasyonuna etkisini belirlemek için belirli konsantrasyonda (0,1, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L)  $K_2S_2O_8$  ve  $Na_2S_2O_8$  tuzundan ve UV/Oxone prosesi ile monosülfat iyonlarının bakteri inaktivasyonuna etkisini belirlemek için ise belirli konsantrasyonda (0,1, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L) Oxone tuzundan ilave edilmiştir. Ardından UV ışığı çalıştırılmıştır. Zamana bağlı bakteri inaktivasyonunu belirlemek üzere 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60, 90 ve 120. saniyelerinde reaktörden su örnekleri alınmıştır. Alınan su örneklerinin mikrobiyolojik analizi yapılmış ve pH değerleri ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar, iki tekrarlı gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.3. Sülfat Tuzları/ $Fe^{+2}$ ile İnaktivasyon

Fenton prosesi olan  $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$  prosesinin bakteri inaktivasyonuna etkisini belirlemek için 3 mmol/L konsantrasyonlarında  $K_2S_2O_8$  tuzu ve 1:0,05, 1:0,33 ve 1:1 (Qi ve ark. 2018) oranı olacak şekilde  $Fe^{+2}$  kullanılmıştır.  $K_2S_2O_8$ 'ın  $Fe^{+2}$  ile aktifleştirmesi durumunda  $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$  oranları Çizelge 3.1' de belirtilmiştir. Reaktöre 2 L saf su doldurulmuştur ve suyun içerisine bakteri eklenmiştir. Üzerine  $K_2S_2O_8$  tuzu ve  $Fe^{+2}$  ilave edilmiştir. Zamana bağlı bakteri inaktivasyonunu belirlemek üzere 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60 ve 90. saniyelerinde reaktörden su örnekleri alınmıştır. Alınan su örneklerinin mikrobiyolojik analizi yapılmış ve pH değerleri ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar, iki tekrarlı gerçekleştirilmiştir.



**Çizelge 3.1.**  $K_2S_2O_8$ 'ın  $Fe^{+2}$  ile aktifleştirmesi durumunda  $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$  oranları

| $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ | $K_2S_2O_8$<br>(mmol/L) | $Fe^{+2}$ (mmol/L) |
|---------------------|-------------------------|--------------------|
| 1/0,05              | 3                       | 0,15               |
| 1/0,33              | 3                       | 1                  |
| 1/1                 | 3                       | 3                  |

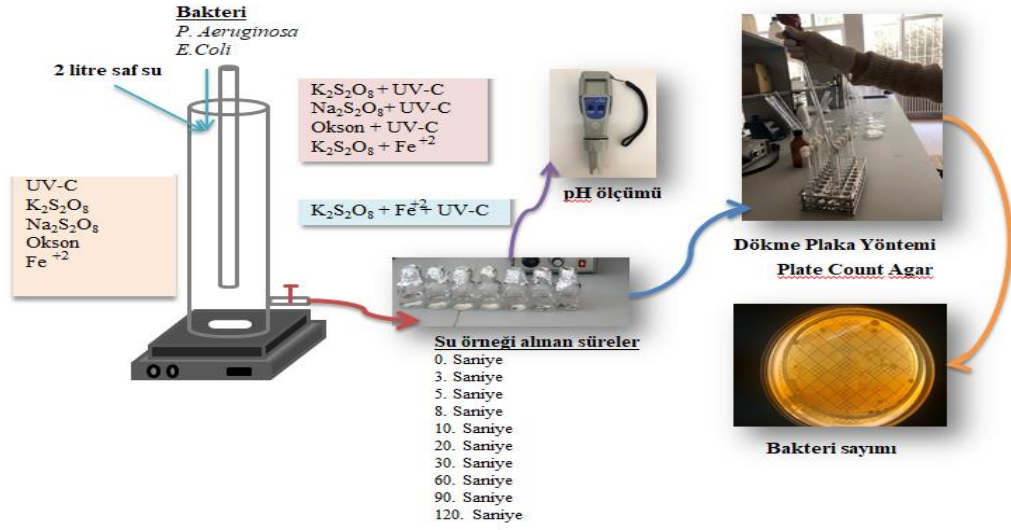
#### 3.3.4. UV-C/ $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ İnaktivasyonu

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

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

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

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



**Şekil 3.3.** Sülfat tuzu, UV-C ve  $Fe^{+2}$  kaynaklı aktivasyon prosesleri ile dezenfeksiyon deneyi

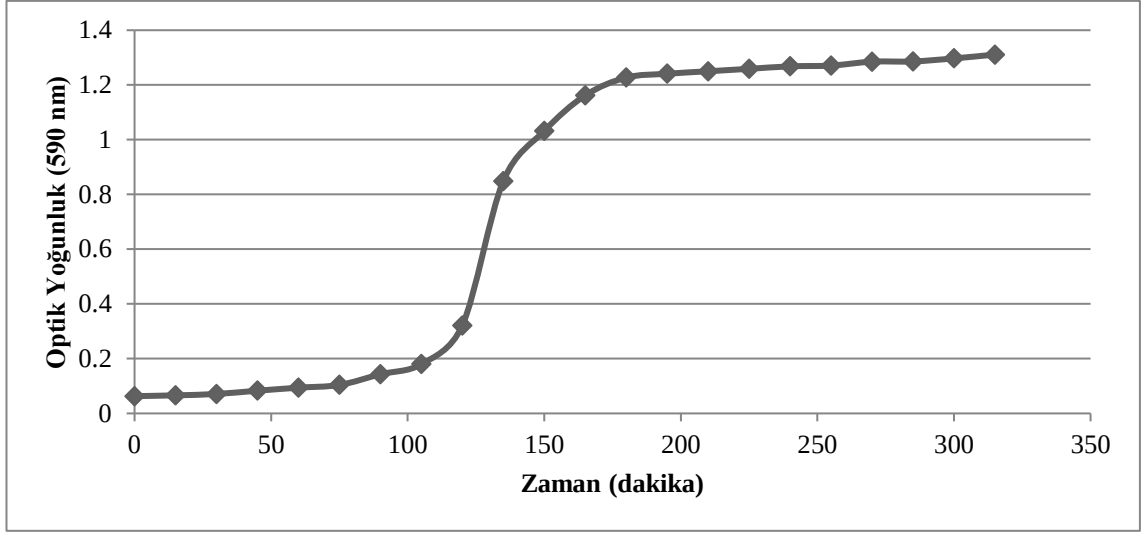
### 3.4. Yöntem

#### 3.4.1. Bakteri kültürlerinin hazırlanması ve sayımı

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

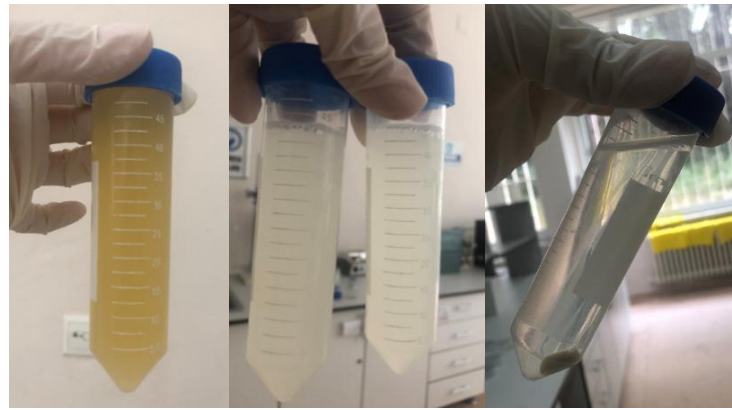
#### *Escherichia coli*

*E. coli* (ATCC 25922) kültürünün stok çözeltisinin hazırlanması için 200 ml' lik steril (15 dk, 121°C ve 1,5 atm'de) Tryptic Soy Broth'a (TSB, Merck 1 05459 0500) bakteriler aşılanarak süspansiyon elde edilmiş ve orbital inkübatörde 18 saat 37 °C' de inkübe edilmiştir. İnkübe edilmiş bakteri süspansiyondan belirlenen miktarda alınıp 200 ml' lik steril TSB' a aşılanarak yeni süspansiyon elde edilmiştir. Büyüme fazı eğrisini belirlemek üzere, aşılanan bu süspansiyon orbital inkübatörde inkübe edilirken 15 dakika da bir spektrofotometrede 590 nm dalga boyunda optik yoğunluk ölçülmüştür. Şekil 3.4' de verilen büyüme fazı eğrisinde *E. coli* kültürünün 3 saat içinde durgun faza ulaştığı belirlenmiştir. *E. coli* kültürü, belirlenen durgun faz süresince orbital inkübatörde inkübe edilmiştir.



**Şekil 3.4.** *E. coli* büyüme fazı eğrisi

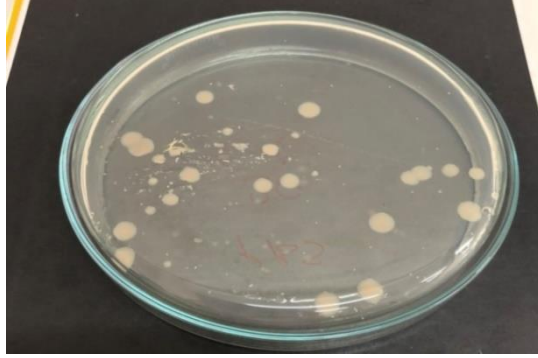
Bakteri süspansiyonu daha sonra 50 ml' lik steril santrifüj tüplerine aktarılmıştır. Tüpler 8000 rpm 26°C' de 10 dakika santrifüjlenmiştir ve tüplerde oluşan çökelek dağılmayacak şekilde üzerindeki sıvı dökülmüştür. Bakteri çökeleği iki kez de 50 mL fosfat tampon çözeltisi (PBS; 1 L saf suda pH 7, 1,25 mL fosfat tamponu ve 5 mL  $MgCl_2$ ) ile yıkanmıştır. Santrifüj tüplerinde oluşan süspansiyonlar ve çökelek Şekil 3.5' de verilmiştir. *E. coli*' nin stok süspansiyonu, nihai çökelek 50 mL PBS içerisinde yeniden süspanse edilmesi suretiyle hazırlanmıştır ve 4°C' de saklanmıştır. *E. coli*' nin stok süspansiyonu  $10^8$ - $10^9$  CFU/mL civarında elde edilmiştir.



**Şekil 3.5.** Santrifüj tüplerindeki süspansiyonlar ve çökelek

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

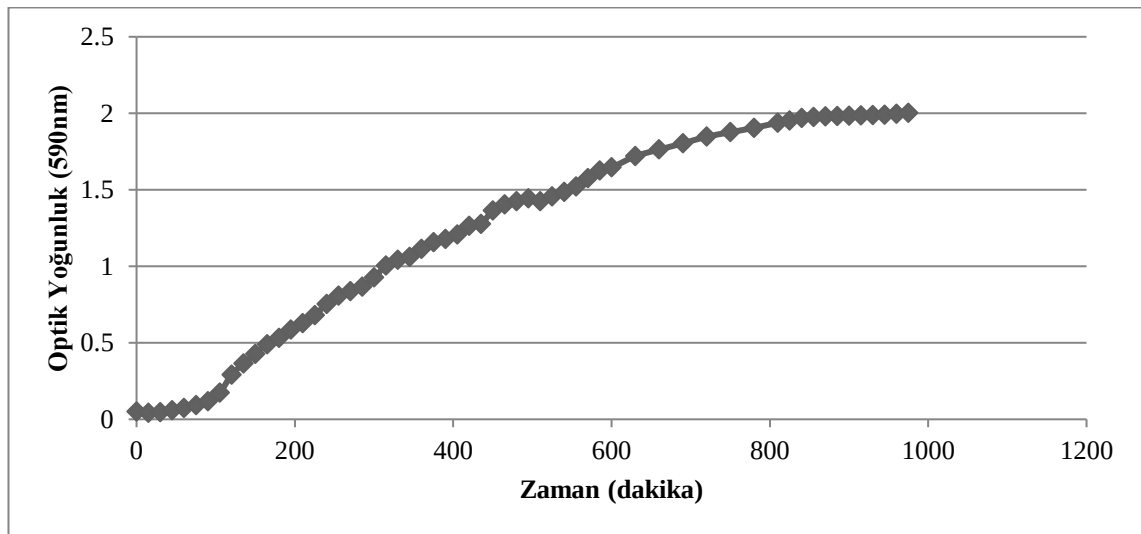
Şekil 3.6’de *E. coli*’ nin inkübasyon sonunda petrilerde oluşan krem renkli kolonileri görülmektedir.



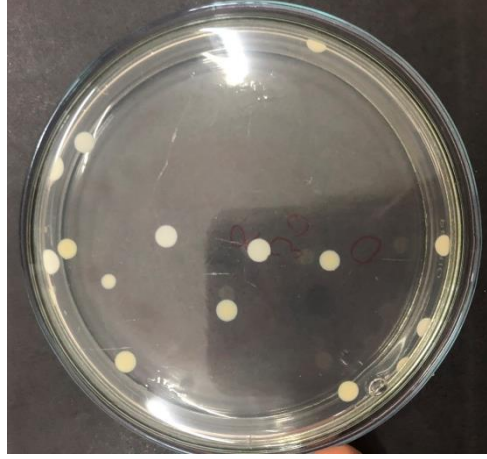
Şekil 3.6. *E. coli* kolonileri

#### *Pseudomonas aeruginosa*

*P. aeruginosa* (ATCC 15442) kültürünün hazırlanması için *E. coli* kültürünün hazırlandığı adımlar uygulanmıştır. *P. aeruginosa* kültürüne ait büyüme eğrisi Şekil 3.7’ da verilmiştir. *P. aeruginosa* için durgun fazın başlangıcı olarak 840 dk belirlenmiştir. *P. aeruginosa*’ nın stok süspansiyonu  $10^8$ - $10^9$  CFU/mL civarında elde edilmiştir. Şekil 3.8’de inkübasyon sonunda petrilerde oluşan krem renkli *P. aeruginosa* kolonileri gösterilmiştir.



Şekil 3.7. *P. aeruginosa* büyüme fazı eğrisi



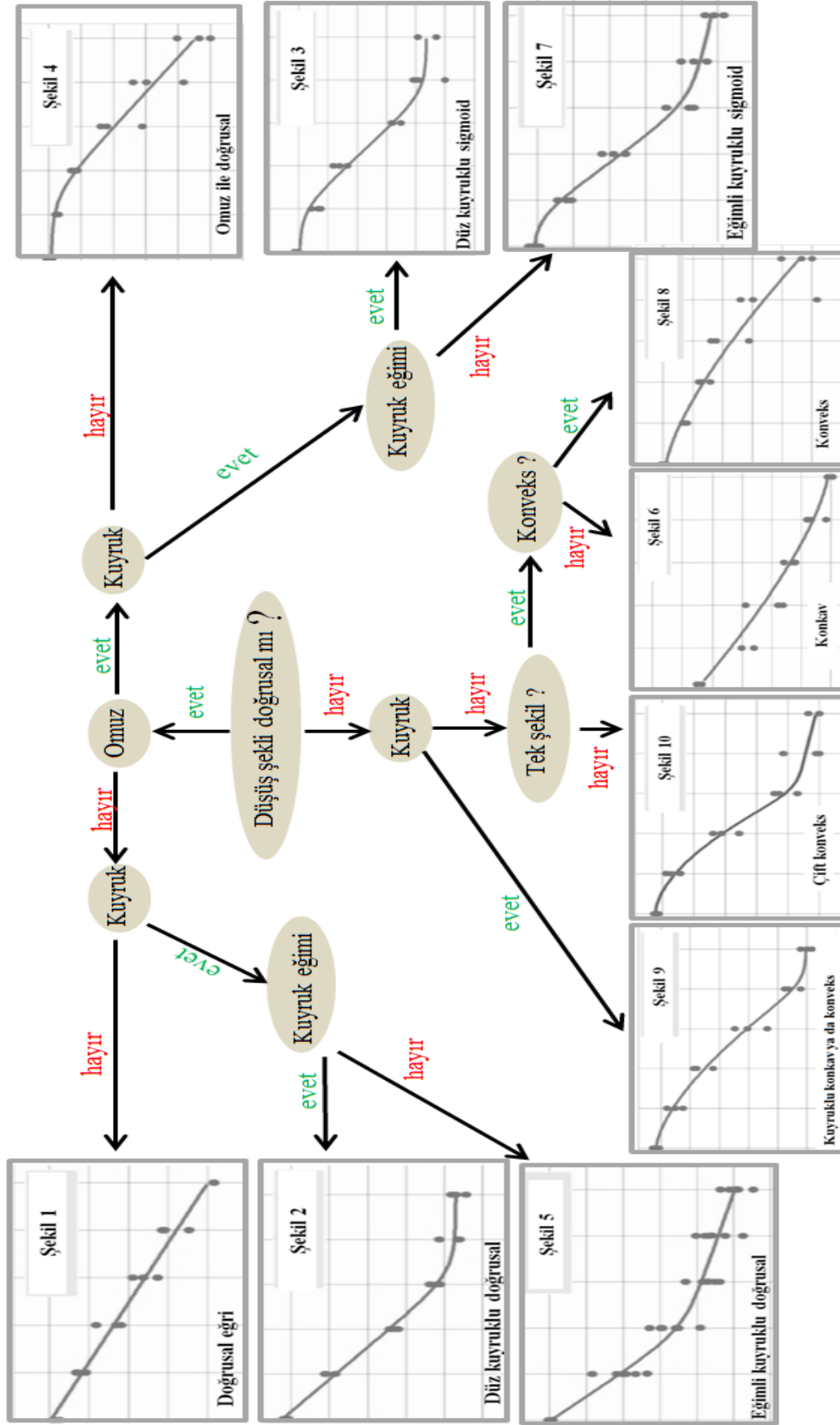
**Şekil 3.8.** *P. aeruginosa* kolonileri

### 3.4.2. İnaktivasyon Katsayılarının Hesaplanması

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

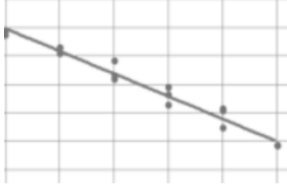
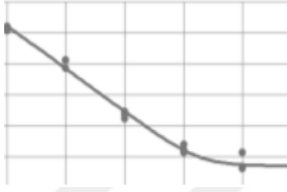
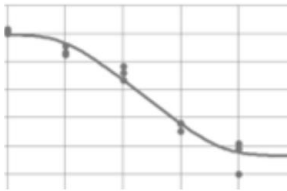
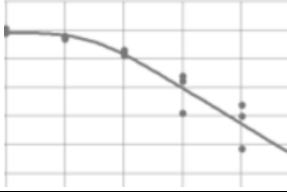
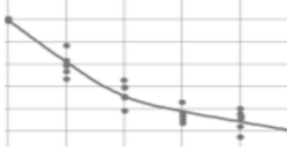
Eğrinin şekli ve ilişkili model tipi farklı bakteri kültürleri için değişebilir. Ayrıca bakteri hücreleri stres yoğunluğundan (konkav, konveks veya sigmoidal), fizyolojik durumu, büyüme fazından (üstel veya sabit faz) ve stres öncesi koşullardan etkilenmektedir. İnaktivasyon eğrisindeki omuz etkisi strese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





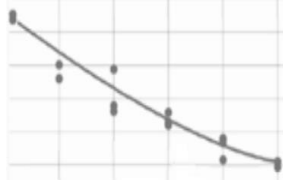
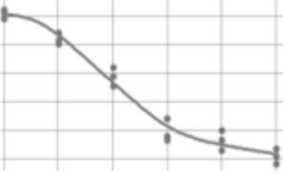
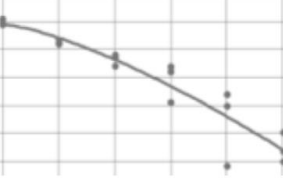
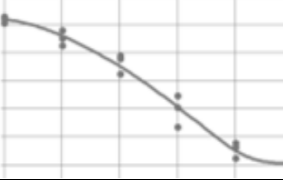
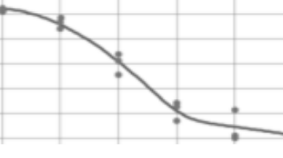
**Şekil 3.9.** Anahtar tanımlayıcı özelliklerini kullanarak bakteriyel inaktivasyon eğrilerinin şeklini belirleme

**Çizelge 3.3.** İnaktivasyon eğrisine göre model tipinin belirlenmesi

| Şekil                                                                                                                           | Ginafit'te Uygulanabilir Modeller                           | Model Yapısından Çıkarımlar/Varsayımlar                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Şekil 1</b><br><b>Doğrusal</b><br>          | Log-lineer<br><br><br>Weibull + kuyruk<br><br>Bifazik model | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Geleneksel birinci dereceden inaktivasyon kinetiği denklemi (Bigelow ve Esty 1920)</li> <li>- Tüm bakteriyel hücrelerin eşit duyarlılığa sahip olduğunu ve inaktivasyonun rastgele ölümcül tedavi alma şansına bağlı olduğunu varsayar (Bigelow ve Esty 1920).</li> </ul> <p>Not: Bu modeller, temel yanıtı bağlı olarak klasik Log-lineer regresyonu çoğaltan sağkalım eğrileri üretebilir, ancak verilerin modellenmesi için en uygun seçenek olmayabilir (Geeraerd ve ark. 2000).</p> |
| <b>Şekil 2</b><br><b>Bifazik</b><br>          | Log-lineer + kuyruk<br><br><br>Bifazik model                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Eklenen kuyruk parametresi ile geleneksel birinci dereceden inaktivasyon kinetiği denklemi (Geeraerd ve ark., 2000)</li> <li>- Başlangıçta büyük bir alt popülasyon olduğunu, yani strese daha duyarlı olduğunu (ilk düşüş) ve strese karşı daha dirençli bir küçük alt popülasyon olduğunu varsaymaktadır (kuyruk) (Cerf 1977)</li> </ul>                                                                                                                                               |
| <b>Şekil 3</b><br><b>Sigmoidal</b><br>       | Log-lineer<br>+ omuz<br>+ kuyruk                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Kuyruk ve omuz için eklenen parametrelerle geleneksel birinci dereceden inaktivasyon kinetiği denklemi (Geeraerd ve ark. 2000; Greenacre ve ark., 2003; Marquenie ve ark. 2003, Mossel ve ark. 1995)</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Şekil 4</b><br><b>Lineer, omuz</b><br>    | Log-lineer + omuz                                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Eklenen omuz parametresi ile geleneksel birinci dereceden inaktivasyon kinetiği denklemi (Geeraerd ve ark. 2000, Mossel ve ark. 1995)</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Şekil 5</b><br><b>Bifazik, kuyruk</b><br> | Bifazik model                                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Başlangıçta büyük bir alt popülasyon, strese daha duyarlı (başlangıç dik ve sabit düşüş) ve strese daha dirençli bir küçük alt popülasyon (daha yumuşak sabit düşüş) varsayar (Cerf 1977).</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                    |



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

| Şekil                                                                                                                                 | Ginafit'te Uygulanabilir Modeller | Model Yapısından Çıkarımlar/Varsayımlar                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Şekil 6</b><br><b>Konkav</b><br>                  | Weibull                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Şekil parametresi (<math>p &lt; 1</math>) içbükey şekli açıklamaktadır.</li> <li>- Otonom olmayan model, yani D zamana göre değişmektedir (Mafart ve ark. 2002, Peleg ve Cole 1998, Van oekel 2002)</li> </ul> |
| <b>Şekil 7</b><br><b>Sigmoidal, kuyruk</b><br>       | Bifazik + omuz                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- En karmaşık şekil</li> <li>- Bifazik modeli ve Geeraerd ve ark. (2000) omuz parametresi (Geeraerd ve ark. 2005)</li> </ul>                                                                                     |
| <b>Şekil 8</b><br><b>Konveks</b><br>               | Weibull                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Şekil parametresi (<math>p &lt; 1</math>) dışbükey şekli açıklamaktadır.</li> <li>- Otonom olmayan model: D zamana göre değişir (Mafart ve ark. 2002, Peleg ve Cole 1998, Van Boekel 2002).</li> </ul>         |
| <b>Şekil 9</b><br><b>Konveks ya da konkav,</b><br> | Weibull + kuyruk                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Şekil parametresi dışbükey/içbükey şekli açıklamaktadır</li> <li>- Otonom olmayan model, yani D zamana göre değişir (Albert ve Mafart 2005)</li> </ul>                                                         |
| <b>Şekil 10</b><br><b>Çift konveks</b><br>         | Çift Weibull                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Başlangıçta büyük bir alt popülasyon olduğunu, yani strese daha duyarlı (birinci dalga) ve strese karşı daha dirençli küçük alt popülasyonu (ikinci dalga) varsayar (Coroller ve ark. 2006).</li> </ul>        |

Çizelge 3.4. Model tiplerinin parametreleri ile denklemleri

| Model name                               | Model                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Model Parameters                                                      | Referans              |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| <b>Log lineer</b>                        | $N = N_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$                                                                                                                                                                                                                                                               | k                                                                     | Bigelow ve Esty 1920  |
| <b>Log lineer + omuz</b>                 | $N = N_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \cdot (\exp(k \cdot Sl)) / (1 + (\exp(k \cdot Sl) - 1) \cdot \exp(-k \cdot t))$                                                                                                                                                                                | k, Sl,                                                                | Geeraerd ve ark. 2000 |
| <b>Log lineer + kuyruk</b>               | $N = (N_0 - N_{res}) \cdot \exp(-k \cdot t) + N_{res}$                                                                                                                                                                                                                                         | k, N_res                                                              | Geeraerd ve ark. 2000 |
| <b>Log lineer kuyruk + omuz + kuyruk</b> | $N = (N_0 - N_{res}) \cdot \exp(-k \cdot t) \cdot (\exp(k \cdot Sl)) / (1 + (\exp(k \cdot Sl) - 1) \cdot \exp(-k \cdot t)) + N_{res}$                                                                                                                                                          | k, N_res, Sl                                                          | Geeraerd ve ark. 2000 |
| <b>Weibull</b>                           | $N/N_0 = 10^{-(t/a)^n}$                                                                                                                                                                                                                                                                        | a, n                                                                  | Mafart ve ark. 2002   |
| <b>Weibull kuyruk</b>                    | $N = (N_0 - N_{res}) \cdot 10^{-(t/a)^n} + N_{res}$                                                                                                                                                                                                                                            | a, n, Nres                                                            | Albert ve Mafart 2005 |
| <b>Double Weibull</b>                    | $N(t) = (N_0 / (1 + 10^\alpha)) \cdot ((10^{((t/a_1)^{n_1} + \alpha)} + (10^{((t/a_2)^{n_2})}))$                                                                                                                                                                                               | a <sub>1</sub> , a <sub>2</sub> , n <sub>1</sub> , n <sub>2</sub> , α | Coroller ve ark. 2006 |
| <b>Bifazik model</b>                     | $N = N_0 (f \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + (1-f) \cdot \exp(-k_2 \cdot t))$                                                                                                                                                                                                                        | f, k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub>                                    | Cerf 1977             |
| <b>Bifazik omuz</b>                      | $\log_{10}(N) = \log_{10}(N_0) + \log_{10}(f \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \cdot (\exp(k_1 \cdot Sl)) / (1 + (\exp(k_1 \cdot Sl) - 1) \cdot \exp(-k_1 \cdot t)) + (1-f) \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \cdot (\exp(k_2 \cdot Sl)) / (1 + (\exp(k_1 \cdot Sl) - 1) \cdot \exp(-k_1 \cdot t))^{(k_2/k_1)})$ | f, k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> , Sl                               | Geeraerd ve ark. 2006 |

k: spesifik inaktivasyon katsayısı; N: t zamanında mikrobiyal popülasyon; N<sub>0</sub>: sıfır zamanında mikrobiyal popülasyon; N<sub>res</sub>: kalıntı nüfus yoğunluğu; Sl: omuz uzunluğu; a: scale parametresi; n: şekil parametresi; k<sub>1</sub> ve k<sub>2</sub>: iki alt popülasyonun spesifik inaktivasyon oranları; f: daha az dirençli bir alt popülasyonda başlangıç popülasyonunun fraksiyonu.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, içme suyu arıtımında kullanılacak ileri dezenfeksiyon süreçlerine bir alternatif oluşturarak katkı sağlamak için UV-C, Fenton ve Foto-fenton prosesleri ile elde edilen  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  nin, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterileri üzerindeki inaktivasyon etkileri araştırılmıştır. UV-C ve  $\text{Fe}^{+2}$  ile aktifleştirmek üzere farklı sülfat tuzları ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve Oxone) kullanılarak, bu tuzların bakteri giderimine etkileri değerlendirilmiştir.

Tüm deneylerde, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin başlangıç konsantrasyonları yaklaşık  $10^8$  CFU/ml olarak kullanılmıştır. UV-C ile  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  oluşturmak için deneylerde beş farklı dozda (0,1, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  tuzu ve dört farklı dozda (0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve Oxone tuzları kullanılmıştır. Sülfat tuzlarının dozundaki artış bakteri inaktivasyonunu arttırmıştır. Fenton ve Foto-fenton proseslerinde  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  oluşturmak için ise üç farklı dozda (0,15, 1 ve 3 mmol/L)  $\text{Fe}^{+2}$  kullanılmıştır. 1 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  dozunda optimum inaktivasyon verimi olduğu görülmüştür.

### 4.1. UV-C ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi

Farklı sülfat tuzlarının ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve Oxone) UV-C ile aktifleştirilmesi sonucu oluşan  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  lerinin, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyonuna etkisi incelenmiştir.

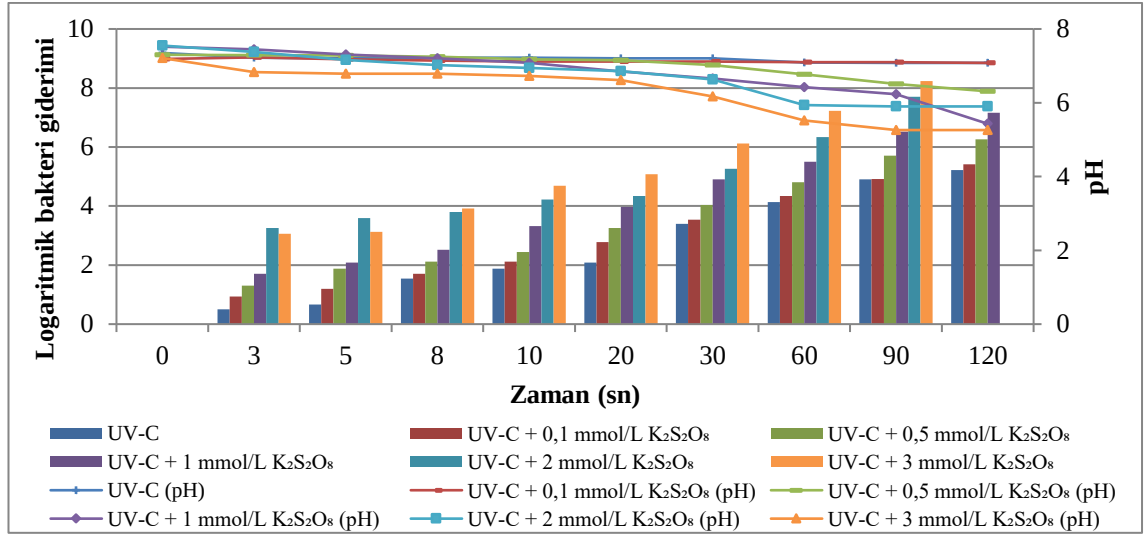
#### a. *E. coli*

UV-C ve üç farklı sülfat tuzu ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve Oxone) kullanılarak oluşturulan  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  lerinin *E. coli* inaktivasyonuna etkisinin araştırıldığı deneylerde beş farklı dozda  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  tuzu (0,1, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L) kullanılmıştır. Deneylerde bakteri konsantrasyonu yaklaşık  $10^8$  CFU/mL olarak belirlenmiştir. 120 sn'lik deney süresi boyunca 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60, 90 ve 120. sn'lerde UV reaktöründen su örnekleri alınarak giderim verimleri tespit edilmiştir. Deneylerde kullanılan PS kaynağı  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  tuzunun inaktivasyonda bir etkisi olup olmadığını ortaya koymak için 0,1, 0,5, 1, 2 ve 3

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

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

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

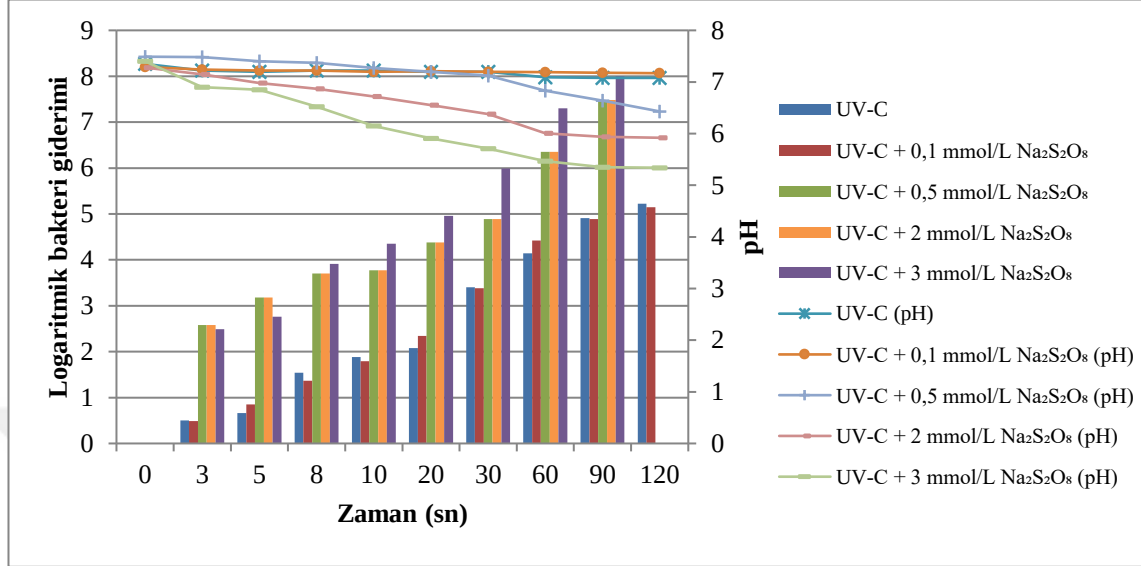


**Şekil 4.1.** UV-C ve UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> proseslerinin pH değişimi ve *E. coli* inaktivasyonuna etkisi

UV-C ile bir diğer PS kaynağı olan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>'in birlikte kullanıldığı proseslerde Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> konsantrasyonlarının *E. coli* inaktivasyonuna etkisi belirlenmiştir (Şekil 4.2). PS kaynağı Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> tuzunun bakteri inaktivasyonunda tek başına etkisini ortaya koymak için 0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L konsantrasyonlarında deneyler yapılmış ve bakteri inaktivasyonunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuç literatür ile paralellik göstermektedir. Marjanovic ve ark. (2018) PS anyonlarının etkilerini değerlendirmek için yaptıkları çalışmada tek başına (aktivasyon araçları olmadan) farklı Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> konsantrasyonlarında *E. coli* sayılarının sabit (5 saat temas süresinde) kaldığını görmüşlerdir.

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> tuzunun UV-C ile aktivasyonu sonucunda *E. coli* inaktivasyonu UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> inaktivasyonuna benzerlik göstermiştir. UV-C ile 0,1 ve 0,5 mmol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> kullanıldığında 120. sn' de sırasıyla 5,15 log ve 6,25 log *E. coli* giderimi gerçekleşirken, 2 ve 3 mmol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> kullanıldığında 90. sn'de sırası ile 7,48 log ve 8 log inaktivasyon gerçekleşmiştir. Deneylerde 0,1 mmol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> konsantrasyonunu arttırdığımızda SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> oluşumu arttığı için yüksek verimlilikte bakteri inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Bu dezenfeksiyon işlemleri bir yan ürün olarak sülfat üretse de, EPA' ya göre içme suyunda 250 mg/L'nin altında bulunması sağlık sorunu oluşturmamaktadır (EPA 2003). Sülfat oluşumu, PS gibi kimyasalların optimum dozajı

kontrol edilerek, PS' den  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  oluşum veriminin artırılmasıyla en aza indirilebilir (Wordofa ve ark. 2017).

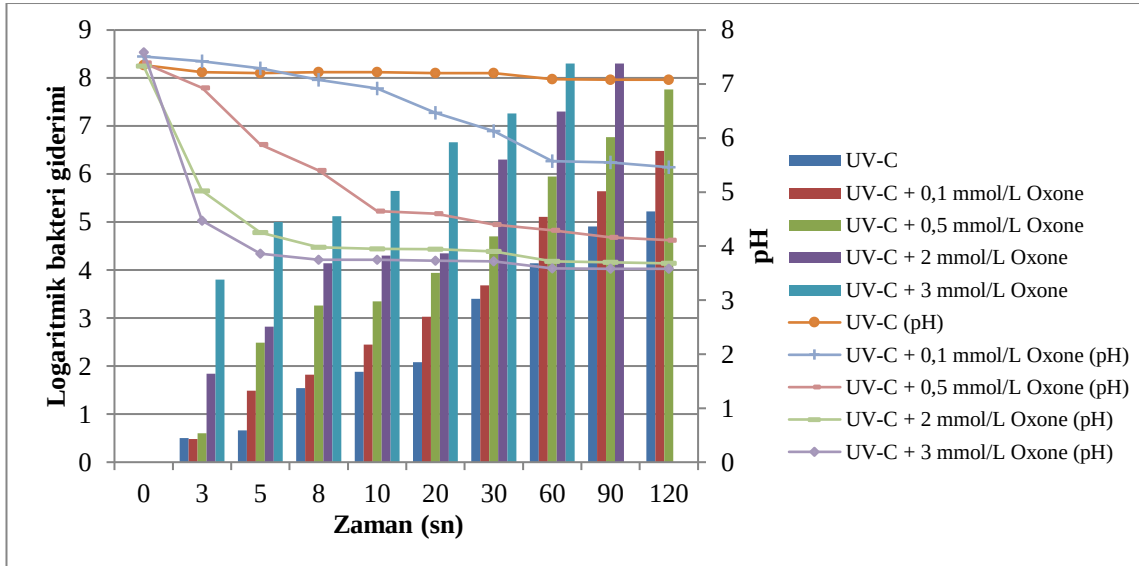


**Şekil 4.2.** UV-C ve UV-C/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> proseslerinin pH değişimi ve *E. coli* inaktivasyonuna etkisi

PMS kaynağı olan Oxone'un UV-C ile aktivasyonu prosesleri ile *E. coli* inaktivasyonu deneylerinde 0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L Oxone kullanılarak oluşturulan  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 'nin, *E. coli* üzerine inaktivasyonu değerlendirilmiştir (Şekil 4.3). Oxone'un tek başına inaktivasyon etkisini ortaya koymak için yapılan deneylerde, en yüksek (3 mmol/L) konsantrasyondaki Oxone'un bile tek başına inaktivasyon etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Qi ve ark. (2020), aktivasyon araçları olmadan PMS' nin düşük dozlarından ziyade yüksek dozlarının bakteri giderimine neden olduğunu ve PMS' nin *E. coli* üzerindeki inaktivasyon etkisinin doza bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Karbasi ve ark. (2020), 10 mmol/L konsantrasyondaki PMS'nin bir aktivasyon aracı olmadan, 180 dakika boyunca *E. coli* inaktivasyonuna göz ardı edilebilir düzeyde olduğunu bulmuşlardır.

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

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



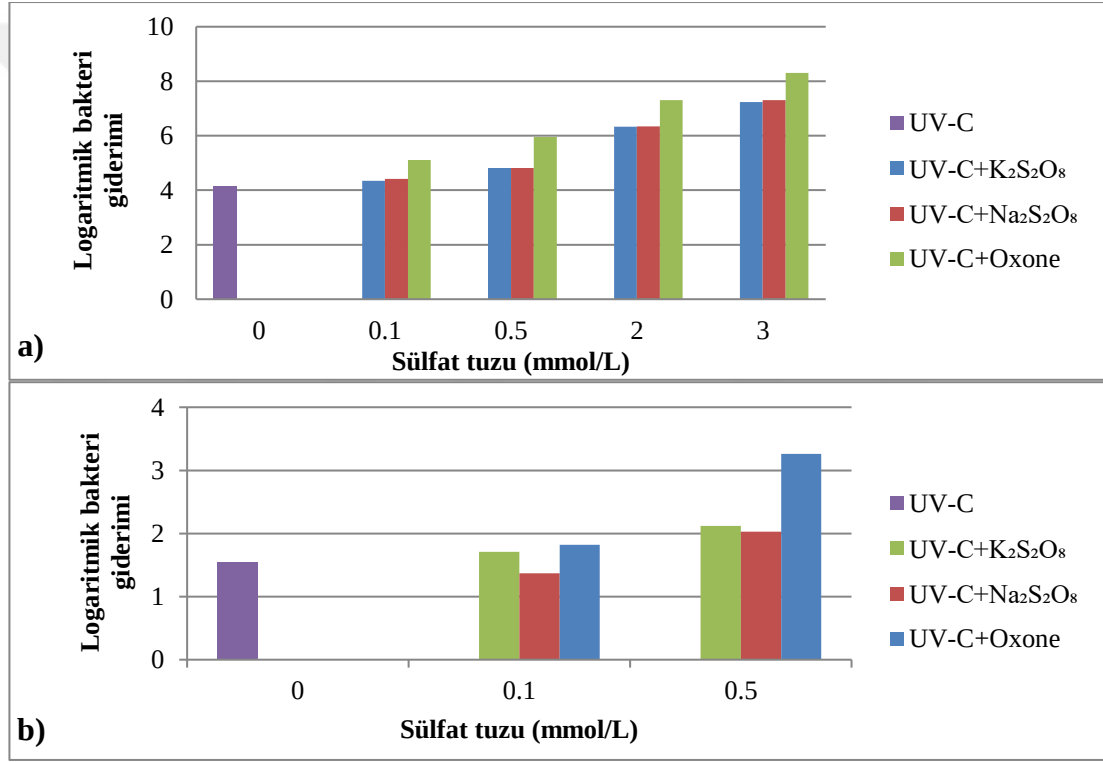
**Şekil 4.3.** UV-C ve UV-C/Oxone proseslerinin pH değişimi ve *E. coli* inaktivasyonuna etkisi

PS' nin tek başına dezenfeksiyon etkisinin olmaması ve PMS' nin dezenfeksiyon aktivitesinin gözlenebilmesi için yüksek konsantrasyon ve yüksek reaksiyon süresinin (4 saat) gerekmesi nedeniyle inaktivasyon etkilerinin oluşması için, aktivatör ajanların kullanılması gerekir (Rodríguez-Chueca ve ark. 2019b). Aktivatör aracı olarak UV-C' nin kullanılması sonucu farklı sülfat tuzlarının (Oxone,  $K_2S_2O_8$  ve  $Na_2S_2O_8$ ) kullanımı ile,  $SO_4^{\bullet-}$  lerinin oluşumu sayesinde sadece UV-C ile elde edilen inaktivasyon verimleri artmıştır. Oxone ile 60 sn'lik temas süresi sonunda tam inaktivasyon gözlemlendiğinden sağlıklı bir karşılaştırma yapılabilmesi için tüm sülfat tuzlarının 60. sn'deki inaktivasyon değerleri Şekil 4.4.a' te verilmiştir. Genel olarak UV-C radyasyonu ile aktivasyonu gerçekleştirilen tüm sülfat tuzlarında inaktivasyon verimi, sülfat tuzu konsantrasyonunun artması ile artmıştır. 0,1 mmol/L konsantrasyonundaki  $K_2S_2O_8$ ,  $Na_2S_2O_8$  ve Oxone tuzları için sırasıyla 4,34 log, 4,42 log ve 5,11 log *E. coli* inaktivasyonu gözlenirken tuz konsantrasyonları 0,5 mmol/L'ye çıkarıldığında sırasıyla 4,81 log, 4,81 log ve 5,95 log *E. coli* inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Tuz konsantrasyonlarının artması ile 2 mmol/L için sırasıyla 6,34 log, 6,35 log ve 7,30 log, 3 mmol/L için 7,23 log, 7,30 log ve 8,30 log *E. coli* inaktivasyonu gözlenmiştir. Farklı dozlardaki sülfat tuzları karşılaştırıldığında, PS kaynağı olarak kullanılan  $K_2S_2O_8$  ve  $Na_2S_2O_8$  tuzlarının tüm dozları benzer bakteri giderim eğilimi gösterirken PMS kaynağı olan Oxone'un tüm dozlarında diğer tuzlara göre yaklaşık 1 log'luk daha fazla bakteri giderimi gözlemlenmiştir. Bakteri inaktivasyonunda PMS'nin PS'ye göre daha verimli olması, PMS' nin yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması dolayısıyladır (Rodríguez-Chueca ve ark. 2019a). Ayrıca UV radyasyonu ile aktifleştirilen PS, 2 adet  $SO_4^{\bullet-}$  oluştururken; PMS,  $SO_4^{\bullet-}$  ve  $HO^{\bullet}$  oluşturduğundan daha yüksek bakteri giderim verimine neden olur (Wang ve ark. 2018).

UV-C radyasyonu ile birlikte düşük dozda (0,1 mmol/L)  $K_2S_2O_8$  ve  $Na_2S_2O_8$  tuzlarının kullanılması, sadece UV-C'nin aktivasyon deneyleri ile benzer bir giderim göstermiştir. Yüksek dozdaki (2 ve 3 mmol/L) PS ve PMS tuzlarının UV-C ile aktivasyonunda ise yüksek verimlilikte bakteri giderimi gözlenmiştir. Bu durum, sülfat bazlı dezenfeksiyon sistemlerinde üretilen  $SO_4^{\bullet-}$  lerinin, lipidler ve polisakkaritler gibi bakteriyel hücre duvarının biyomolekülleriyle reaksiyona girerek inaktivasyona neden olmasından kaynaklanmaktadır (Sun ve ark. 2016, Marjanovic ve ark. 2018).



Ancak karşılaştırma yaparken Oxone'un yüksek konsantrasyonlarının neden olduğu pH düşüşünün inaktivasyon üzerindeki etkisinin önemi de unutulmamalıdır. Bu etkiyi göz ardı etmek için pH değerinin 4,8-5 civarının altına indiği deney koşullarını dikkate almazsak, deneyin 8. sn'sinde (Şekil 4.8.b) UV-C radyasyonu ile aktivasyonu gerçekleştirilen 0,1 mmol/L konsantrasyonundaki  $K_2S_2O_8$ ,  $Na_2S_2O_8$  ve Oxone tuzları için sırasıyla 1,71 log, 1,37 log ve 1,82 log *E. coli* inaktivasyonu gözlenirken tuz konsantrasyonları 0,5 mmol/L'ye çıkarıldığında sırasıyla 2,12 log, 2,03 log ve 3,26 log *E. coli* inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Sonuçlara bakıldığında, düşük dozlarda dahi (0,1 mmol/L) Oxone'un etkili olduğunu söyleyebiliriz.

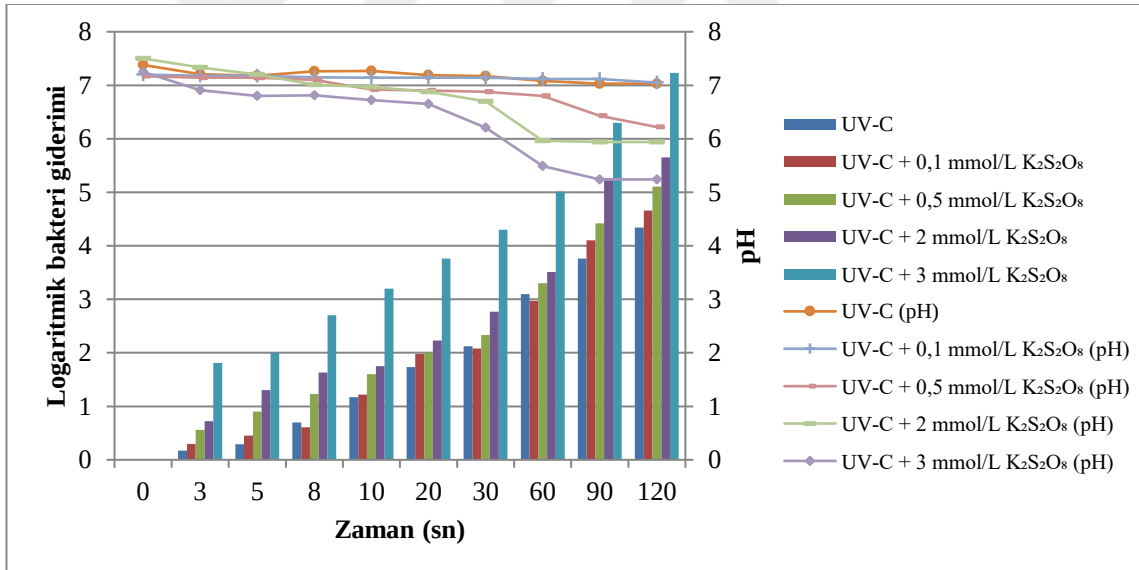


**Şekil 4.4.** UV-C radyasyonu ile aktive edilen farklı sülfat tuzlarının 60 sn (a) ve 8 sn (b) dezenfeksiyon sonunda elde edilen *E. coli* giderimleri

#### b. *P. aeruginosa*

$K_2S_2O_8$ ,  $Na_2S_2O_8$  ve Oxone tuzlarının, UV-C ile aktive edilmesi sonucu oluşan  $SO_4^{\bullet-}$  lerinin *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisini araştırmak için, her bir tuzdan 4 farklı dozda (0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L) deneyler yürütülmüştür.

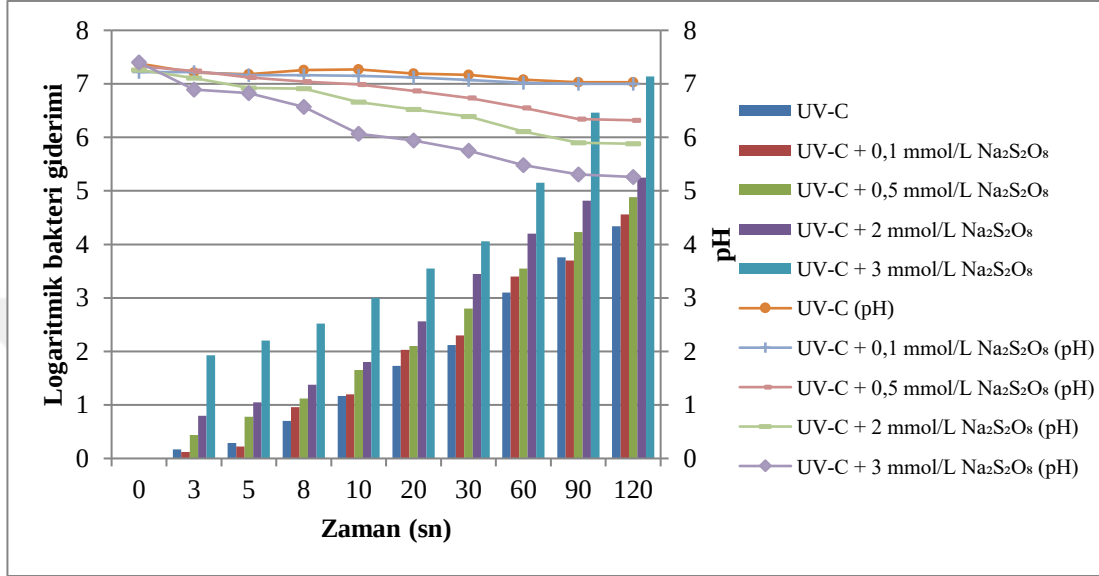
PS kaynağı olarak  $K_2S_2O_8$  tuzunun kullanıldığı UV-C/ $K_2S_2O_8$  proseslerinde elde edilen *P. aeruginosa* inaktivasyon değerleri Şekil 4.5’de verilmiştir.  $K_2S_2O_8$  ‘in *P. aeruginosa* üzerinde inaktivasyon etkisini belirlemek için yüksek dozda (3 mmol/L) deneyler yapılmış ve etkisi olmadığı gözlenmiştir. Sadece UV-C radyasyonu kullanılan deneylerde *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyonu temas süresi boyunca artış göstererek, Şekil 4.5’de görüldüğü üzere 120. sn’de 4,34 log bakteri giderimi elde edilirken, UV-C ile birlikte aktifleştirilen  $K_2S_2O_8$ ’nin düşük dozunda (0,1 mmol/L) ise 4,66 log bakteri giderimi olmuştur.  $K_2S_2O_8$  tuzunun konsantrasyonu 0,5 mmol/L’ye artırıldığında, deney sonunda (120. sn) *P. aeruginosa* bakterisinin 5,11 log giderimi meydana gelmiştir. UV-C+2 mmol/L  $K_2S_2O_8$  prosesinde giderim 5,65 log’a yükselmiştir.  $K_2S_2O_8$  konsantrasyonu 3mmol/L’ye çıkarıldığında ise 7,23 log bakteri giderimi elde edilmiştir. UV-C/ $K_2S_2O_8$  prosesinde,  $K_2S_2O_8$  konsantrasyonlarının artırılması ile *P. aeruginosa* bakterisinin gideriminin arttığı görülmektedir.



**Şekil 4.5.** UV-C ve UV-C/ $K_2S_2O_8$  proseslerinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi

PS kaynağı olarak kullanılan diğer tuz (0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L)  $Na_2S_2O_8$  ile de UV-C/sülfat tuzu deneyleri yürütülmüştür. Şekil 4.6’ da UV-C ve UV-C/ $Na_2S_2O_8$  proseslerinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi verilmiştir.  $Na_2S_2O_8$  tuzu ile yapılan deney sonuçları  $K_2S_2O_8$  tuzu ile benzerlik göstermiştir. UV-C ile 0,1 ve 0,5 mmol/L  $Na_2S_2O_8$  kullanıldığında 120. sn’ de sırasıyla 4,56 log ve 4,88 log *P.*

*aeruginosa* bakteri giderimi gerçekleşmiştir. UV-C radyasyonu ile birlikte, 2 ve 3 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  tuzu kullanıldığında ise *P. aeruginosa* inaktivasyonu 5,25 ve 7,14 log olarak belirlenmiştir.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  konsantrasyonu arttıkça *P. aeruginosa* inaktivasyonu da artmıştır.

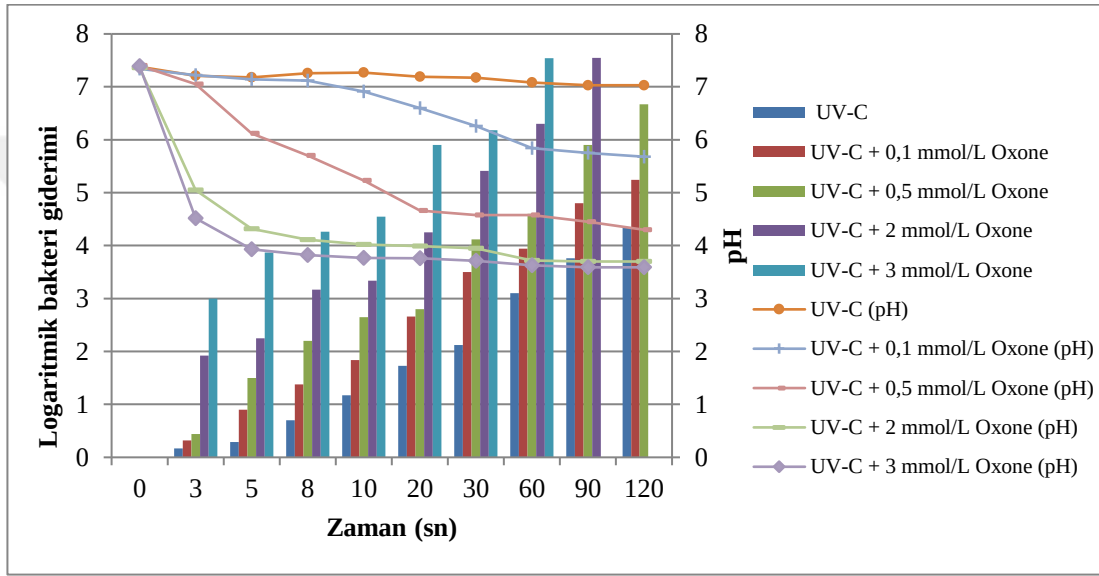


**Şekil 4.6.** UV-C ve UV-C/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  proseslerinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi

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

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

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

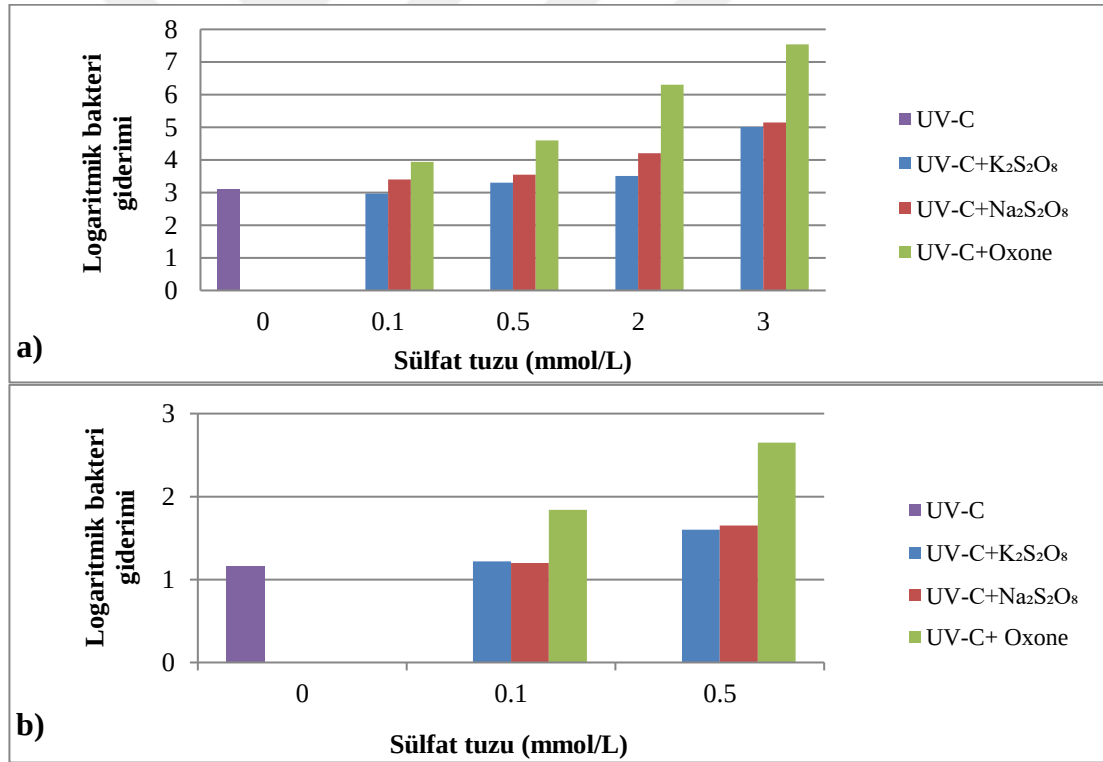


**Şekil 4.7.** UV-C ve UV-C/Oxone proseslerinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi

Şekil 4.8.a'de UV-C radyasyonu ile aktifleştirilen farklı sülfat tuzlarının 60 sn dezenfeksiyon sonunda elde edilen *P. aeruginosa* giderimleri verilmiştir. Sadece UV-C radyasyonu ile *P. aeruginosa* bakterisinin dezenfeksiyonu sağlansa da sülfat tuzları ile birlikte UV-C kullanılması bakterinin dezenfeksiyonunda daha verimli olmuştur. UV-C radyasyonu ile aktivasyonu gerçekleştirilen 0,1 mmol/L konsantrasyonundaki  $K_2S_2O_8$ ,  $Na_2S_2O_8$  ve Oxone tuzları için sırasıyla 2,97 log, 3,40 log ve 3,94 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu gözlenirken tuz konsantrasyonları 0,5 mmol/L'ye çıkarıldığında sırasıyla 3,30 log, 3,55 log ve 4,60 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu gerçekleşmiştir. Tuz konsantrasyonlarının artması ile 2 mmol/L için sırasıyla 3,51 log, 4,20 log ve 6,30 log, 3 mmol/L için 5,01 log, 5,15 log ve 7,54 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu gözlenmiştir. Damla ve ark. (2019), UV-C radyasyonunun kimyasal dezenfektanlarla birlikte

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

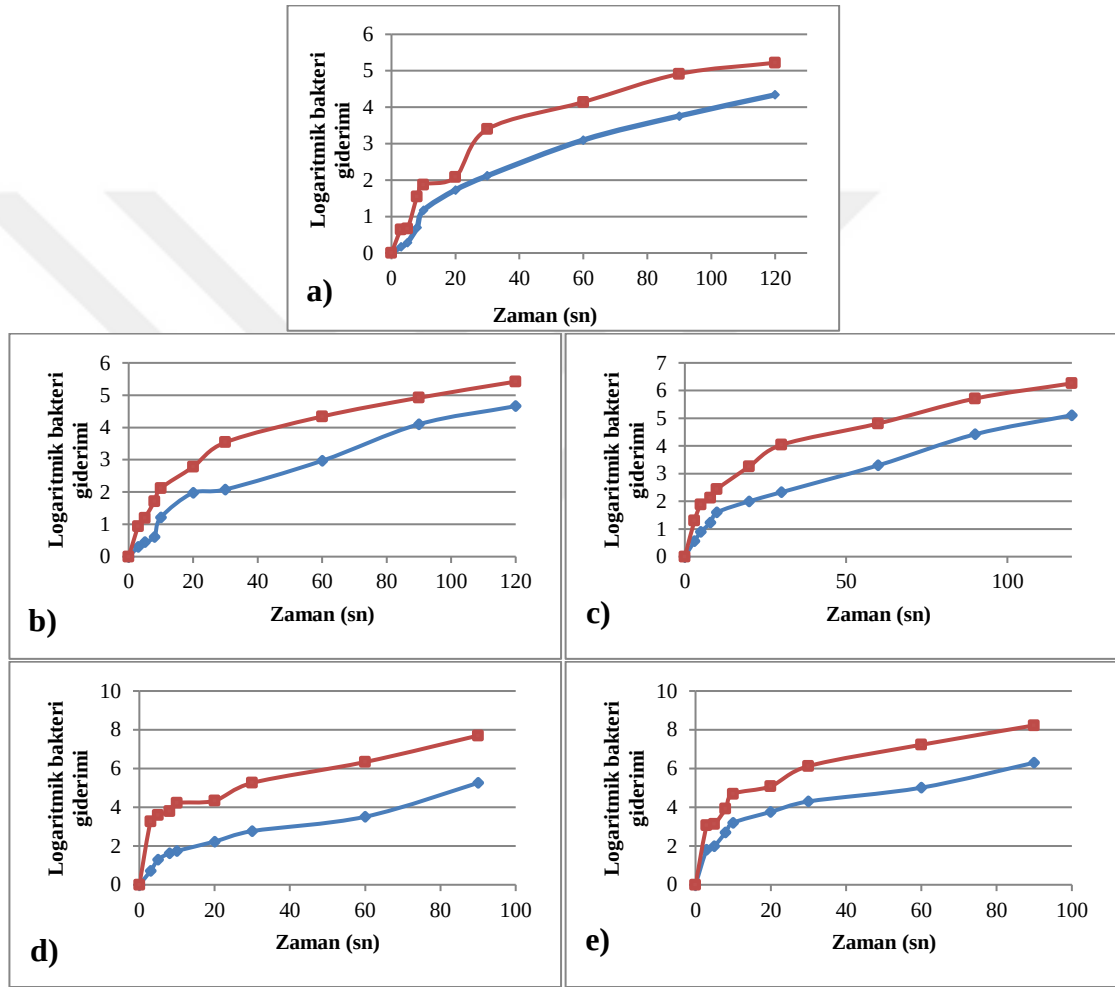
pH etkisini göz ardı edebilmek için, pH'ın 4,8'in altına düşen giderim değerlerini ele almaz isek deneyin 10. sn'sinde (Şekil 4.8.b) UV-C radyasyonu ile aktivasyonu gerçekleştirilen 0,1 mmol/L konsantrasyonundaki  $K_2S_2O_8$ ,  $Na_2S_2O_8$  ve Oxone tuzları için sırasıyla 1,22 log, 1,20 log ve 1,84 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu gözlenirken tuz konsantrasyonları 0,5 mmol/L'ye çıkarıldığında sırasıyla 1,60 log, 1,65 log ve 2,65 log *P. aeruginosa* inaktivasyonu gerçekleşmiştir.



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

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

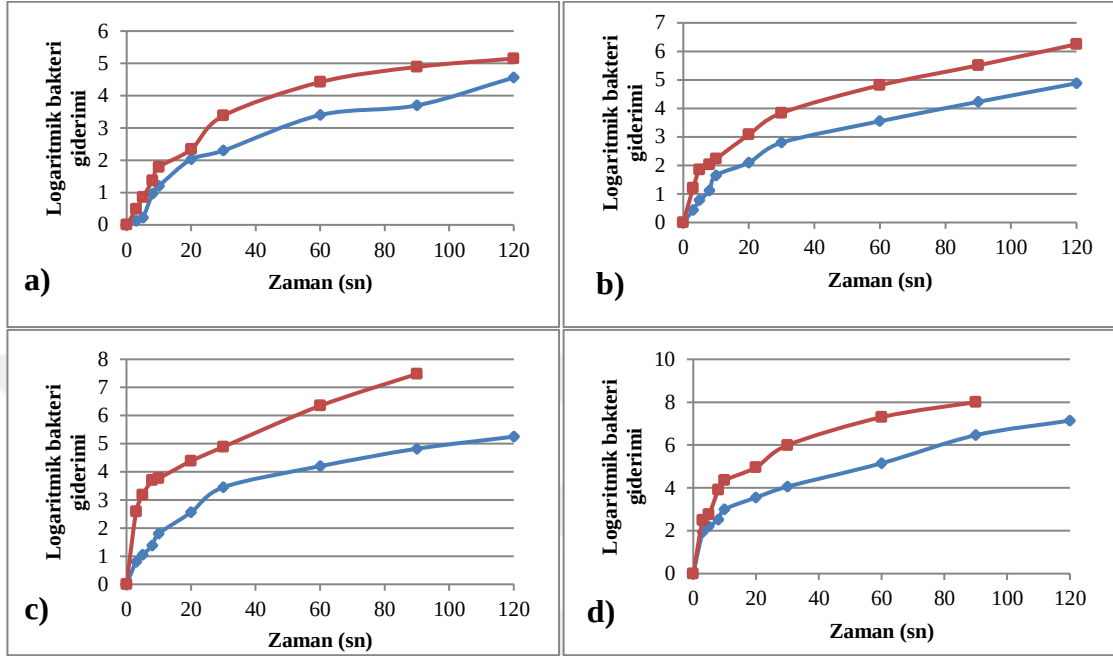
olmuştur. 120 sn'de 0,1 ve 0,5 mmol/L  $K_2S_2O_8$  konsantrasyonu için, *E. coli* inaktivasyonu sırasıyla 5,42 log ve 6,26 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu ise sırasıyla 4,66 log ve 5,11 log bulunmuştur. 2 mmol/L  $K_2S_2O_8$  konsantrasyonu için 90 sn'de, *E. coli* inaktivasyonu 7,70 log ve *P. aeruginosa* inaktivasyonu 5,65 log olmuştur. 3 mmol/L  $K_2S_2O_8$  konsantrasyonu için 90 sn'de, *E. coli* inaktivasyonu 8,23 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu ise 6,30 log bulunmuştur.



**Şekil 4.9.** UV-C ve UV-C/ $K_2S_2O_8$  prosesleri ile farklı bakteri giderimleri. (a)Yalnız UV-C, (b) 0,1 mmol/L  $K_2S_2O_8$ , (c) 0,5 mmol/L  $K_2S_2O_8$  (d) 2 mmol/L  $K_2S_2O_8$ , (e) 3 mmol/L  $K_2S_2O_8$  (■*E. coli*, ◆*P. Aeruginosa*)

UV-C/ $Na_2S_2O_8$  prosesindeki *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin log giderimleri Şekil 4.10'da verilmiştir. 120 sn'de 0,1 ve 0,5 mmol/L  $Na_2S_2O_8$  konsantrasyonu için, *E. coli* inaktivasyonu sırasıyla 7,17 log ve 6,43 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu ise sırasıyla 4,56 log ve 4,88 log bulunmuştur. 2 mmol/L  $Na_2S_2O_8$  konsantrasyonu için 90

sn'de, *E. coli* inaktivasyonu 7,48 log ve *P. aeruginosa* inaktivasyonu 4,82 log olmuştur. 3 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  konsantrasyonu için 90 sn'de, *E. coli* inaktivasyonu 8 log iken *P. aeruginosa* inaktivasyonu ise 6,46 log bulunmuştur.

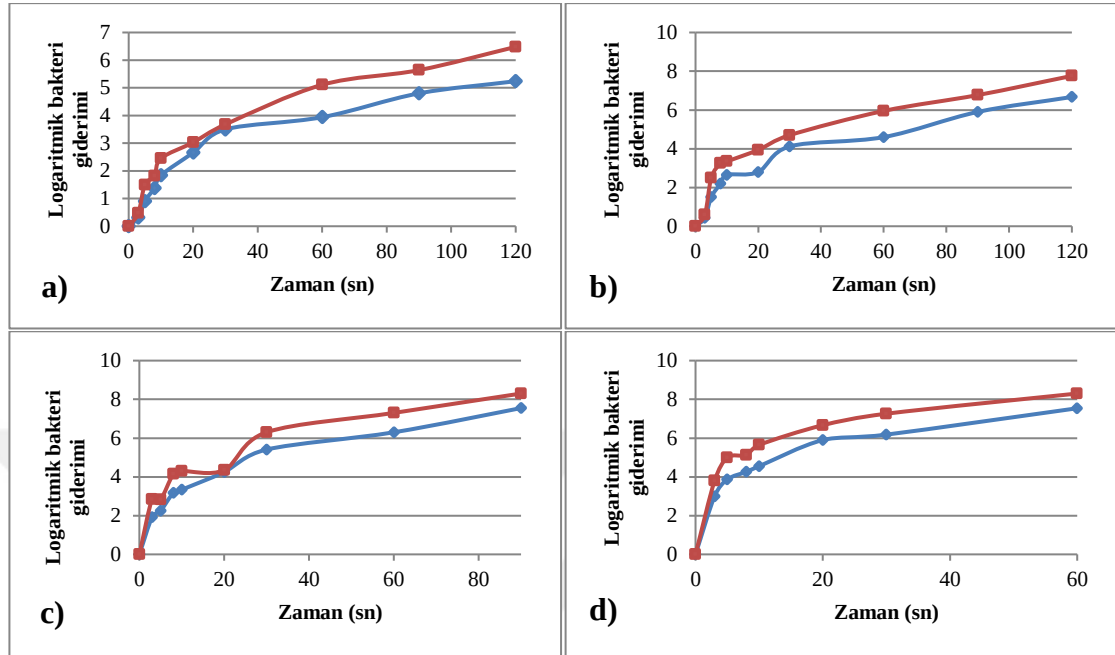


**Şekil 4.10.** UV-C/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  prosesi ile farklı bakteri giderimleri. (a) 0,1 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , (b) 0,5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , (c) 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (d) 3 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (■ *E. coli*, ◆ *P. aeruginosa*)

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

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

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



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

Çözelti pH' ı, su arıtmalarındaki en önemli parametrelerden biridir. pH, hücresel bileşenlerin, özellikle proteinlerin çözünürlüğünü etkiler. Kısa bir dezenfeksiyon süresi için bile, pH' daki değişiklik dezenfeksiyon performansını etkilemektedir (Xiao ve ark. 2019). Serna-Galvis ve ark. (2020)' göre, UV-C/PS proseslerinde, pH modifikasyonu ile bakteri popülasyonunun azalmasını ihmal etmek için pH'ın 5,3-4,8 sınırının üzerinde olması gerekir. Bu nedenle, UV-C ile aktifleştirilen  $SO_4^{\bullet-}$  proseslerinin deney süresi boyunca pH değişimi incelenmiştir (bkz. Şekil 4.1-4.3). UV-C ve UV-C ile birlikte 0,1 mmol/L PS tuzları ile yapılan deneylerde, 120 sn temas süresi boyunca, pH değişiminin nötr değerlerinde gözlenmiştir. PS ve PMS tuzlarının konsantrasyonları arttıkça pH değerlerinin düştüğü görülmüştür. *E. coli* bakterisi inaktivasyonu için uygulanan UV-C+  $K_2S_2O_8$  proseslerinde, 0,5, 1, 2 ve 3 mmol/L dozunda  $K_2S_2O_8$  tuzu kullanıldığında çözelti pH'ı 120 sn'lik deney süresi sonunda sırasıyla 6,51, 6,23, 5,90 ve 5,26 olmuştur. Benzer şekilde, 0,5, 2 ve 3 mmol/L dozunda  $Na_2S_2O_8$  tuzu kullanıldığında çözelti pH'ı 120 sn'lik deney süresi sonunda sırasıyla 6,43, 5,92 ve 5,34 olarak değişmiştir. 0,1, 0,5,



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

*P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyon deneylerinin pH değişimi incelendiğinde (bkz. Şekil 4.5-4.7), *E. coli* bakterisi ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. 0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L dozunda  $K_2S_2O_8$  tuzu kullanıldığında çözelti pH'ı 120 sn'lik deney süresi sonunda sırasıyla 7,05, 6,22, 5,94 ve 5,24 olmuştur. 0,1, 0,5, 2 ve 3 mmol/L dozunda  $Na_2S_2O_8$  tuzu kullanıldığında da çözelti pH'ı 120 sn'lik deney süresi sonunda sırasıyla 7,00, 6,32, 5,88 ve 5,26 olarak değişmiştir. Çözelti pH'ı 2 mmol/L Oxone dozu kullanıldığında 3 sn'de 5,05'e (1,84 log) düşerken 3 mmol/L Oxone dozunda 4,52 ile reaksiyonun ilk saniyelerinden itibaren çözelti pH'ında hızlı bir düşüş meydana geldiği görülmüştür. Bazı çalışmalar, sülfat radikallerinin inaktivasyona etkisinin değerlendirilebilmesi için pH'ın 5'den düşük olmaması gerektiğini bildirmişlerdir (Rodríguez-Chueca ve ark. 2012, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019b).

#### 4.2. $Fe^{+2}$ ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi

*E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyonunda, demir ile aktifleştirilmiş  $SO_4^{\bullet-}$ lerinin (Fenton proseslerinin) etkisinin belirlenmesi için farklı PS/ $Fe^{+2}$  oranlarında deneyler yürütülmüştür.

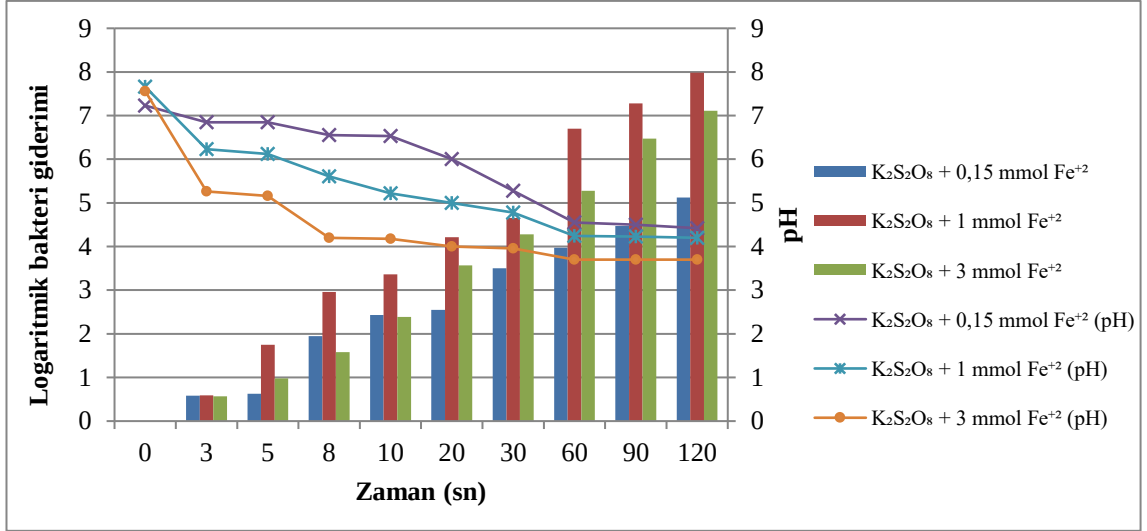
Literatürde, Fenton proseslerinde  $Fe^{+2}$  ile birlikte en çok kullanılan  $SO_4^{\bullet-}$  kaynağı PS' dir (Qi ve ark. 2018, Dawid 2014, Wordofa 2017, Marjanovic ve ark. 2018, Rodríguez-Chueca ve ark. 2017). Bu yüzden deneylerimizde Fenton proseslerinde  $SO_4^{\bullet-}$  kaynağı olarak  $K_2S_2O_8$  (3 mmol/L) kullanılmıştır. Qi ve ark. (2018)' e göre PS/aktivatör oranlarının Fenton proseslerinde önemli etkisi olduğunu bildirmişlerdir. Fenton prosesi ile içme sularının dezenfeksiyonunda, en etkili PS/Fe oranını belirlemek için, Çizelge 3.1'de de belirttiğimiz oranlar dikkate alınarak çalışmalar yürütülmüştür.

Fenton ve Foto-Fenton proseslerinin en önemli temel prensibi asidik (2-4) pH aralığında çalışmasıdır. Ancak su dezenfeksiyonunda ana zorluklardan biri pH'ın şartlandırılması olmuştur. Son yıllarda, suyun pH'ını düşürmek zorunda kalmamak, kimyasallarla ilişkili maliyeti düşürmek ve suyu tekrar nötralize etmek tuzluluğu arttırdığı için süreci nötr ve nötre yakın pH'da kullanma üzerine durulmuştur (Serna-Galvis ve ark. 2020, O'Dowd ve Pillai 2020).

#### a. *E. coli*

3 farklı (0,15, 1 ve 3 mmol/L)  $Fe^{+2}$  konsantrasyonları ve 3 mmol/L  $K_2S_2O_8$  tuzu kullanılarak oluşturulan  $SO_4^{\bullet-}$  lerinin *E. coli* inaktivasyonuna etkisine bakılmıştır. *E. coli* bakterisinin başlangıç konsantrasyonu yaklaşık  $10^8$  CFU/ml olarak belirlenmiştir. 90 sn'lik reaksiyon boyunca 3, 5, 8, 10, 20, 30, 60 ve 90. sn'lerde UV reaktöründen su örnekleri alınarak *E. coli* inaktivasyonu incelenmiştir.

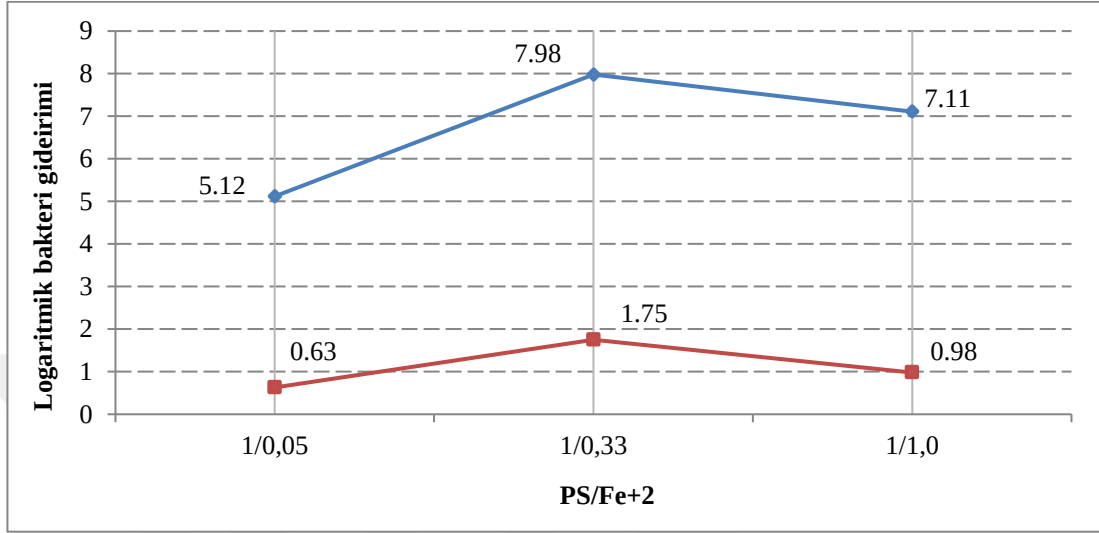
$Fe^{+2}$  ile aktifleştirilen 3 mmol/L  $K_2S_2O_8$  prosesinin pH değişimi ve *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi Şekil 4.12'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, Fe içeren PS aktivasyon proseslerinde, sabit  $K_2S_2O_8$  dozuna rağmen  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunun arttırılması, başlangıçta bakteri giderim verimini arttırırken, sonra bir azalma olmuştur. Bu durum bakteri inaktivasyonunda PS/ $Fe^{+2}$  oranının önemli olduğunu göstermektedir. Sabit  $K_2S_2O_8$  (3 mmol/L) dozunda 0,15 mmol/L, 1 mmol/L ve 3 mmol/L  $Fe^{+2}$  dozlarında dezenfeksiyonun 120. sn sonunda sırası ile 5,12, 7,98 ve 7,11 log'luk giderim verimleri elde edilmiştir.



**Şekil 4.12.** Farklı Fe<sup>+2</sup> dozları ile aktifleştirilen K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (3 mmol/L) prosesinin pH değişimi ve *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi

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

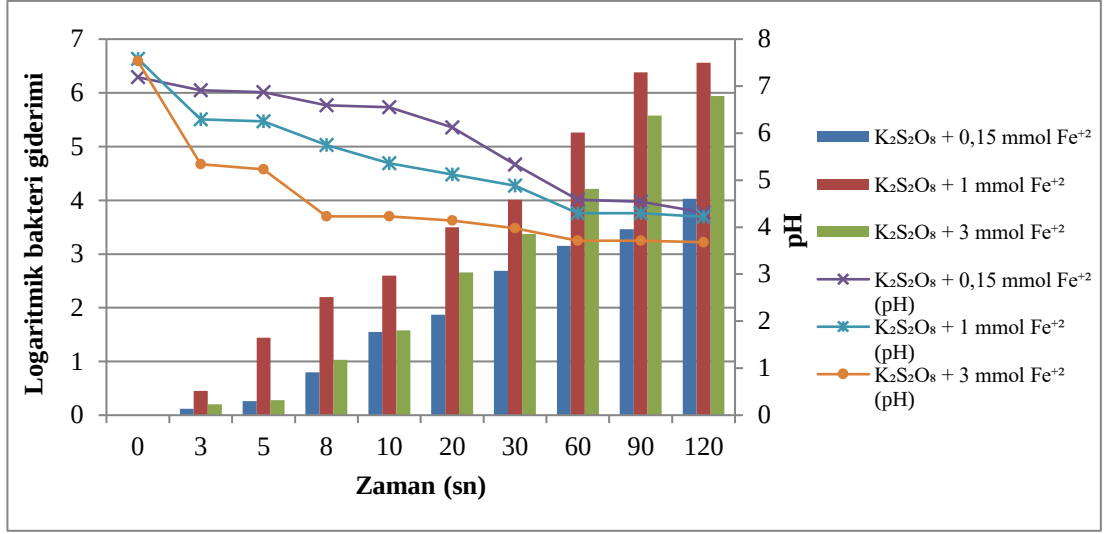
bildirmişlerdir. PS aktivasyonunda Fe konsantrasyonunun 3'ten 6 mmol/L'ye yükselmesinin, *E. coli* O157: H7 bakterisinin inaktivasyonunda düşüşe neden olduğunu gözlemlemiştir.



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

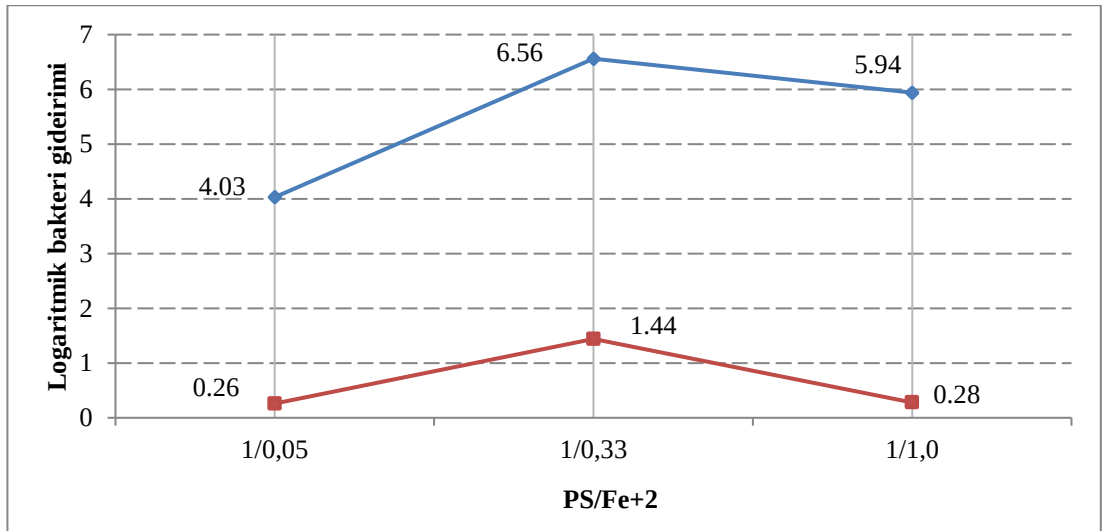
#### b. *P. aeruginosa*

Şekil 4.14'de  $Fe^{+2}$  ile  $K_2S_2O_8$  (3 mmol/L) aktivasyon proselinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi gösterilmiştir.  $K_2S_2O_8/Fe$  prosesi için *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyon sonuçları *E. coli* ile benzerlik göstermiştir (bkz. Şekil 4.12). En yüksek *P. aeruginosa* inaktivasyonu, 1 mmol/L  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. *P. aeruginosa* inaktivasyonunda sabit  $K_2S_2O_8$  (3 mmol/L) dozunda 0,15 mmol/L, 1 mmol/L ve 3 mmol/L  $Fe^{+2}$  dozlarında dezenfeksiyonun 120. sn sonunda sırası ile 4,03, 6,56 ve 5,94 log'luk giderim verimleri elde edilmiştir.



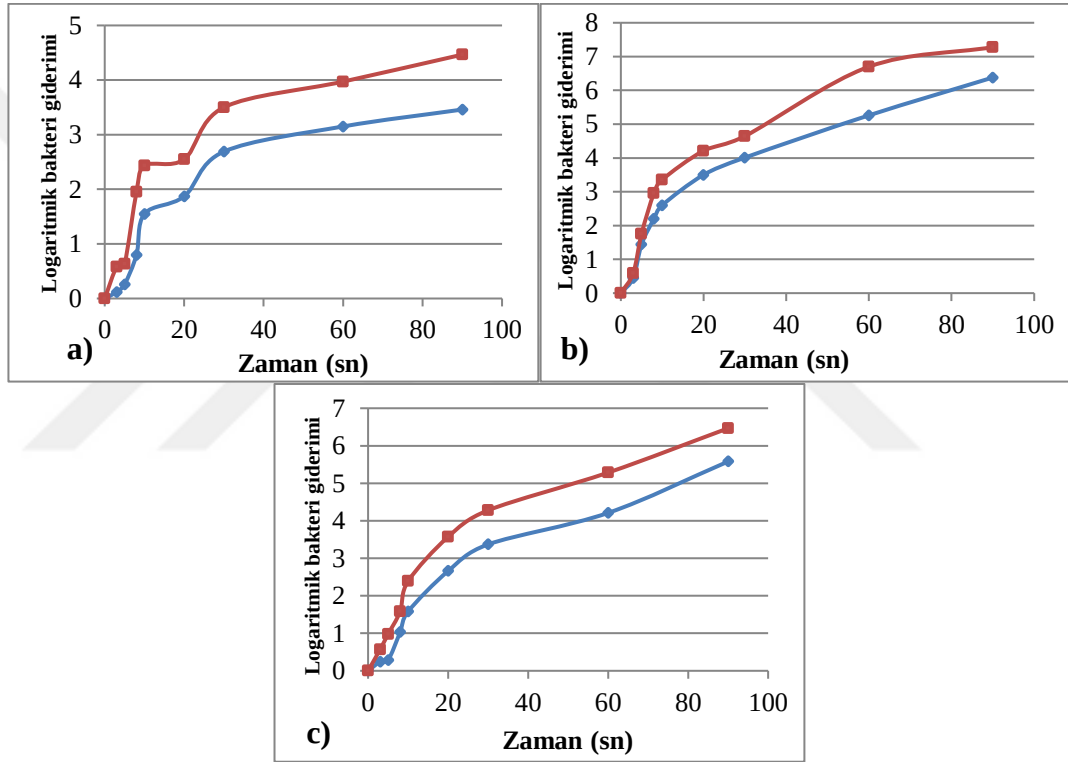
Şekil 4.14. Farklı Fe<sup>+2</sup> dozları ile aktifleştirilmiş K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (3 mmol/L) prosesinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi

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



Şekil 4.15. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>+2</sup> aktivasyonu prosesinde PS(3 mmol/L)/Fe<sup>+2</sup> oranının *P. aeruginosa* inaktivasyonuna etkisi (■ 5.sn, ◆ 120.sn)

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



**Şekil 4.16.**  $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$  prosesleri ile sularda bakteri giderimi. (a)  $Fe^{+2}:0.05$  mmol/L, (b)  $Fe^{+2}:1$  mmol/L, (c)  $Fe^{+2}:3$  mmol/L (■*E. coli*, ♦*P. Aeruginosa*)

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

parçalanması, asitle katalize edilebilir. Öte yandan, aktivatör olarak demir kullanılırsa, asidik pH koşulları nedeniyle  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  üretilirken ihmal edilebilir bir demir çökmesi ortaya çıkar (Devi ve ark. 2016, Romero ve ark. 2010). Ayrıca  $\text{Fe}^{+2}$ , yüksek pH değerlerinde ( $\text{pH} > 7$ ) çözülmüş  $\text{O}_2$  ile reaksiyona girerek, PS'ı  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  'e aktive eden  $\text{Fe}^{+2}$  oranını azaltır. Yüksek bir pH'da *E. coli* hücrelerinin negatif yüzey yükünü artırarak  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  nin *E. coli* hücre zarlarına erişilebilirliğini azaltmaktadır (Wordofa ve ark. 2017).

$\text{Fe}^{+2}$  ile aktifleştirilen 3 mmol/L  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  proseslerinin başlangıç pH'ı 7-7,5 iken 0,15, 1 ve 3 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  dozları kullanılarak yapılan deneylerde 120 sn sonundaki pH'lar, sırasıyla 4,5, 4,23 ve 3,7'ye düşmüştür (bkz. Şekil 4.12). Ortega-Gomez ve ark. 2013 de, foto-Fenton prosesi ile reaksiyonun ilk dakikalarında, pH'ın 8,4'ten 3,4'e düştüğünü, ardından yavaşça 7,7'ye yükseldiğini bildirmişlerdir. Sadece 0,15, 1 ve 3 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  dozları kullanılarak yaptığımız deneylerde, 120 sn temas süresi sonunda pH 3,5-4 değerine kadar düşmüş, fakat *E. coli* inaktivasyonu gerçekleşmemiştir. Benzer şekilde yapılan başka bir çalışmada, suya demir tuzu eklediklerinde pH'ın 7'den 3,5'e düştüğünü ve asidik pH'ın bakteri canlılığını etkilemediğini, bu nedenle *E. faecalis*'in inaktivasyonunun sadece fotokatalitik işleminden kaynaklandığını bildirmişlerdir (Ortega-Gomez ve ark. 2013). Bu sebeple çalıştığımız pH'larda bakteri giderimi sülfat radikalinden kaynaklanmaktadır. Bazı çalışmalar ise, pH modifikasyonu ile bakteri popülasyonunun azalmasını ihmal etmek için pH'ın 5,0-4,8 aralığında değerlendirilmesinin uygun olacağını bildirmişlerdir (Serna-Galvis ve ark. 2020, Rodríguez-Chueca ve ark. 2012, Rodríguez-Chueca ve ark. 2019b). Fenton proseslerinde pH 3,80'e kadar düşen yapılmış çalışmalar olsa da güvenli aralık değerlendirildiğinde, 0,15 mmol/L ve 1 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  dozlarında 30 sn' ye kadar sırası ile pH 5,28 ve 4,42 de 3,50 ve 5,12 log bakteri inaktivasyonu elde edilirken, 120 sn sonunda pH 4,42 ve 4,2'e düşerek 5,12 ve 7,98 log bakteri inaktivasyonu sağlanmıştır.  $\text{Fe}^{+2}$  dozunun 0,15'den 1 'e çıkarılması bakteri inaktivasyonunu arttırmıştır.  $\text{Fe}^{+2}$  dozu 3 mmol/L'ye çıkarıldığında 5 sn'lik kısa temas süresinde pH 5,16' ya düşerek 0,98 log'luk giderim elde edilirken, 120 sn sonunda pH 3,7'e düşerek 7,11 log bakteri inaktivasyonu görülmüştür (bkz. Şekil 4.12).  $\text{Fe}^{+2}$  dozunun 1 mmol/L'den 3 mmol/L'ye çıkarılması ise bakteri inaktivasyonunda düşüşe neden olmuştur. Bunun sebebi,  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun artması ile, mevcut  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  lerini azaltmak için  $\text{Fe}^{+2}$ 'in  $\text{SO}_4^{\bullet-}$

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

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

Nötre yakın pH'da, çeşitli mikroorganizmaların dezenfeksiyonu üzerine bazı çalışmalar değerlendirildiğinde, pH 7' de *Ascaris* yumurtalarının gideriminde 120 dakikada Fenton prosesi ile %55, Foto-Fenton prosesi ile % 99 inaktivasyon sağlamışlardır (Bandala ve ark. 2012). Kim ve ark. (2010)'da MS2 bakterisinin  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Fe}^{+2}$  ile yaptıkları çalışmada başlangıç pH'ının inaktivasyon hızı üzerine etkisini incelemişlerdir. 60 dk sonunda, pH 6, 7 ve 8 değerlerinde sırası ile 0,7, 1,2 ve 5,8 log bakteri inaktivasyonu elde etmişlerdir.

#### 4.3. UV-C ve $\text{Fe}^{+2}$ ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Dezenfeksiyona Etkisi

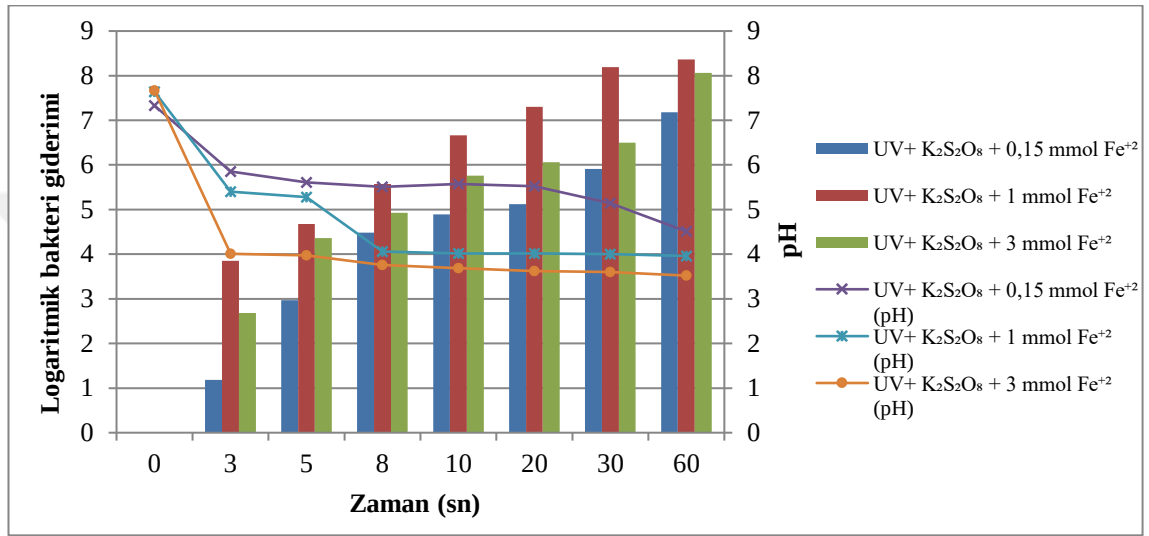
UV-C ve  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları ile aktifleştirilen  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  lerinin *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin dezenfeksiyonuna etkisi incelenmiştir. PS/ $\text{Fe}^{+2}$ /UV-C ile optimum inaktivasyonu tespit etmek için üç farklı demir konsantrasyonu (0,15 mmol/L, 1 mmol/L ve 3 mmol/L) ile deneyler yürütülmüştür.

##### a. *E. coli*

UV-C/3 mmol/L  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{+2}$  (3 farklı doz) prosesinin *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi Şekil 4.17'de verilmiştir. UV-C ve demir ile aktifleştirilen  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  leri, 8-10 sn gibi kısa temas sürelerinde, *E. coli* bakterisinin inaktivasyonunda yüksek giderim (yaklaşık 4-6 log gibi) göstermiştir. Şekil 4.17 incelendiğinde UV-C/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (3mmol/L)/ $\text{Fe}^{+2}$  proseslerinde,  $\text{Fe}^{+2}$ ' nin 3 farklı dozu (0,15, 1, ve 3 mmol/L) için de prosesin ilk 8-10 sn'sinde hızlı bir giderim göze çarpmaktadır. Bu süre zarfında, farklı Fe

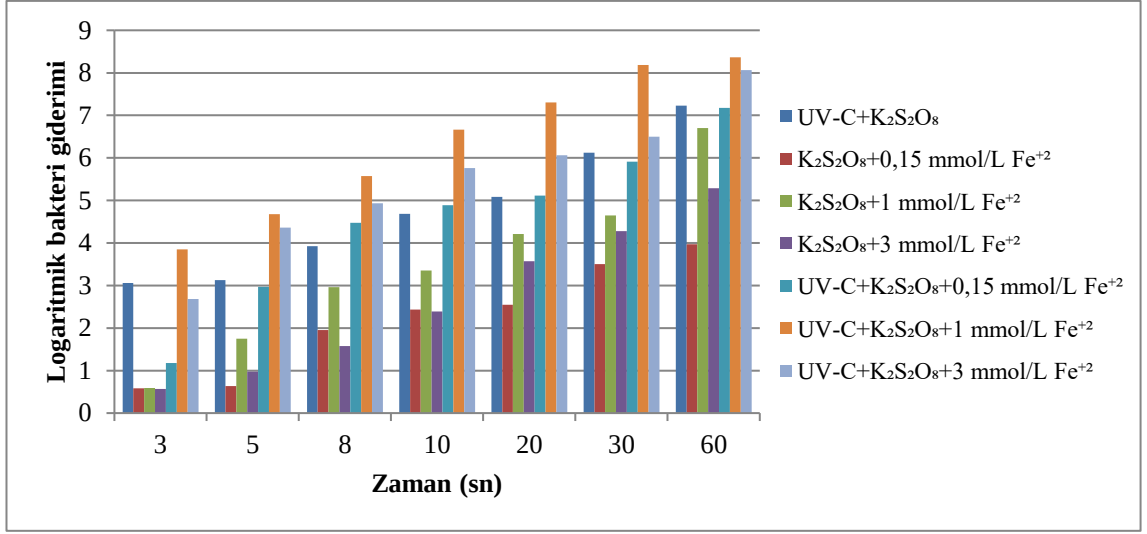


konsantrasyonlarının kullanıldığı 3 proses arasında sadece 0,15-1 log'luk bir inaktivasyon farkı var iken, bu farklar 10 sn'den sonra açılmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi PS/Fe<sup>+2</sup> oranlarının inaktivasyona etkisi bu proseste de başlangıçta Fe<sup>+2</sup> oranının artması ile artarken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



**Şekil 4.17.** UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(3 mmol/L)/Fe<sup>+2</sup> aktivasyon prosesinin pH değişimi ve *E. coli* bakterisine inaktivasyon etkisi

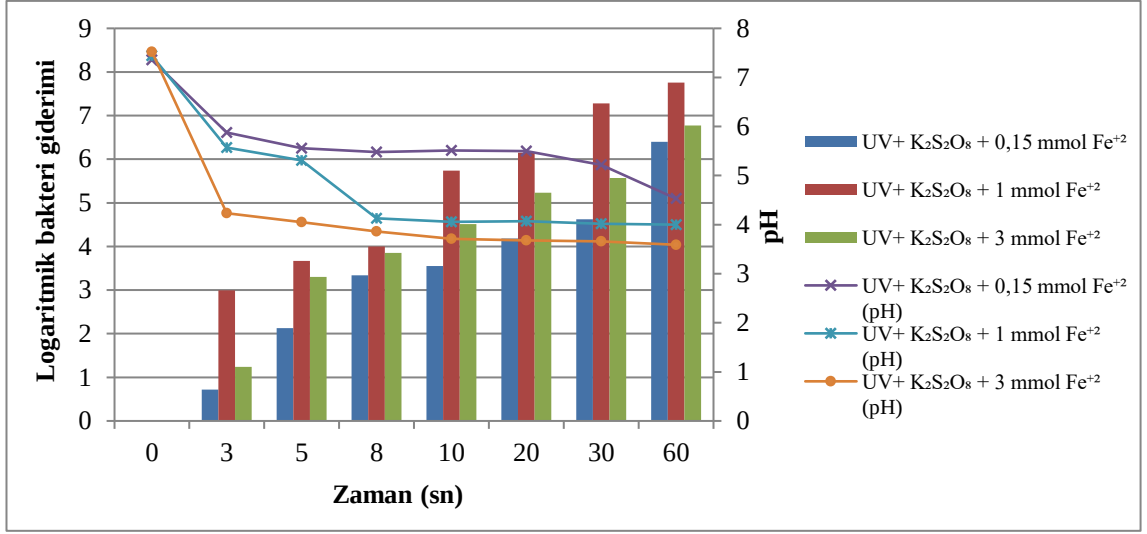
UV-C/PS deneyleri ile bu prosese düşük dozda Fe<sup>+2</sup> (0,15 mmol/L) ilave edilmesi önemli bir bakteri inaktivasyon farkı göstermemiştir. Fe<sup>+2</sup> dozunun 1 mmol/L'ye çıkması deney süresi sonunda inaktivasyonu önemli ölçüde arttırmıştır (Şekil 4.18). K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe aktivasyon yöntemine kıyasla, *E. coli*'yi inaktive etmek için, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>'ın UV-C ve Fe<sup>+2</sup> gibi iki aktivasyon faktörü ile birlikte kullanılarak oluşturulmuş bir proseste yüksek verimlilik elde edilmiştir. Rodríguez-Chueca ve ark. (2019)'daki çalışmalarında, PMS ve PS'nin kendi başına düşük verimliliği nedeniyle, *E. coli*'yi inaktive etmek için, PMS ve PS'nin güneş ışığı ve Fe gibi iki aktivasyon faktörü kullanılarak birleştirilmiş bir proseste yüksek verimlilik elde ettiklerini bildirmiştir.



**Şekil 4.18.** UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>+2</sup> ve UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/ Fe<sup>+2</sup> aktivasyon proseslerinin *E. coli* bakterisine inaktivasyonunun karşılaştırılması

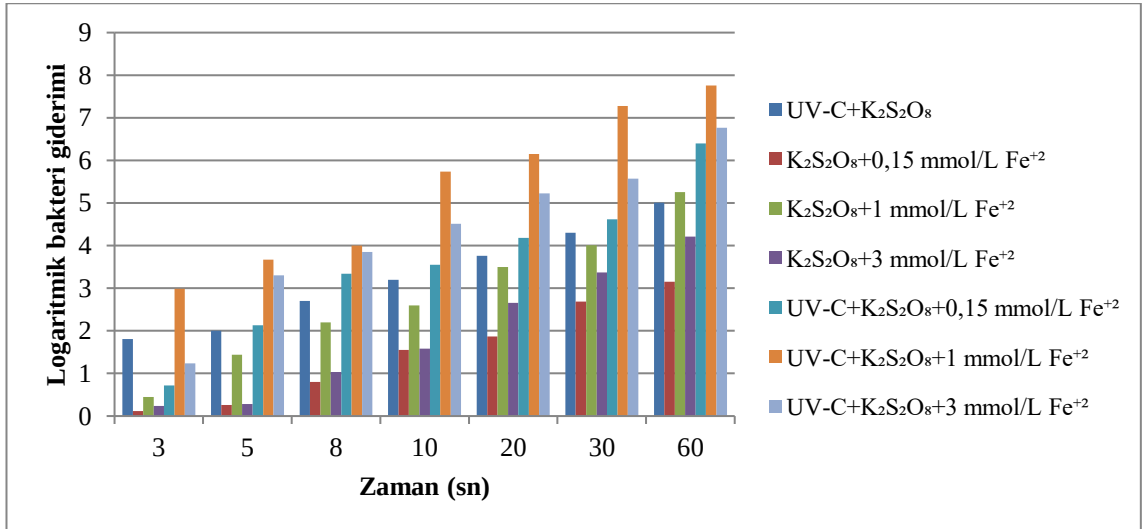
#### *b. P. aeruginosa*

UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(3 mmol/L)/Fe<sup>+2</sup> aktivasyon prosesinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi Şekil 4.19’ de verilmiştir. UV-C ve demir ile aktifleştirilen SO<sub>4</sub><sup>••</sup> leri, kısa temas sürelerinde (8-10 sn gibi), *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyonu yaklaşık 3-5 log giderim göstermiştir. Şekil 4.19 incelendiğinde UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (3mmol/L)/Fe<sup>+2</sup> proseslerinde, Fe<sup>+2</sup>’ nin 3 farklı dozu (0,15, 1, ve 3 mmol/L) için de prosesin ilk 8-10 sn’sinde hızlı bir giderim göze çarpmaktadır. Bu süre zarfında, farklı Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarının kullanıldığı 3 proses arasında sadece 0,15-1 log’luk bir inaktivasyon farkı var iken, daha önce de belirttiğimiz gibi PS/Fe<sup>+2</sup> oranlarının inaktivasyona etkisi Fe<sup>+2</sup> oranının daha da artırılması ile (1 mmol/L’den 3 mmol/L’ye) azalmaya başlamıştır. 30. sn’de inaktivasyon düzeyleri arasındaki fark 2 log civarına kadar yükselmiştir.



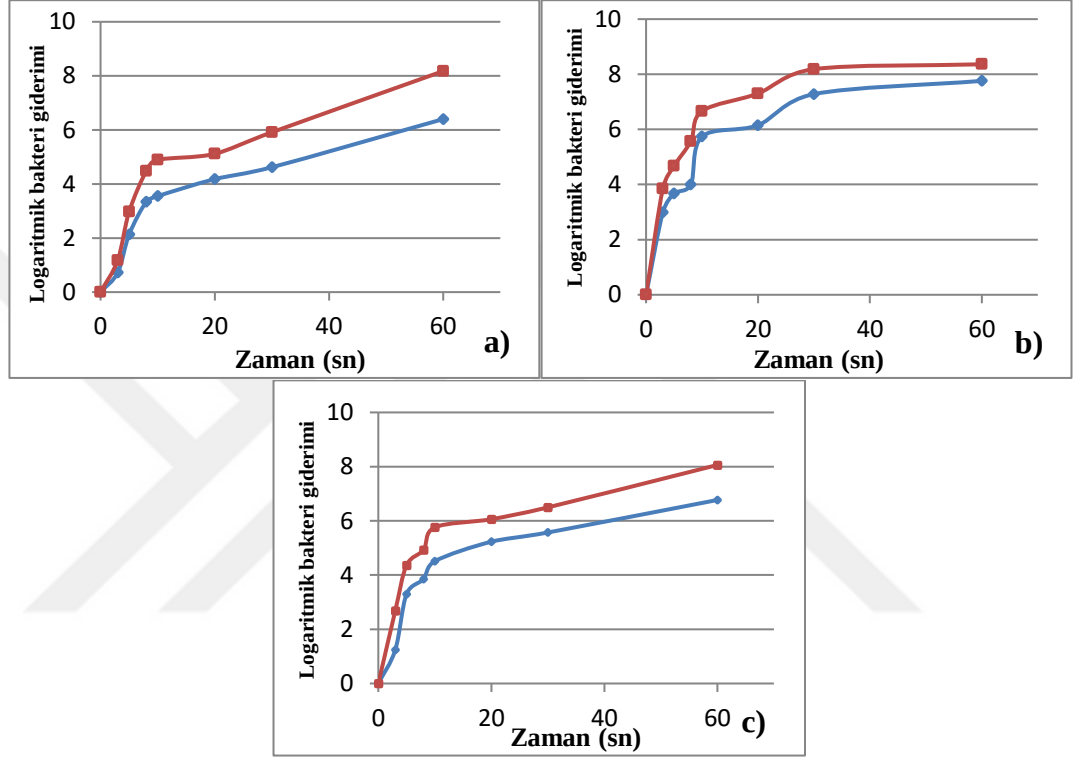
**Şekil 4.19.** UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(3 mmol/L)/Fe<sup>+2</sup> aktivasyon prosesinin pH değişimi ve *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon etkisi

UV-C/PS deneyleri ile bu prosese düşük dozda Fe<sup>+2</sup> (0,15 mmol/L) ilave edilmesi *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyonunda fark göstermemiştir. Fe<sup>+2</sup> dozunun 1 mmol/L'ye çıkması deney süresi sonunda inaktivasyonu önemli ölçüde arttırmıştır. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>+2</sup> aktivasyon yöntemine kıyasla, *P. aeruginosa*'yı inaktive etmek için, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>'ın UV-C ve Fe<sup>+2</sup> gibi iki aktivasyon faktörü ile birlikte kullanılarak oluşturulmuş bir proseste yüksek verimlilik elde edilmiştir (Şekil 4.20).



**Şekil 4.20.** UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>+2</sup> ve UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>+2</sup> aktivasyon proseslerinin *P. aeruginosa* bakterisine inaktivasyon karşılaştırılması

UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>+2</sup> prosesleri ile sulardan *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin giderimi karşılaştırıldığında (Şekil 4.21), diğer SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> üretim prosesleri ile oluşan bakteri inaktivasyonları ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. UV-C ve Fe<sup>+2</sup> ile üretilen sülfat proseslerinde *E. coli* inaktivasyonu *P. aeruginosa* bakterisinin inaktivasyonundan 0,5-1,5 log daha fazla olduğu görülmüştür.



**Şekil 4.21.** UV-C/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>+2</sup> prosesleri ile sularda bakteri giderimi. (a) Fe<sup>+2</sup>:0,05 mmol/L, (b) Fe<sup>+2</sup>:1 mmol/L, (c) Fe<sup>+2</sup>:3 mmol/L (■ *E. coli*, ◆ *P. aeruginosa*)

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

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

#### **4.4. Dezenfeksiyon Yöntemlerinin Modellenmesi ve Dezenfeksiyon Katsayılarının Hesaplanması**

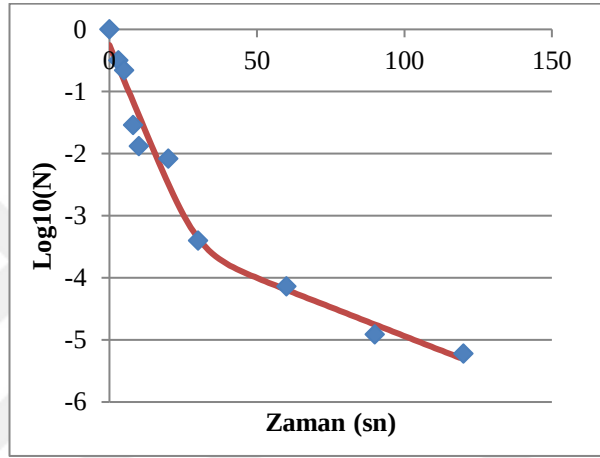
Çok sayıda mikroorganizmanın logaritmik inaktivasyon eğrileri, gözle görülür bir üst içbükeyliğe sahiptir. Bu eğriler doğrusal olmadıkları için, birinci dereceden kinetik modelin savunucuları bile, log-lineer modelini inaktivasyon eğrilerini tanımlamak için yeterli kabul etmemektedirler (Peleg 2006).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

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

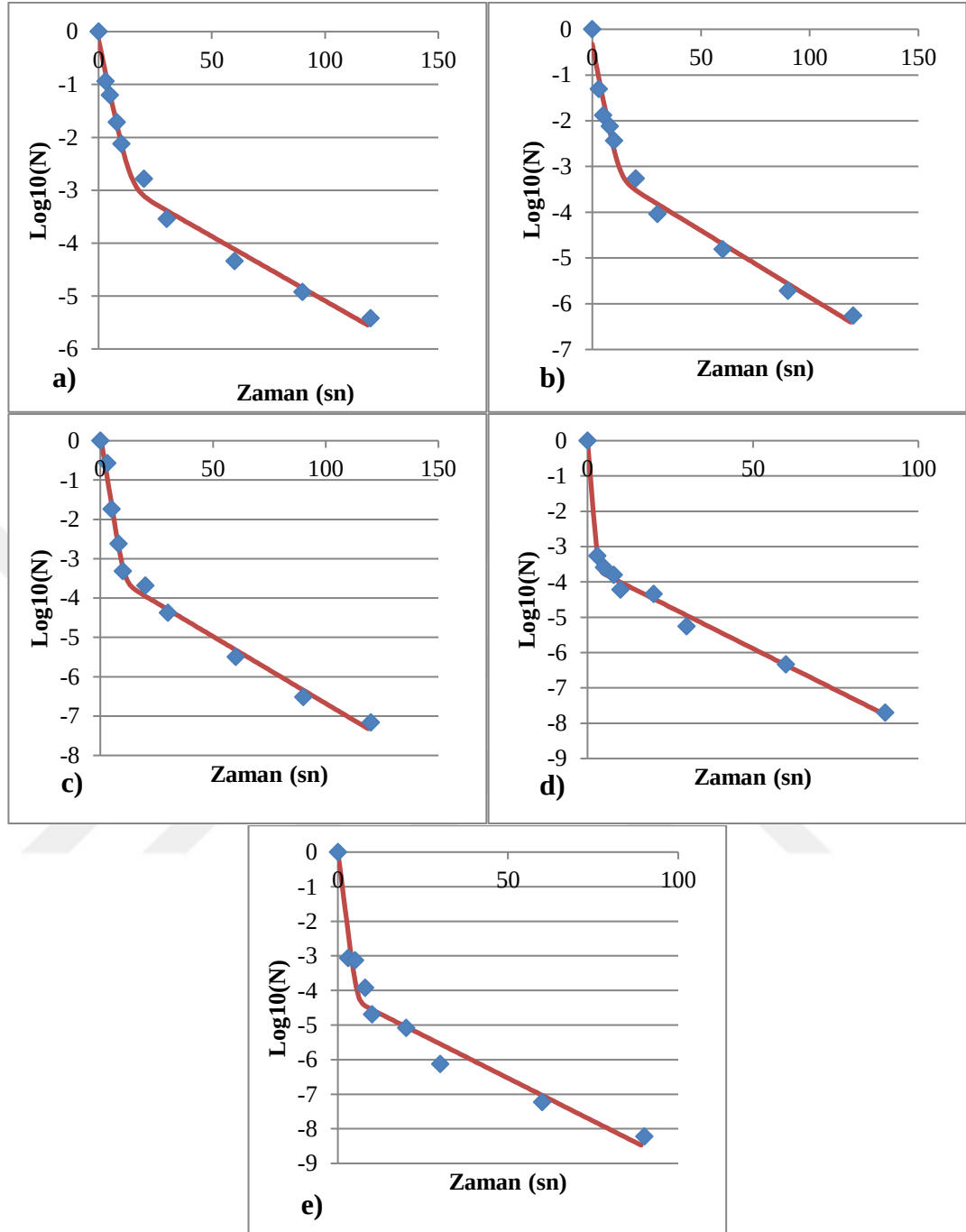
#### 4.4.1. UV-C ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin İnaktivasyon Katsayıları

##### a. *E. coli*

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

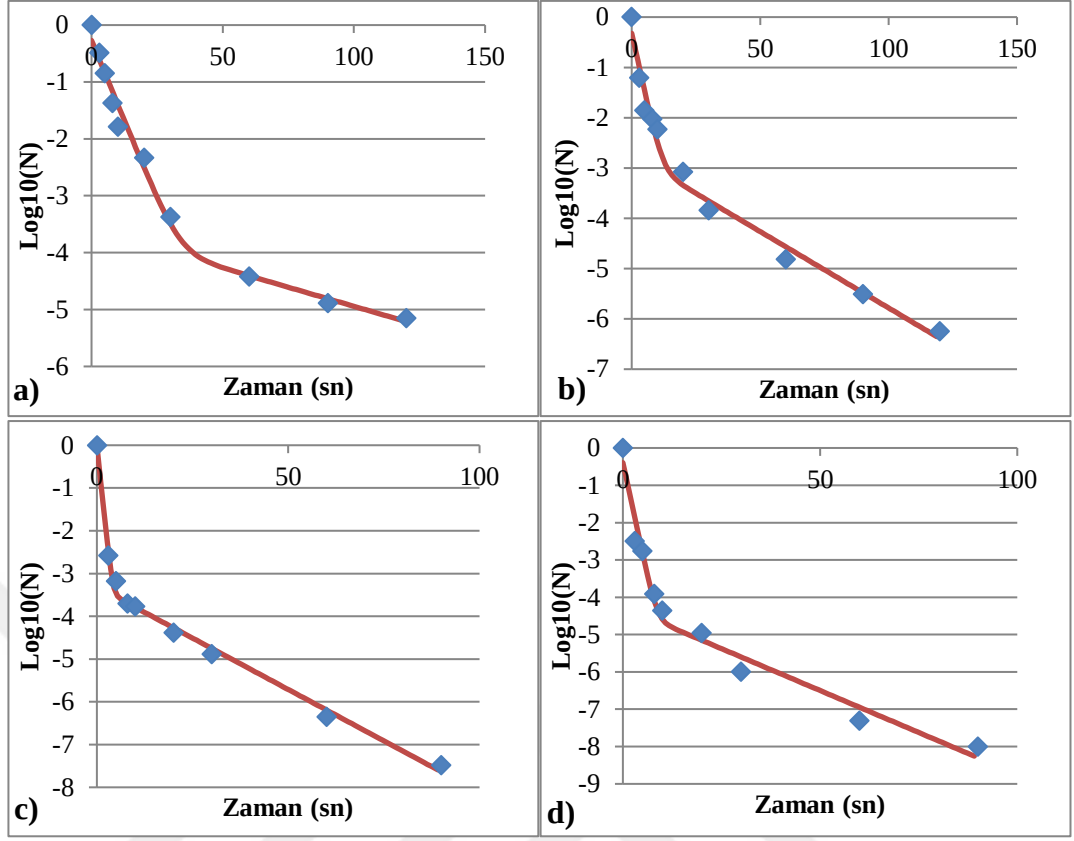


**Şekil 4.22.** *E. coli* inaktivasyonu için UV-C ile yapılan deneyin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (♦ Ölçülen, — Modellenen)



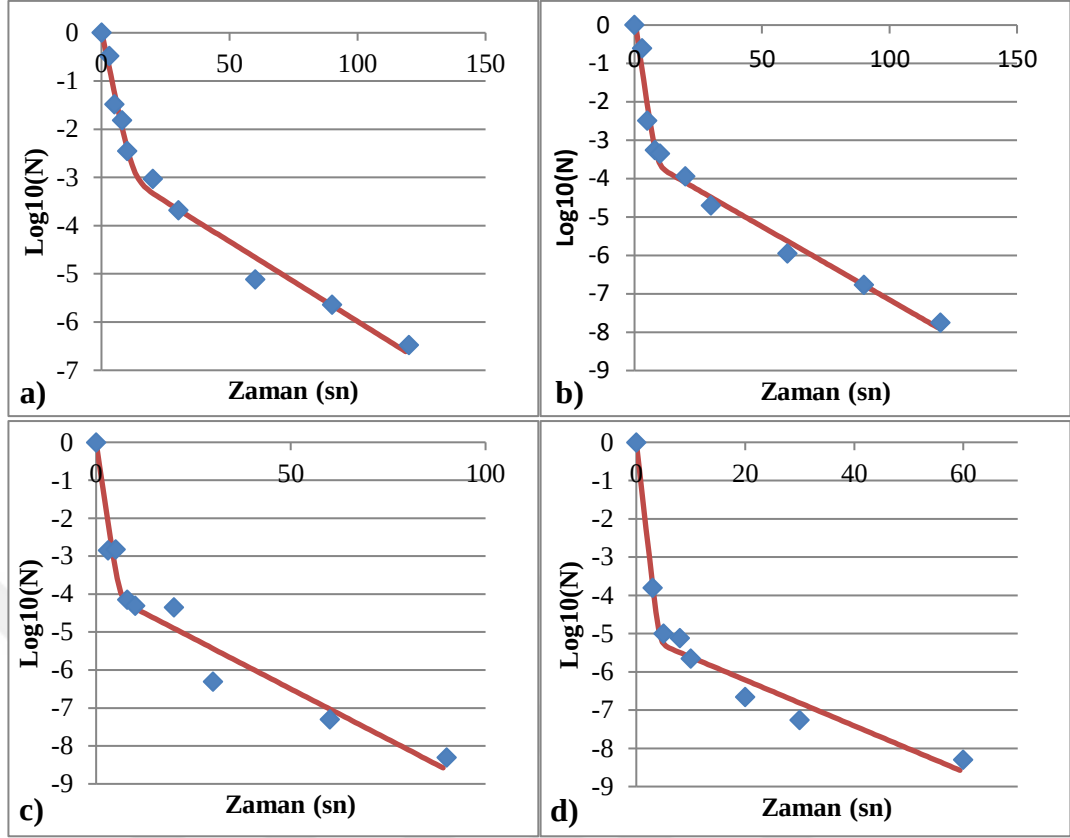
**Şekil 4.23.** *E. coli* inaktivasyonu için UV-C/ $K_2S_2O_8$  tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L  $K_2S_2O_8$  (b) 0,5 mmol/L  $K_2S_2O_8$  (c) 1 mmol/L  $K_2S_2O_8$  (d) 2 mmol/L  $K_2S_2O_8$  (e) 3 mmol/L  $K_2S_2O_8$  (♦ Ölçülen, – Modellenen)

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



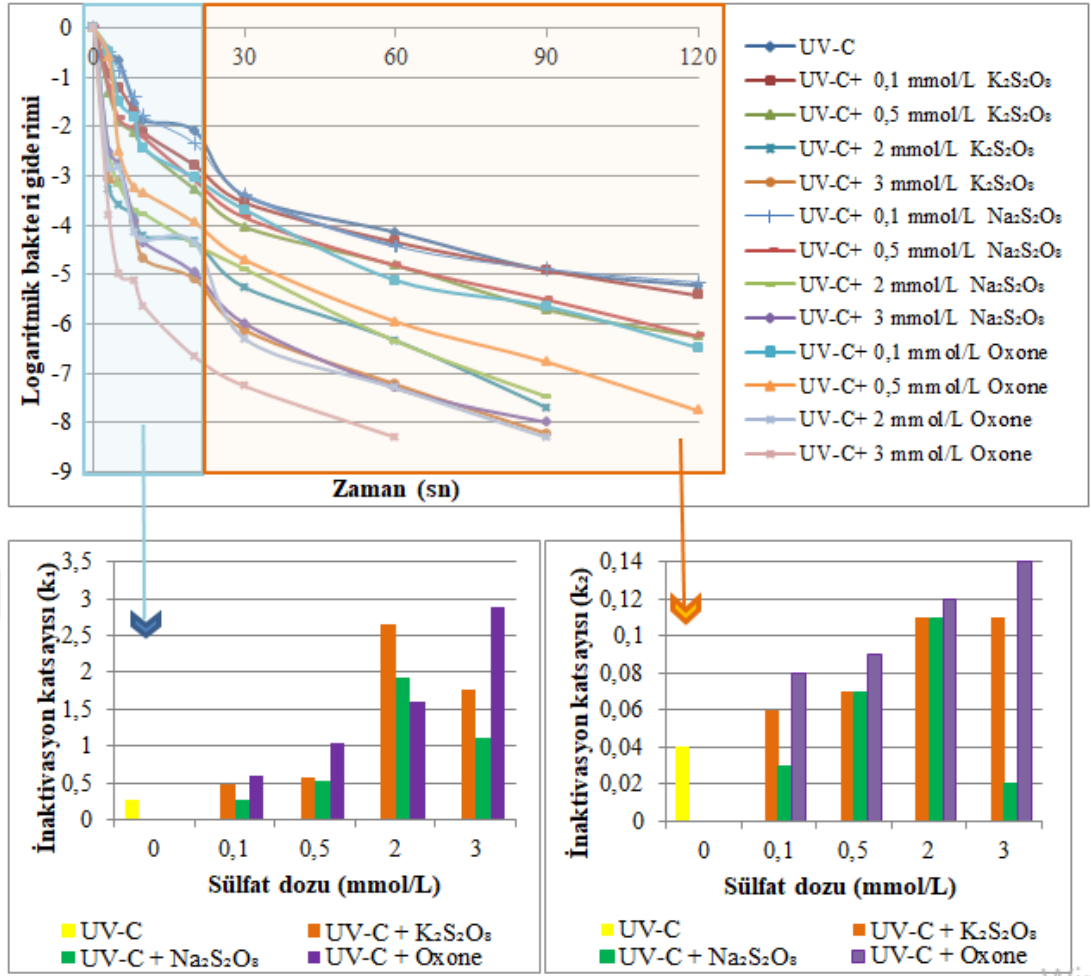
**Şekil 4.24.** *E. coli* inaktivasyonu için UV-C/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (b) 0,5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (c) 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (d) 3 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (♦ Ölçülen, – Modellenen)





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

*E. coli* inaktivasyonu için UV-C ve üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları ile logaritmik bakteri giderimi Şekil 4.26’de gösterilmiştir. Sadece UV-C ile 0,26 ( $k_1$ ) ve 0,04 ( $k_2$ ) inaktivasyon katsayıları belirlenirken, UV-C’nin sülfat tuzları ile birlikte kullanılması bu inaktivasyon katsayılarını arttırmıştır. Ayrıca tüm deneylerde,  $k_1$  katsayılarının  $k_2$  katsayılarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir.  $k_1$  değerlerinin  $K_2S_2O_8$  ve  $Na_2S_2O_8$  tuzları için 2 mmol/L konsantrasyonuna kadar arttığı, 3 mmol/L konsantrasyonunda bu değer düşüğü görülmüştür. Sülfat tuzları karşılaştırıldığında, Oxone tuzunun inaktivasyon katsayıları,  $K_2S_2O_8$  ve  $Na_2S_2O_8$  tuzlarının inaktivasyon katsayılarından daha yüksek olduğu görülmüş, bu durum logaritmik bakteri giderimi ile de uyumluluk göstermiştir (Şekil 4.26).



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

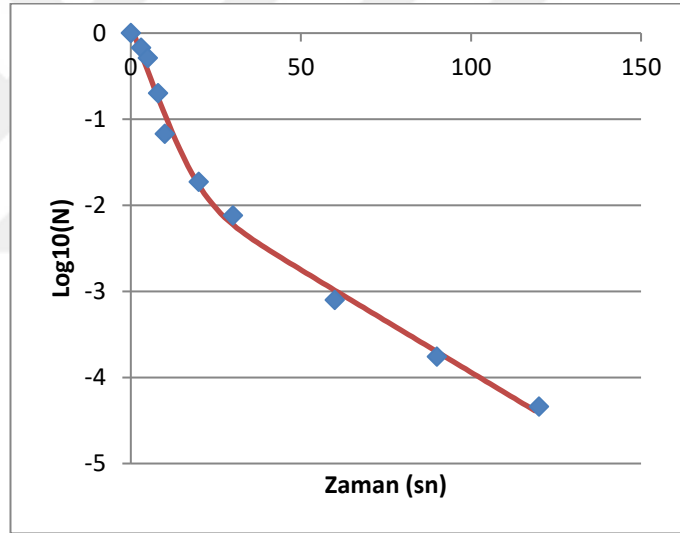
Sommer ve ark. (2000) matematiksel kinetik modeller (GInafit) üzerine yaptıkları çalışmada, 253,7 nm dalga boyundaki UV-C radyasyonuna (katalizör ilavesiz) maruz bırakılan farklı *E. coli* kültürlerinin inaktivasyon katsayı değerleri 0,08 ile 0,45 arasında değiştiğini göstermişlerdir. Bu alanda yapılan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

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

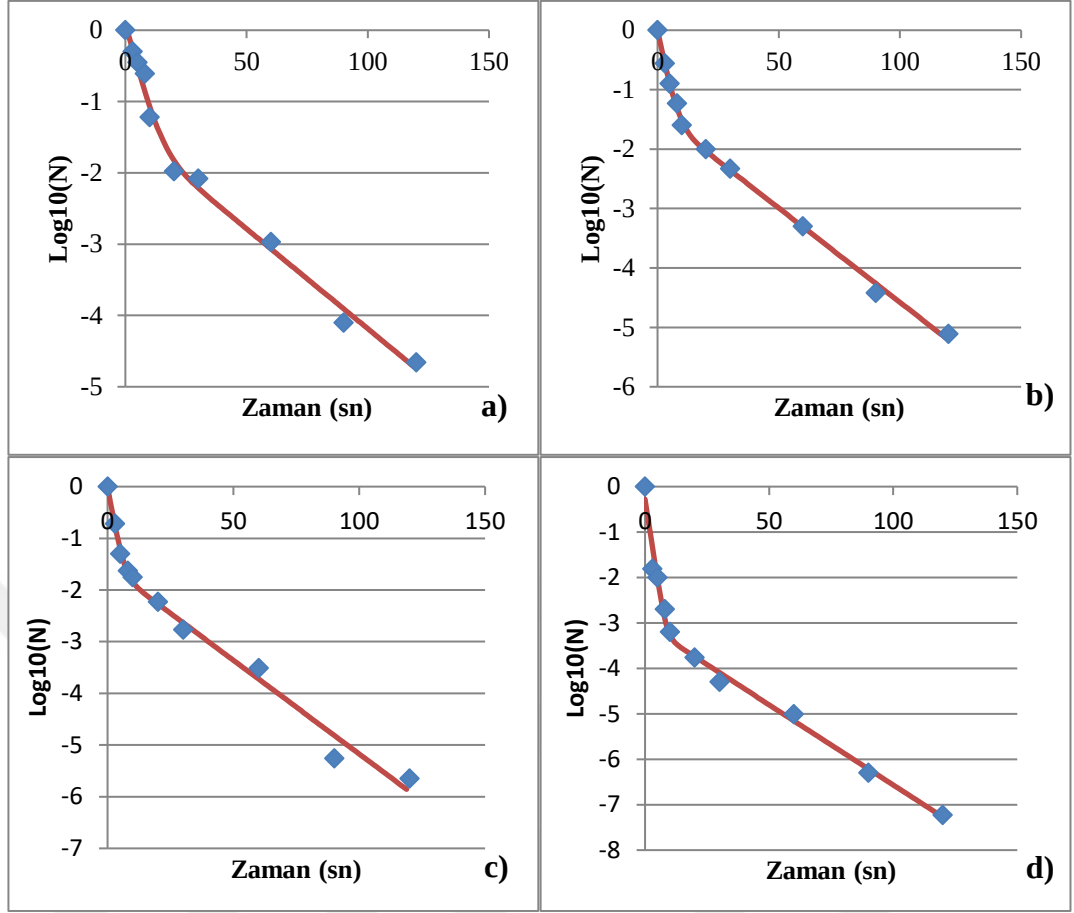
$k_2$  inaktivasyon katsayılarını sırası ile 0,34 ve 0,14 olarak elde etmişlerdir. Yapılan bu tez çalışmasında UV-C/0,1 mmol/L PMS için bu değerler sırası ile 0,59 ve 0,08 olarak belirlenmiştir. UV-C/Sülfat prosesi ile yaptığımız çalışmada da (Şekil 4.26) görüldüğü gibi ilk fazda belirlenen inaktivasyon katsayısının ikinci fazdakinden yüksek olması kuyruk oluşumuyla açıklanabilmektedir. Kuyruk kısmında, inaktivasyon verimliliği düşmektedir (Cerf 1977).

#### b. *P. aeruginosa*

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

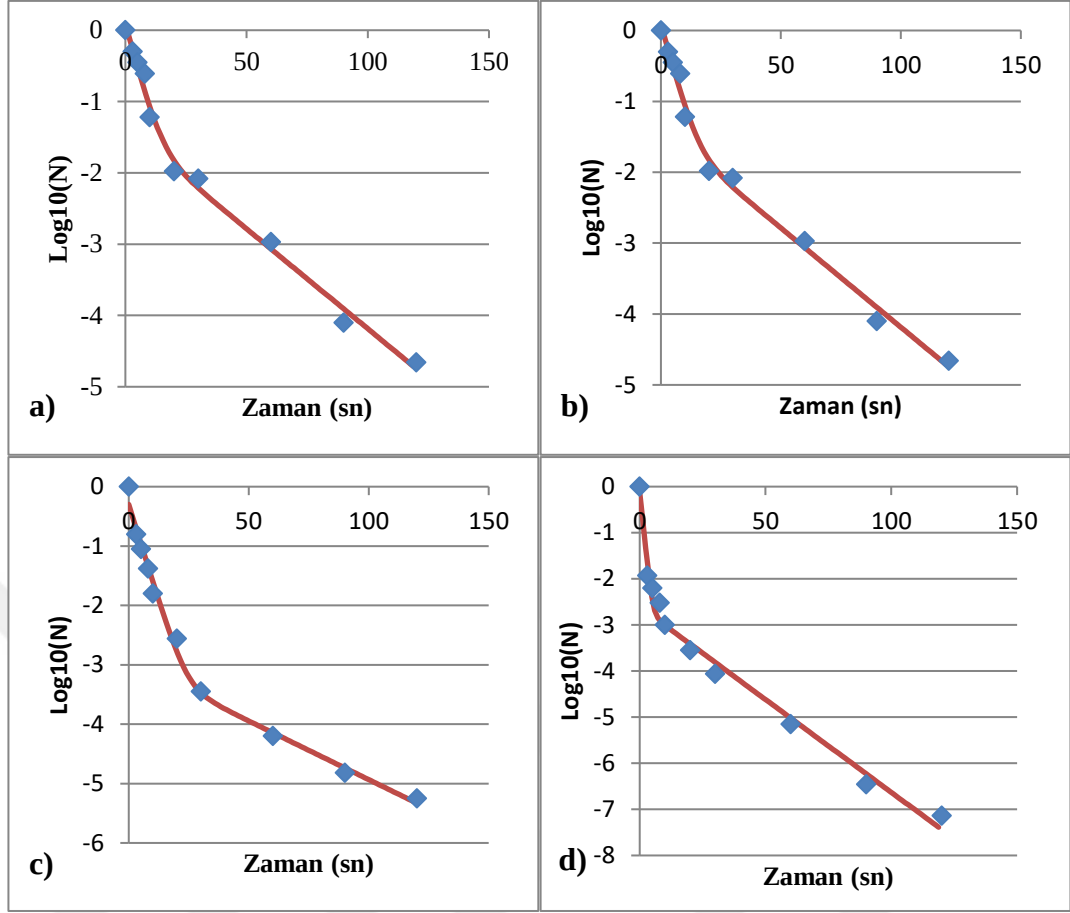


**Şekil 4.27.** *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (♦ Ölçülen, — Modellenen)

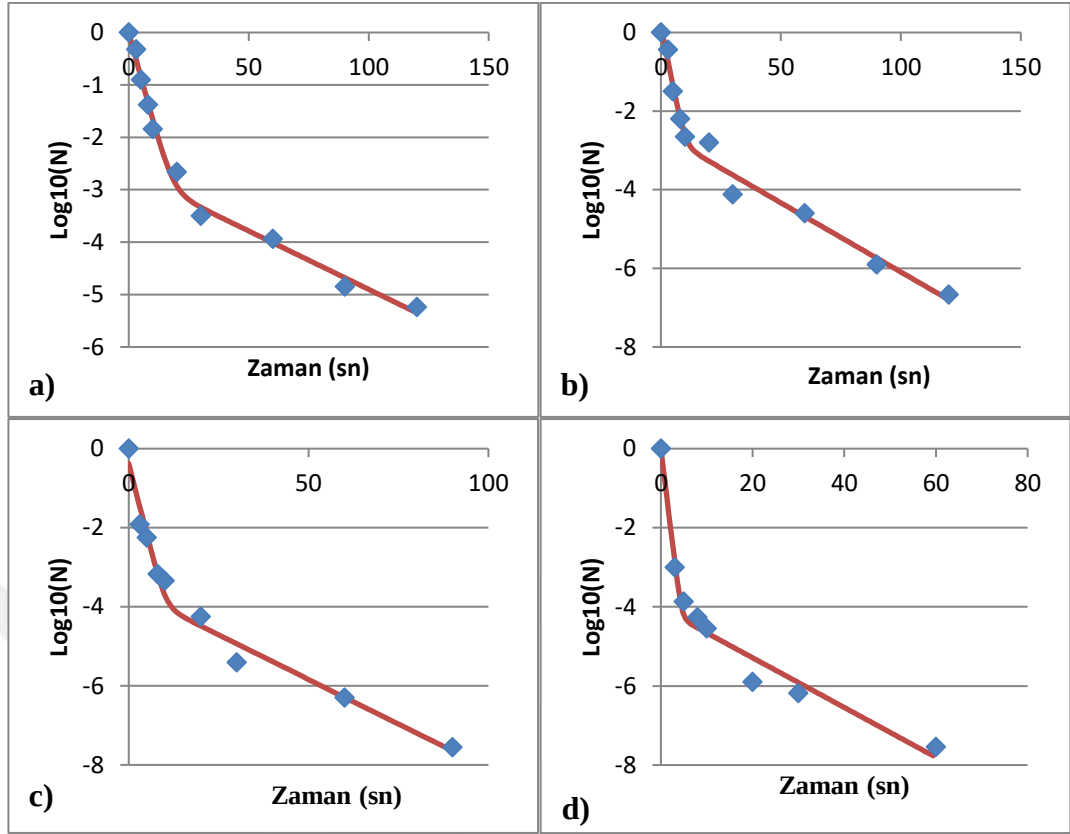


**Şekil 4.28.** *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C/ $K_2S_2O_8$  tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L  $K_2S_2O_8$ , (b) 0,5 mmol/L  $K_2S_2O_8$ , (c) 2 mmol/L  $K_2S_2O_8$ , (d) 3 mmol/L  $K_2S_2O_8$  (♦ Ölçülen, – Modellenen)

*P. aeruginosa*'nın UV-C ile aktiveleştirilen diğer sülfat tuzları olan  $Na_2S_2O_8$  ve Oxone ile yapılan deneylerine ait inaktivasyon verilerinin bifazik modelleri sırası ile Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'de verilmiştir.

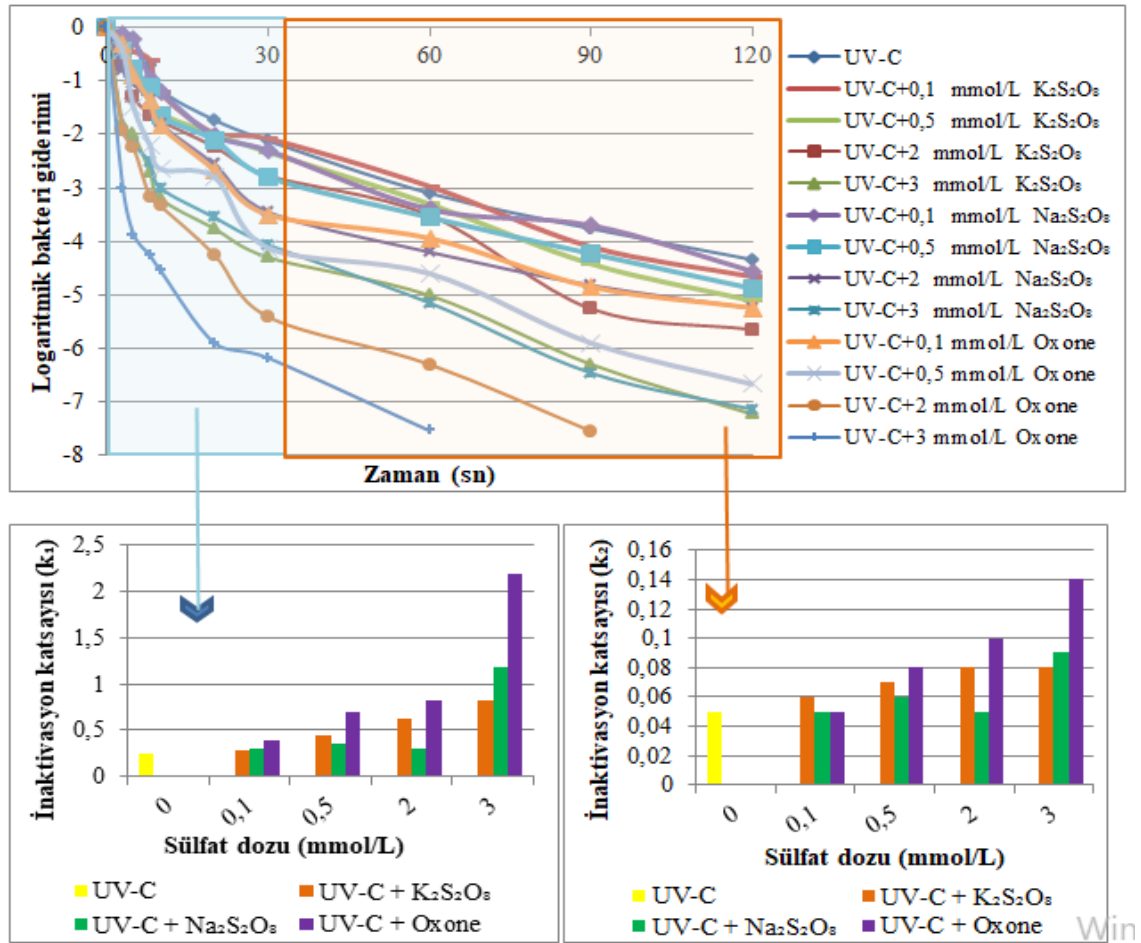


**Şekil 4.29.** *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrisi (a) 0,1 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (b) 0,5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (c) 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (d) 3 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (♦ Ölçülen, – Modellenen)



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

Şekil 4.31’de *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C ve üç farklı sülfat tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları ile logaritmik bakteri giderimi karşılaştırılmıştır. *E. coli* inaktivasyon sonuçlarında olduğu gibi *P. aeruginosa* UV-C/PMS proseslerinde elde edilen inaktivasyon katsayıları, UV-C ve UV-C/PS proseslerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. UV-C/PS ve UV-C/PMS deneylerinde sülfat konsantrasyonu arttıkça (0,1 mmol/L’den 3 mmol/L’ ye) Bifazik modelle belirlenen  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri de artmıştır. Sülfat konsantrasyonu ve inaktivasyon katsayıları arasında belirgin bir ilişki görülmüştür. Bifazik model sonuçlarına göre,  $k_1$  katsayıları  $k_2$  katsayılarından daha yüksek olduğu ve logaritmik bakteri grafikleri ile uyumlu olduğu söylenebilir (Şekil 4.31). Yani temas süresinin ilk sn’lerinde hızlı inaktivasyon gerçekleşirken belirli bir süreden sonra inaktivasyon hızı düşmüştür. Buda omuz uzunluğunun azalması ile inaktivasyon hızının artması (Gayan ve ark. 2011), kuyruk oluşumunda ise inaktivasyon hızının yavaşlaması (Cerf 1977) olarak düşünülmektedir.



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

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

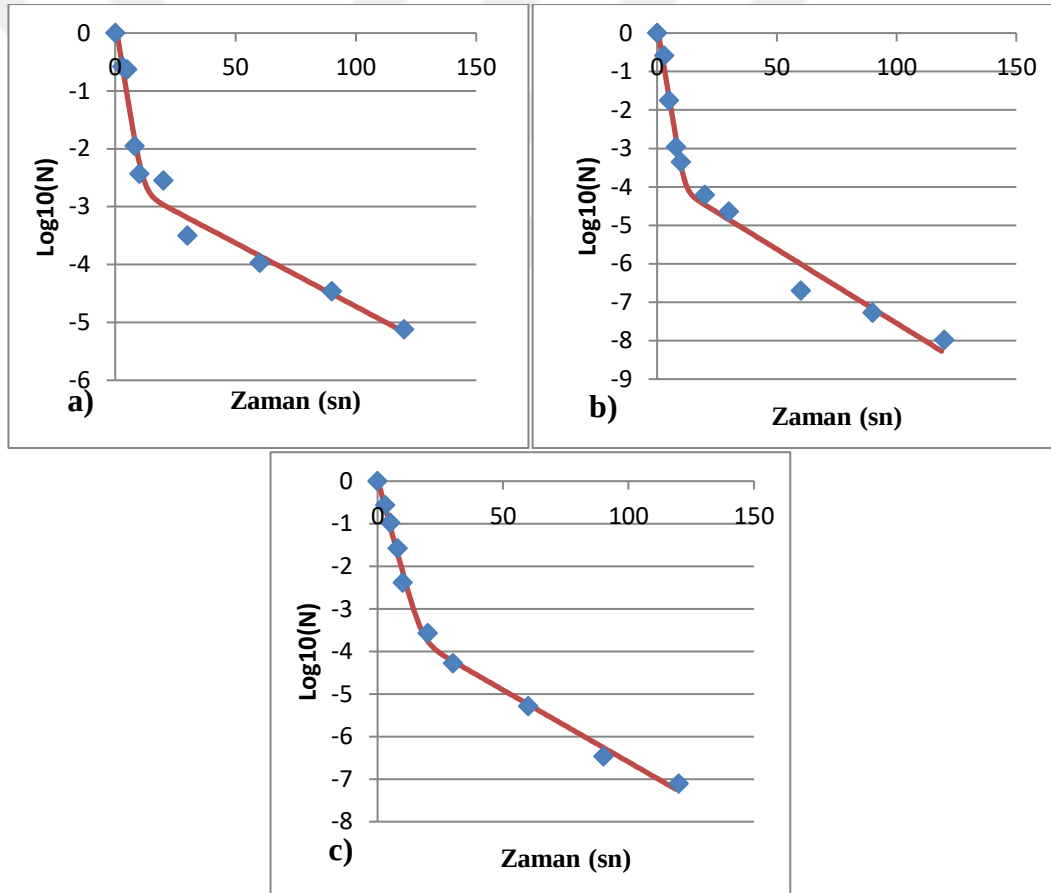
Rodríguez-Chueca ve ark. (2017b) UV-A/0,1 mmol/L PMS prosesinin *S. aureus*' a etkisini inceledikleri çalışmada, bifazik model yardımıyla belirledikleri  $k_1$  ve  $k_2$  inaktivasyon katsayılarını sırası ile 0,16 ve 0,02 olarak belirlemişlerdir. Farklı

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

#### 4.4.2. $\text{Fe}^{+2}$ ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin İnaktivasyon Katsayıları

##### a. *E. coli*

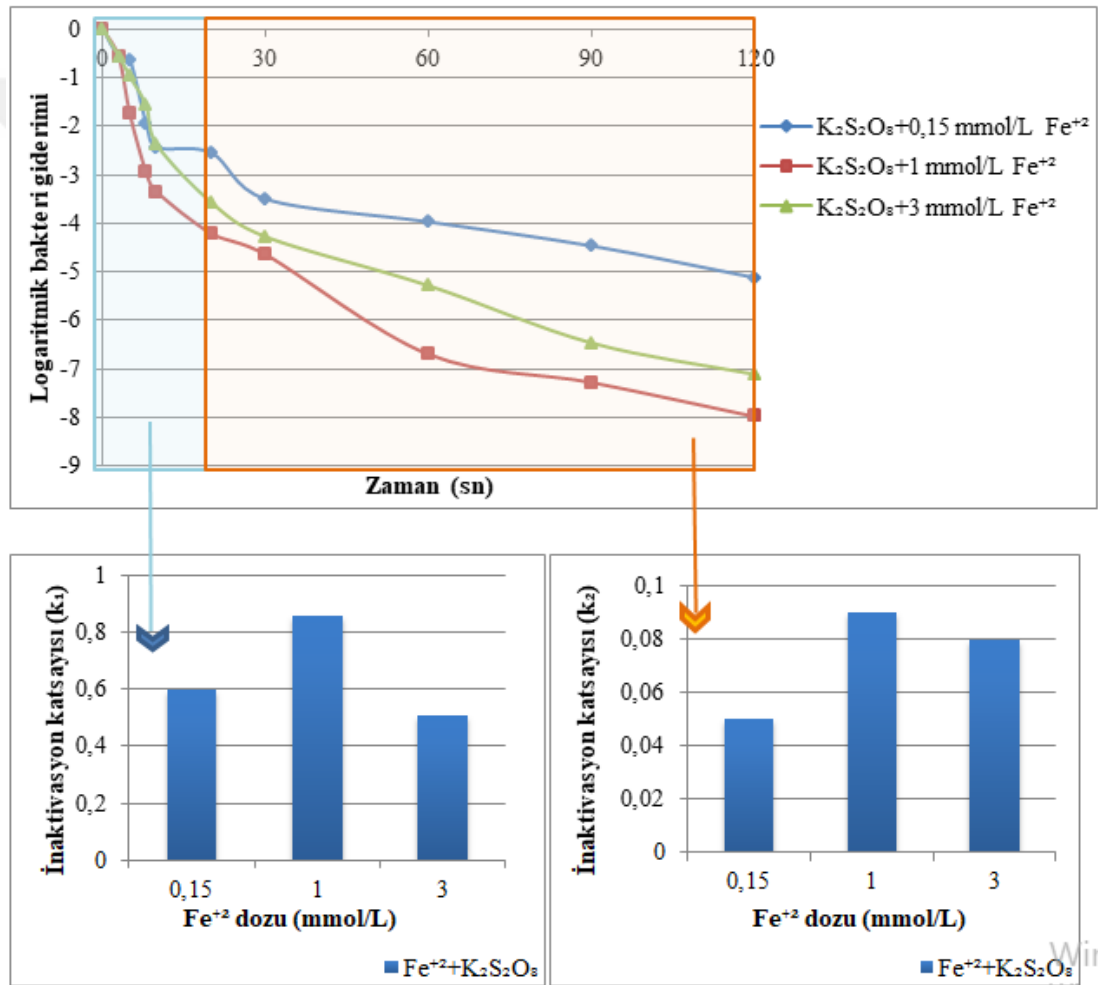
$\text{Fe}^{+2}$  ile aktive edilmiş  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  deneyleri sonucu oluşan *E. coli* inaktivasyonu için Bifazik modele göre belirlenen inaktivasyon eğrileri Şekil 4.32’da gösterilmiştir.



**Şekil 4.32.** *E. coli* inaktivasyonu için  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$ , (b) 1 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$ , (c) 3 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  (♦ Ölçülen, – Modellenen)



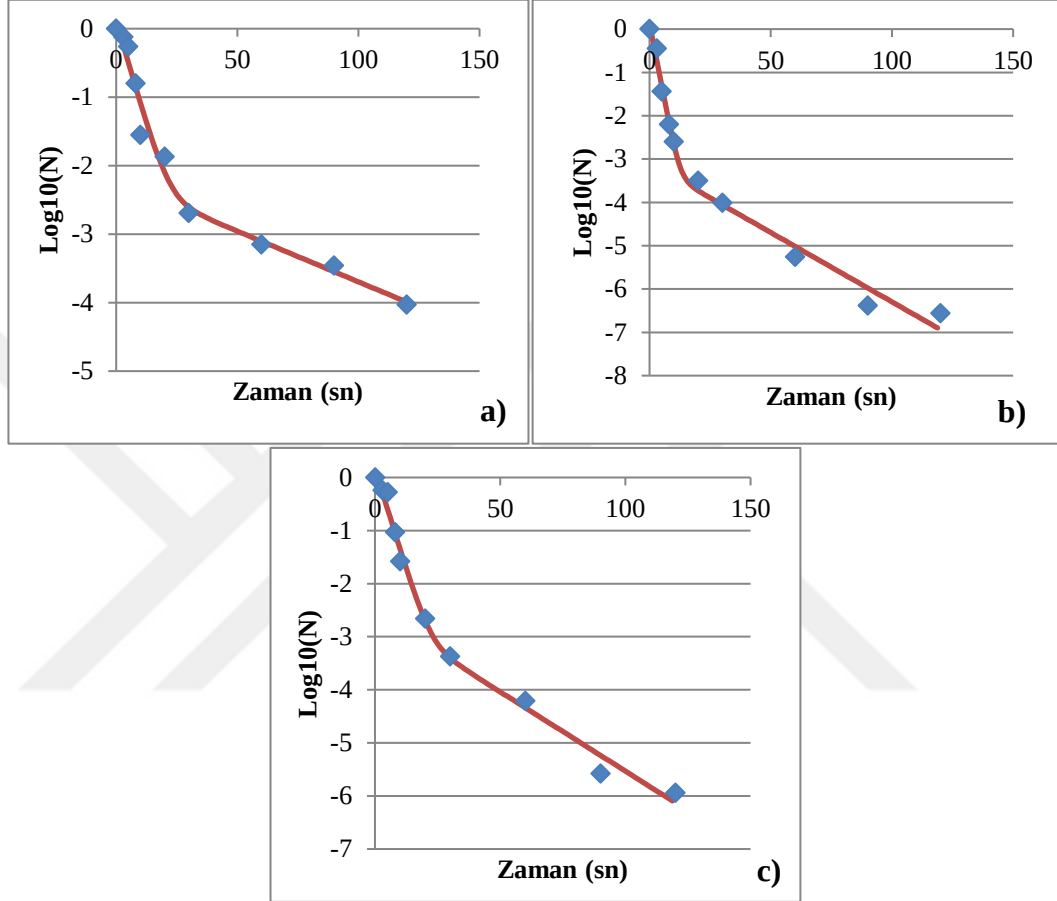
PS/Fe<sup>+2</sup> prosesleri ile *E. coli* giderimi için inaktivasyon katsayıları karşılaştırıldığında, logaritmik inaktivasyon grafiklerinde de gördüğümüz gibi  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları PS/Fe<sup>+2</sup> oranına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 4.33). Logaritmik bakteri grafiğinde de gördüğümüz gibi deney süresinin ilk 20 sn'sinde (ilk faz) hızlı 20. sn'den sonra (ikinci faz) inaktivasyon yavaşlamış ve bu nedenle  $k_1$  değerleri  $k_2$  değerlerinden yüksek bulunmuştur. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> diğer Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarına kıyasla, 1 mmol/L Fe<sup>+2</sup> (1/0,33) ile aktive edildiğinde en yüksek  $k_1$  değeri elde edilmiştir.  $k_2$  değerlerinde ise büyük bir fark görülmemekle birlikte yine 1/0,33 oranı daha iyi giderim göstermiştir.



**Şekil 4.33.** *E. coli* inaktivasyonu için Fe<sup>+2</sup> ve K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi

b. *P. aeruginosa*

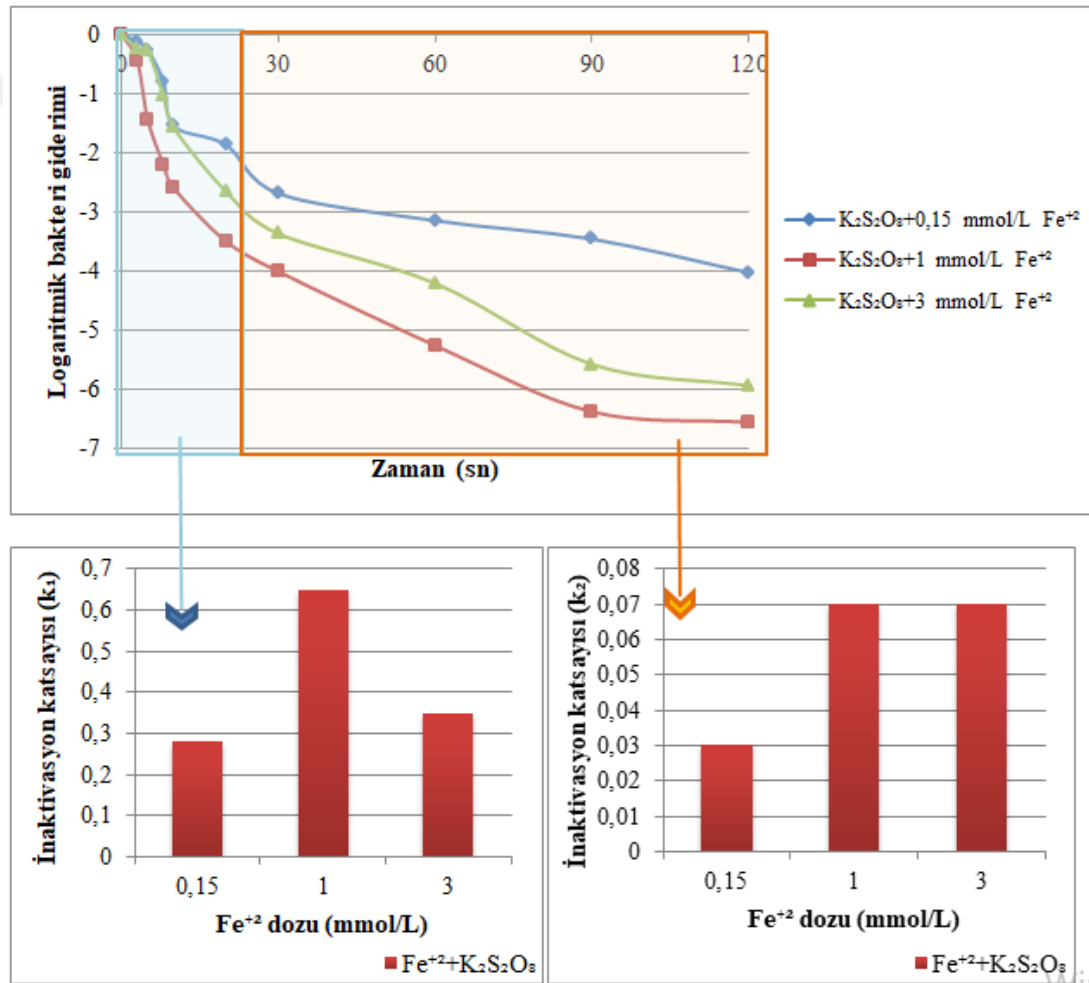
$\text{Fe}^{+2}$  ile aktive edilmiş  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  deneyleri sonucu oluşan *P. aeruginosa* inaktivasyonu için Bifazik modele göre belirlenen inaktivasyon eğrileri Şekil 4.34 gösterilmiştir.



**Şekil 4.34.** *P. aeruginosa* inaktivasyonu için  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$ , (b) 1 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$ , (c) 3 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  (♦ Ölçülen, – Modellenen)

3 mmol/L  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  sülfat tuzunun 3 farklı  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu ile aktifleştirilmesi ile gerçekleştirilen dezenfeksiyon deneylerinde elde edilen  $k_1$  ve  $k_2$  inaktivasyon katsayıları karşılaştırılmıştır. PS/ $\text{Fe}^{+2}$  proseslerinde, *P. aeruginosa* için Bifazik modelde belirlenen inaktivasyon katsayıları incelendiğinde, 0,15 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  iyonu konsantrasyonunda  $k_1$  değerinin 0,28 ve  $k_2$  değerinin 0,03 olduğu görülmektedir. 1mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  iyonu konsantrasyonunda  $k_1$  değeri 0,65 ve  $k_2$  değeri 0,07 iken 3 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  iyonu konsantrasyonunda  $k_1$  değeri 0,35 ve  $k_2$  değeri ise 0,07'dir. Buradan da anlaşılacağı

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

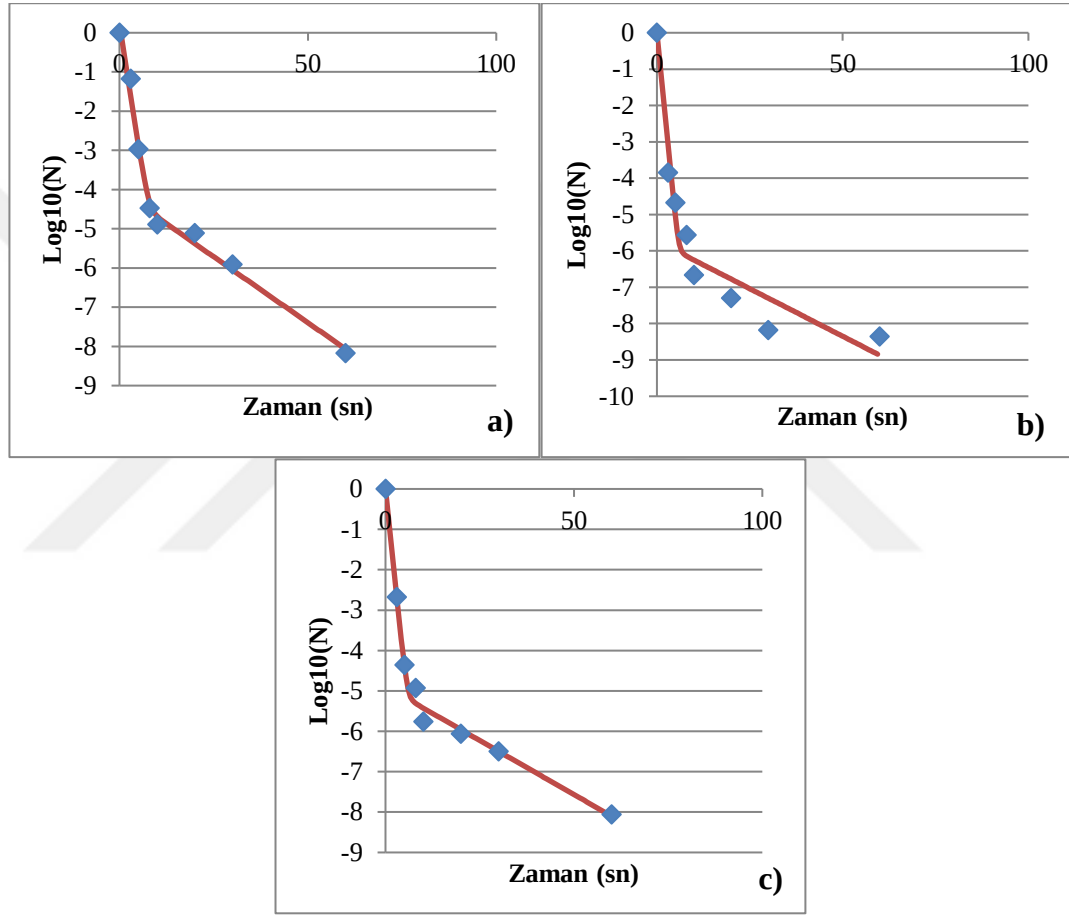


**Şekil 4.35.** *P. aeruginosa* inaktivasyonu için  $Fe^{+2} + K_2S_2O_8$  (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi

#### 4.4.3. UV-C+Fe<sup>+2</sup> ile Aktifleştirilmiş Sülfat Radikalleri Proseslerinin İnaktivasyon Katsayıları

##### a. E. coli

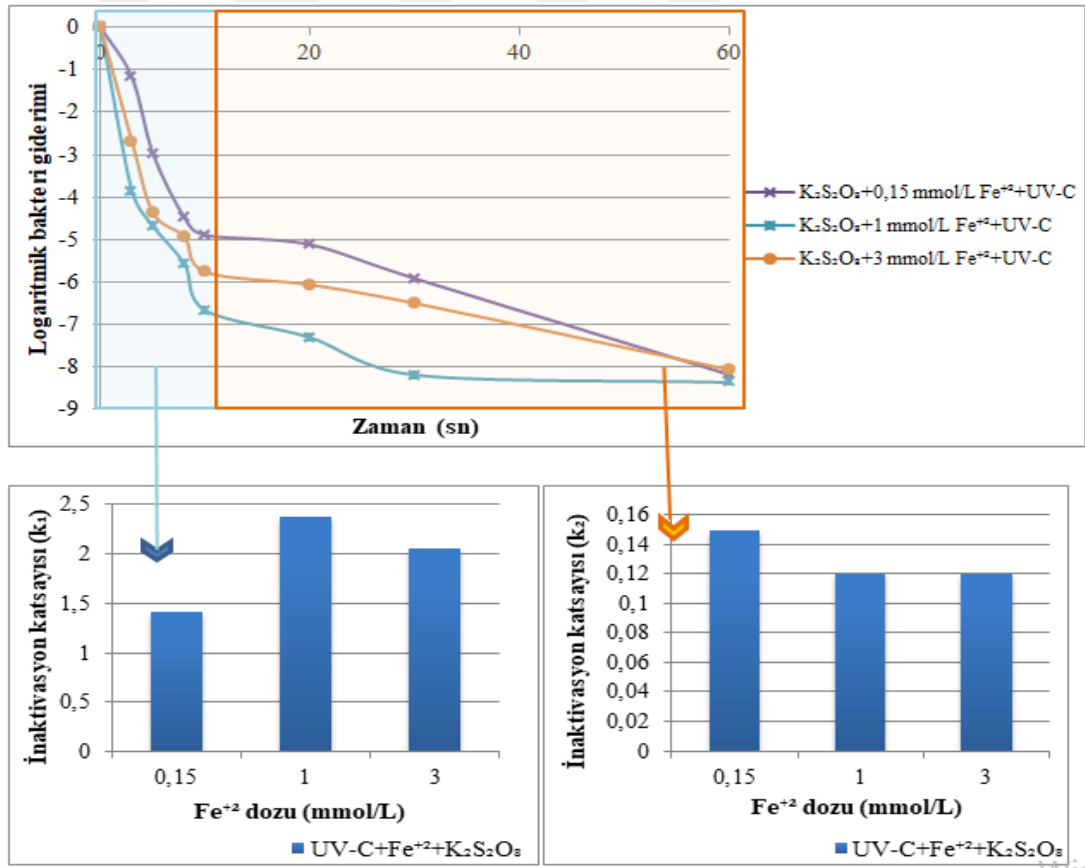
UV-C/Fe<sup>+2</sup> ile aktive edilmiş K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> deneyleri sonucu oluşan *E. coli* inaktivasyonu için Bifazik modele göre belirlenen inaktivasyon eğrileri Şekil 4.36’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.36.** *E. coli* inaktivasyonu için UV-C, Fe<sup>+2</sup> ve K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L Fe<sup>+2</sup>, (b) 1 mmol/L Fe<sup>+2</sup>, (c) 3 mmol/L Fe<sup>+2</sup> (♦ Ölçülen, – Modellenen)

UV-C/Fe<sup>+2</sup> ile oluşturulan SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> proseslerinde, *E. coli* için Bifazik modelde belirlenen inaktivasyon katsayıları incelendiğinde (Şekil 4.37), 0,15 mmol/L Fe<sup>+2</sup> iyonu konsantrasyonunda k<sub>1</sub> değerinin 1,42 ve k<sub>2</sub> değerinin 0,15 olduğu görülmektedir. 1 mmol/L Fe<sup>+2</sup> iyonu konsantrasyonunda k<sub>1</sub> değeri 2,38 ve k<sub>2</sub> değeri 0,12 iken 3 mmol/L Fe<sup>+2</sup> iyonu konsantrasyonunda k<sub>1</sub> değeri 0,12 ve k<sub>2</sub> değeri ise 0,12'dir. Yani k<sub>1</sub>, 1

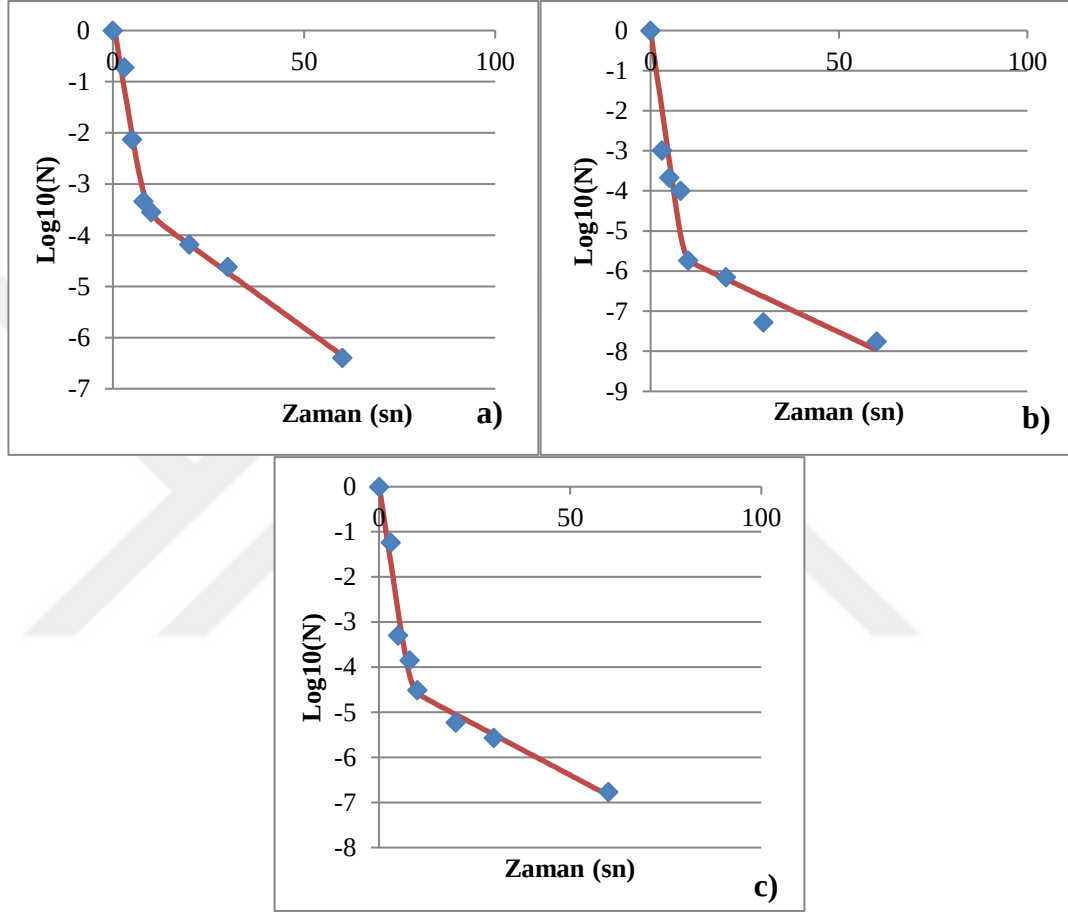
mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  iyonu konsantrasyonunda en yüksek değeri alırken, 3 mmol/L Fe iyonu konsantrasyonunda ise en düşük değeri almıştır. UV-C/PS/ $\text{Fe}^{+2}$  proseslerinde PS/ $\text{Fe}^{+2}$  oranının önemi  $k_1$  katsayılarından da açıkça görülmektedir. 1/0,05 (PS/ $\text{Fe}^{+2}$ ) oranını 1/0,33' e çıkardığımızda  $k_1$  değeri yükselmiş, bu oranı 1/0,33'den 1/1 çıkardığımızda ise  $k_1$  değerinde ani düşüş görülmüştür. En iyi inaktivasyon verimi, en yüksek  $k_1$  katsayısı ile optimum PS/ $\text{Fe}^{+2}$  (1/0,33) oranında olmuştur. Logaritmik bakteri grafiğinde de gördüğümüz gibi (Şekil 4.37) deney süresinin ilk 10 sn'sinde (ilk faz) hızlı 10. sn'den sonra (ikinci faz) inaktivasyon yavaşlamış ve bu nedenle  $k_1$  değerleri  $k_2$  değerlerinden yüksek bulunmuştur. Benzer bir çalışma yapan Rodríguez-Chueca ve ark. (2017b) 0,1 mmol/L PMS+0,1 mmol/L  $\text{Fe}^{+2}$  +UV-A prosesinin *E. coli*' ye etkisini incelediklerinde, bifazik model yardımıyla belirledikleri  $k_1$  (0,39) değerlerinin  $k_2$  (0,002) değerlerinden yüksek olduğunu bildirmişlerdir.



**Şekil 4.37.** *E. coli* inaktivasyonu için UV-C+ $\text{Fe}^{+2}$ +  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi

b. *P. aeruginosa*

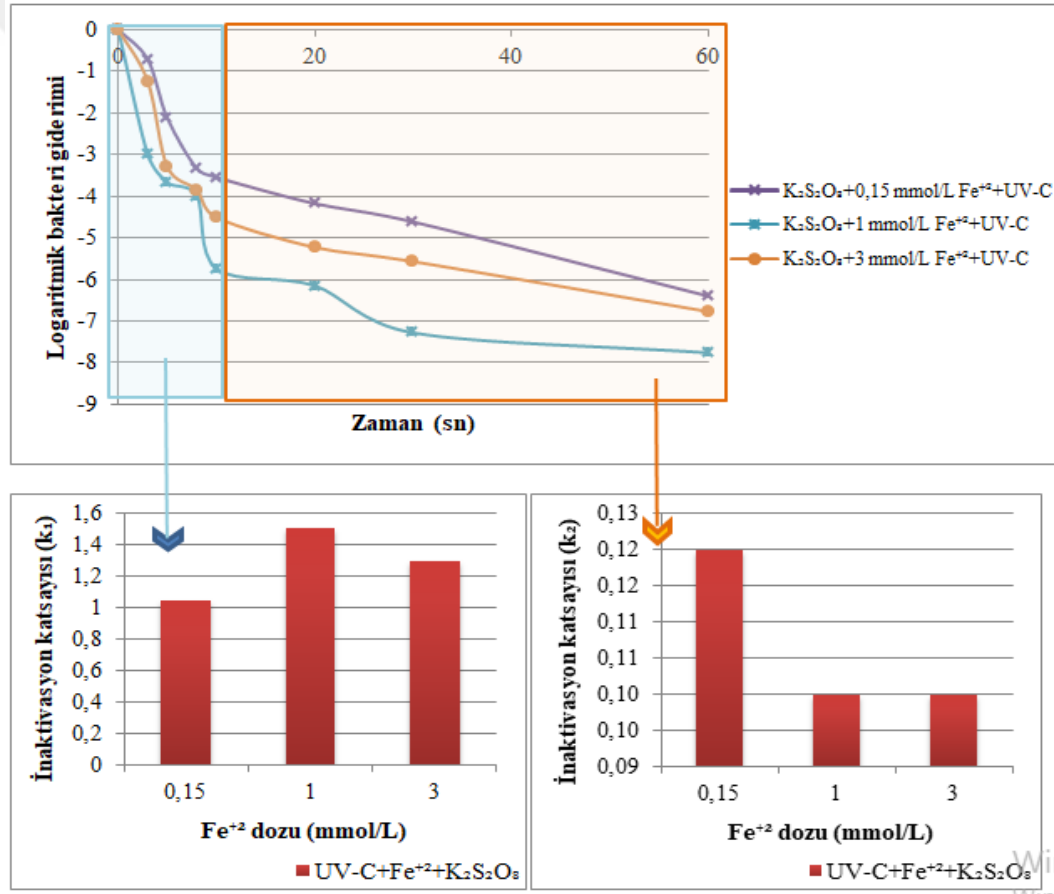
UV-C/Fe<sup>+2</sup> ile aktive edilmiş K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> deneyleri sonucu oluşan *P. aeruginosa* inaktivasyonu için Bifazik modele göre belirlenen inaktivasyon eğrileri Şekil 4.38’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.38.** *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C+Fe<sup>+2</sup>+ K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre oluşturulan inaktivasyon eğrileri (a) 0,15 mmol/L Fe<sup>+2</sup>, (b) 1 mmol/L Fe<sup>+2</sup>, (c) 3 mmol/L Fe<sup>+2</sup> (♦ Ölçülen, – Modellenen)

UV-C/Fe<sup>+2</sup> ile oluşturulan SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> proseslerinde, *P. aeruginosa* için Bifazik modelde belirlenen inaktivasyon katsayıları incelendiğinde (Şekil 4.39), 0,15 mmol/L Fe<sup>+2</sup> iyonu konsantrasyonunda k<sub>1</sub> değerinin 1,15 ve k<sub>2</sub> değerinin 0,12 olduğu görülmektedir. 1 mmol/L Fe iyonu konsantrasyonunda k<sub>1</sub> değeri 1,51 ve k<sub>2</sub> değeri 0,1 iken 3 mmol/L Fe iyonu konsantrasyonunda k<sub>1</sub> değeri 1,30 ve k<sub>2</sub> değeri ise 0,1’dir. UV-C/PS/Fe<sup>+2</sup> proseslerinde PS/Fe<sup>+2</sup> oranının önemi k<sub>1</sub> katsayılarından açıkça görülmektedir. k<sub>1</sub> değeri, Ps/Fe<sup>+2</sup> oranını 1/0,05 (1,15)’den 1/0,33 (1,51) çıkardığımızda yükselmiş, 1/0,33

(1,51) oranını 1/1 (1,30)'e düşürdüğümüzde az da olsa düşmüştür. En iyi inaktivasyon verimi, en yüksek  $k_1$  katsayısı ile optimum PS/ $\text{Fe}^{+2}$  (1/0,33) oranı olarak belirlenmiştir. UV-C/PS/ $\text{Fe}^{+2}$  proseslerinde, *P. aeruginosa* popülasyonunun spesifik inaktivasyon oranlarının  $k_1 > k_2$  olduğu görülmüş, ilk anda (ilk 10 sn, ilk faz)  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ne maruz kalan kısmın hızlı bir şekilde inaktivasyonunun gerçekleştiğini ve daha sonra (10 sn'den 60 sn'ye, ikinci faz) arta kalan kısımda inaktivasyonunun daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.39). Benzer bir çalışma yapan Rodríguez-Chueca ve ark. (2017b) 0,1 mmol/L PMS+0,1 mmol/L Fe+UV-A prosesinin *S. aureus*' e etkisini incelediklerinde, bifazik model yardımıyla belirledikleri  $k_1$  (0,16) değerlerinin  $k_2$  (0,006) değerlerinden yüksek olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.39. *P. aeruginosa* inaktivasyonu için UV-C+ $\text{Fe}^{+2}$ + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (3mmol/L) tuzu ile yapılan deneylerin Bifazik modele göre belirlenen  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları ve logaritmik bakteri giderimi

*P. aeruginosa* ve *E. coli* karşılaştırıldığında, *E. coli*'nin  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  prosesleri ile daha fazla giderildiğini  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri açıkça ortaya koymaktadır.  $\text{Fe}^{+2}$  iyonu için belirlenen uygun konsantrasyon ile her bir bakterinin inaktivasyon katsayısının artması ile dezenfeksiyon verimliliğinin arttığı söylenebilir.

#### 4.4.4. Farklı Yöntemlerle Aktifleştirilmiş Sülfat Radikallerinin Üretildiği Proseslerde $t_{4D}$ Süreleri

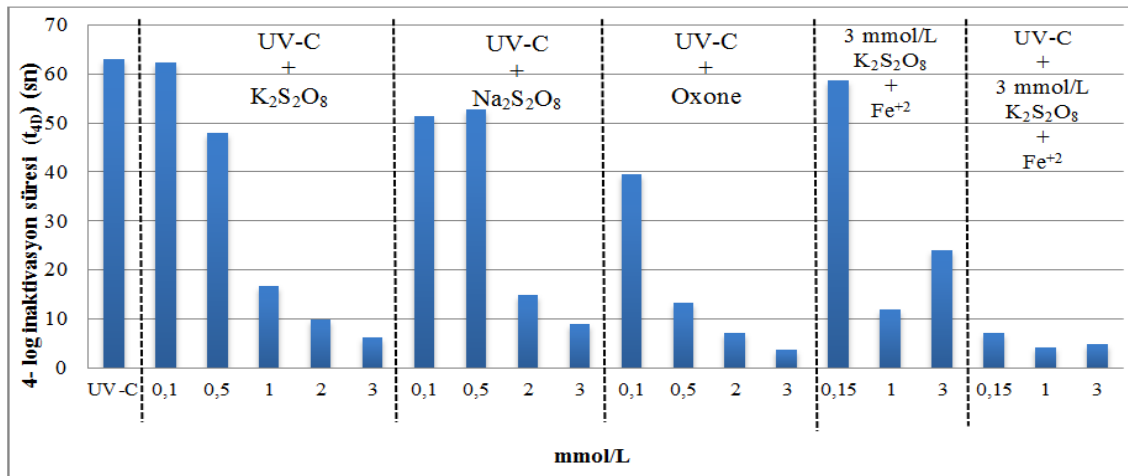
$\text{SO}_4^{\bullet-}$  leri ile dezenfeksiyon teknolojinin kapsamlı bir değerlendirmesinde dezenfektan dozajı ve aktivasyon yöntemi önemli bir rol oynamaktadır.  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  proseslerinin bulgularına genel bir bakış ve çeşitli  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  üretim sistemlerin sonuçlarının karşılaştırmasını kolaylaştırmak için, Bifazik modele göre 4-log inaktivasyon için gereken süreler ( $t_{4D}$ , sn) belirlenmiştir.

Şekil 4.40'da sülfat radikali üreten proseslerde *E. coli* bakterisinin 4-log inaktivasyonu için gereken süreler verilmiştir. UV-C/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  proseslerinde, 0,1 mmol/L  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  tuzu uygulandığında *E. coli* bakterisinin 4 log *E. coli* inaktivasyonu için gereken süre UV-C prosesi ile neredeyse aynı kalırken (% 0,95), 3 mmol/L  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dozunda % 90 daha az zamana ihtiyaç duyulmuştur. UV-C/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  proseslerinde de benzer durum gözlenmektedir.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  tuzunun konsantrasyonu arttıkça 4 log *E. coli* inaktivasyonu için gereken süre 51,4 sn'den 9 sn'ye düşerek inaktivasyon süresinin % 85,71 azalması sağlanmıştır. UV-C/Oxone proseslerinde ise en düşük 0,1 mmol/L Oxone dozunda bile inaktivasyon süresinde (39,6 sn) % 37 azalma sağlanmıştır. Sülfat konsantrasyonunun artması ile 4 log inaktivasyon için gereken sürenin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Bu inaktivasyon süresindeki düşüş, sülfat konsantrasyonunun artması ile oluşan  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  lerinin artması ve pH değerlerinin düşmesinden kaynaklanmaktadır. Fakat  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  proseslerinde, daha fazla sülfat kullanılması daha fazla zararlı DBP oluşuma neden olabilir. Bu yüzden daha az kimyasal ile daha uzun inaktivasyon süreleri tercih edilmektedir. Yine de diğer dezenfeksiyon yöntemlerine göre  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  leri, daha az DBP oluşumu sağlamaktadır (Xiao ve ark. 2019).



$K_2S_2O_8/Fe^{+2}$  proseslerinde 0,15, 1 ve 3 mmol/L  $Fe^{+2}$  konsantrasyonları için  $t_{4D}$  değerleri sırası ile 58,8, 12 ve 28 sn,  $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$  prosesinin UV-C ile kombinasyonu sonucu sırası ile 7,2, 4,2 ve 4,8 sn olduğu tespit edilmiştir. Her iki proses için de en iyi 4 log inaktivasyon süresi 1 mmol/L  $Fe^{+2}$  dozunda elde edilmiştir. Daha önce de belirttiğimiz gibi, 1/0,33'deki  $PS/Fe^{+2}$  oranı en yüksek inaktivasyon potansiyeline sahiptir. Kullanılan optimum  $Fe^{+2}$  dozu ile etkili dezenfeksiyon için optimum süre belirlenerek fazla metal iyonu kullanılması sonucu insan sağlığında ve ekosistemde oluşacak sorunları en aza indirmek mümkündür. Ayrıca UV-C/ $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$  kombine prosesin,  $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$  prosesine kıyasla inaktivasyon süresinde % 65-87 azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. UV-C ile aktiveleştirilen (3 mmol/L  $K_2S_2O_8+Fe^{+2}$ )  $SO_4^{\bullet-}$  i ile 4 log *E. coli* inaktivasyonu 6,3 sn'de elde edilirken,  $Fe^{+2}$  ile aktiveleştirilenden 3 mmol/L  $K_2S_2O_8$  (farklı  $Fe^{+2}$  dozlarında) 12-58 sn daha kısa olduğu görülmüştür. Bu durum,  $Fe^{+2}$  iyonları ile aktiveleştirilmiş proseslerin, UV-C radyasyonu ile aktiveleştirilmiş proseslerden daha düşük aktivasyon potansiyeline sahip olduğunu açıkça göstermiştir.

UV-C/ $K_2S_2O_8$  prosesinde  $Fe^{+2}$  katalizörünün varlığı ve yokluğu değerlendirildiğinde, UV-C/ $K_2S_2O_8$  aktivasyon sistemine (6,3 sn) 0,15 mmol/L  $Fe^{+2}$  (7,2 sn) katalizörünün eklenmesi *E. coli* inaktivasyon süresinde düşüş olmadığını göstermiştir. Ancak optimum 1 mmol/L  $Fe^{+2}$  dozunun kullanılması *E. coli* için  $t_{4D}$  sürelerini 6,3 sn'den 4,2 sn'ye düşürmüştür.

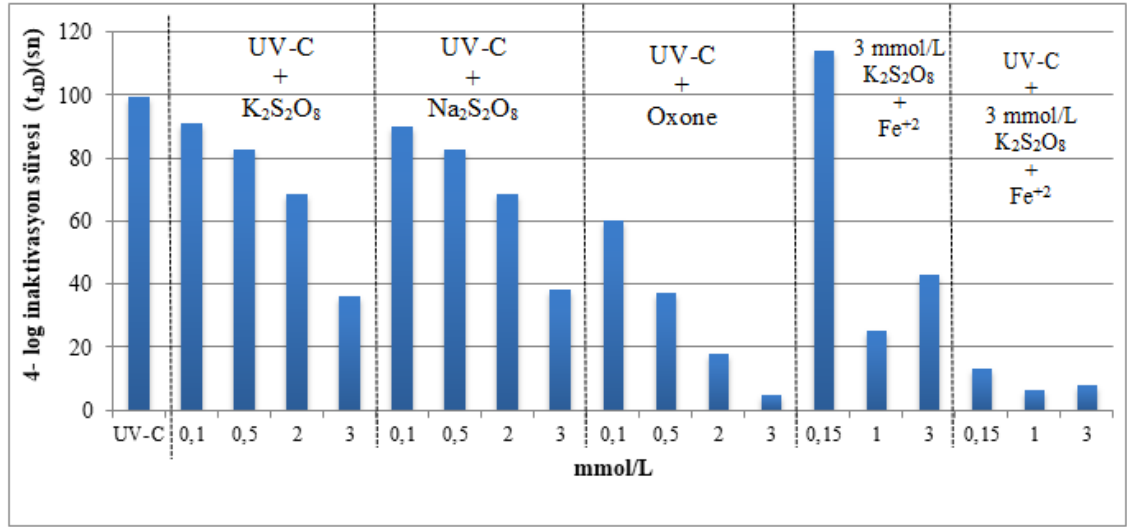


**Şekil 4.40.** Sülfat radikali üretilen proseslerde *E. coli* bakterisinin 4-log inaktivasyonu için gereken süreler ( $t_{4D}$ )

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

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

UV-C/ $K_2S_2O_8$  prosesine optimum doz olan 1 mmol/L  $Fe^{+2}$  katalizörünün eklenmesi *P. aeruginosa* bakterisinin  $t_{4D}$  süresini 36 sn’den 6,6 sn’ye düşürmüştür. UV-C/ $K_2S_2O_8$  prosesinde  $Fe^{+2}$  katalizörünün varlığı *P. aeruginosa* bakterisinin 4-log inaktivasyon süresini önemli ölçüde düşürmüştür.



**Şekil 4.41.** Sülfat radikali üreten proseslerde *P. aeruginosa* bakterisinin 4-log inaktivasyonu için gereken süreler (t<sub>4D</sub>)

Çizelge 4.1’de Bifazik model ile belirlenen dezenfeksiyon metodlarının bazı parametreleri verilmiştir. Doğrusal olmayan inaktivasyon eğrileri için, sadece R<sup>2</sup> varsayımı ile model belirlemek yetersiz olabildiğinden RMSE parametresi de uygunluğun belirlenmesinde kullanılmaktadır (Geeraerd ve ark. 2005). Deneysel veriler sonucu yapılan modellemelerden elde edilen verilere göre, yüksek bir R<sup>2</sup> ve düşük RMSE değeri ile Bifazik model uygunluğu kanıtlanmıştır.

**Çizelge 4.1.** Bifazik model ile belirlenen dezenfeksiyon metodlarının bazı parametreleri

| Aktifleştirme<br>Metodu                | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>Kaynağı                    | <i>E. coli</i> |                |                      |                 | <i>P. auroginosa</i> |                |                      |                 |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------------|-----------------|----------------------|----------------|----------------------|-----------------|
|                                        |                                                             | k <sub>1</sub> | k <sub>2</sub> | R <sup>2</sup> /RMSE | T <sub>4D</sub> | k <sub>1</sub>       | k <sub>2</sub> | R <sup>2</sup> /RMSE | T <sub>4D</sub> |
| UV-C                                   | -                                                           | 0,26           | 0,04           | 0,98/0,34            | 63              | 0,25                 | 0,05           | 0,99/0,14            | 99,6            |
| UV-C                                   | 0,1mmol/<br>L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>  | 0,47           | 0,06           | 0,99/0,21            | 62,4            | 0,29                 | 0,06           | 0,99/0,18            | 91,2            |
| UV-C                                   | 0,5mmol/<br>L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>  | 0,56           | 0,07           | 0,98/0,29            | 48              | 0,45                 | 0,07           | 1/0,09               | 82,8            |
| UV-C                                   | 1mmol/L<br>K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>     | 0,83           | 0,08           | 0,99/0,24            | 16,8            | -                    | -              | -                    | -               |
| UV-C                                   | 2mmol/L<br>K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>     | 2,65           | 0,11           | 0,99/0,21            | 9,9             | 0,62                 | 0,08           | 0,99/0,24            | 68,4            |
| UV-C                                   | 3mmol/L<br>K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>     | 1,77           | 0,11           | 0,97/0,58            | 6,3             | 0,82                 | 0,08           | 0,99/0,26            | 36              |
| UV-C                                   | 0,1mmol/<br>L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 0,26           | 0,03           | 0,99/0,24            | 51,4            | 0,30                 | 0,05           | 0,99/0,20            | 90              |
| UV-C                                   | 0,5mmol/<br>L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 0,53           | 0,07           | 0,98/0,30            | 52,8            | 0,35                 | 0,06           | 0,99/0,15            | 82,8            |
| UV-C                                   | 2mmol/L<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>    | 1,94           | 0,11           | 1,00/0,19            | 14,4            | 0,30                 | 0,05           | 0,99/0,19            | 68,4            |
| UV-C                                   | 3mmol/L<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>    | 1,12           | 0,02           | 0,98/0,46            | 9               | 1,18                 | 0,09           | 0,99/0,30            | 38,4            |
| UV-C                                   | 0,1mmol/<br>L Oxone                                         | 0,59           | 0,08           | 0,99/0,28            | 39,6            | 0,39                 | 0,05           | 0,99/0,19            | 60              |
| UV-C                                   | 0,5mmol/<br>L Oxone                                         | 1,04           | 0,09           | 0,99/0,37            | 13,2            | 0,70                 | 0,08           | 0,98/0,33            | 37,2            |
| UV-C                                   | 2mmol/L<br>Oxone                                            | 1,60           | 0,12           | 0,96/0,66            | 7,2             | 0,82                 | 0,10           | 0,98/0,40            | 18              |
| UV-C                                   | 3mmol/L<br>Oxone                                            | 2,89           | 0,14           | 0,98/0,42            | 3,6             | 2,19                 | 0,14           | 0,98/0,43            | 4,8             |
| 0,15 mmol/L<br>Fe <sup>+2</sup>        | 3mmol<br>K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>       | 0,60           | 0,05           | 0,98/0,31            | 58,8            | 0,28                 | 0,03           | 0,98/0,25            | 114             |
| 1 mmol/L<br>Fe <sup>+2</sup>           | 3mmol/L<br>K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>     | 0,86           | 0,09           | 0,99/0,39            | 12              | 0,65                 | 0,07           | 0,99/0,30            | 25,2            |
| 3 mmol/L<br>Fe <sup>+2</sup>           | 3mmol/L<br>K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>     | 0,51           | 0,08           | 1,00/0,18            | 24              | 0,35                 | 0,07           | 0,99/0,24            | 43,2            |
| UV-C + 0,15<br>mmol/L Fe <sup>+2</sup> | 3mmol/L<br>K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>     | 1,42           | 0,15           | 0,99/0,33            | 7,2             | 1,05                 | 0,12           | 0,99/0,26            | 13,2            |
| UV-C + 1<br>mmol/L Fe <sup>+2</sup>    | 3mmol/L<br>K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>     | 2,38           | 0,12           | 0,95/0,80            | 4,2             | 1,51                 | 0,10           | 0,94/0,85            | 6,6             |
| UV-C + 3<br>mmol/L Fe <sup>+2</sup>    | 3mmol/L<br>K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>     | 2,05           | 0,12           | 0,99/0,26            | 4,8             | 1,30                 | 0,10           | 0,98/0,39            | 7,8             |

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, UV-C radyasyonu ve  $\text{Fe}^{+2}$  aktivasyonu ile elde edilen  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  lerinin, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyonu üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  kaynağı olarak  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve Oxone tuzları kullanılmıştır. Deneysel verilere karşılık gelen inaktivasyon eğrileri ile, Microsoft Excel eklenti aracı GInafit (Geeraerd ve Van Impe Inactivation Fitting Tool) kullanılarak inaktivasyon katsayıları ( $k_1$  ve  $k_2$ ) belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Sülfat tuzlarının tek başlarına bakteri inaktivasyonunda etkisi olmamıştır. Katalizör ilave etmeden UV-C radyasyonunun, *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerinin giderimleri sırası ile 5,22 ve 4,34 log olarak belirlenmiştir. UV-C radyasyonunun, PS ve PMS tuzları ile birlikte kullanılması bakteri inaktivasyon verimini arttırmıştır.
- UV-C/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , UV-C/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve UV-C/Oxone proseslerinde, PS kaynağı olan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  tuzları benzer bakteri inaktivasyonu gösterirken, en yüksek inaktivasyon PMS kaynağı olan Oxone tuzunun kullanılması ile gerçekleşmiştir. Bu da fotokimyasal aktivasyon sırasında PMS ile  $\text{HO}^{\bullet}$  ve  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  üretilirken, PS ile iki  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 'nin üretilmesi olarak açıklanabilir. Ayrıca sülfat tuzlarının artması da bakteri inaktivasyonunu arttırmıştır.
- $\text{Fe}^{+2}$  ile  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  oluşumunun etkisini ortaya koyabilmek için yapılan deneylerde, UV-C radyasyonu ile gerçekleştirilen  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{+2}$  prosesleri,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{+2}$  proseslerinden daha fazla bakteri inaktivasyonu sağlamıştır. UV-C/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{+2}$  proseslerinde, PS/ $\text{Fe}^{+2}$  oranının inaktivasyon verimi için önemli olduğu görülmüştür. 1/0,15, 1/0,33 ve 1/1 (PS/ $\text{Fe}^{+2}$ ) oranında yapılan deneyler sonucunda 1/0,33 oranında optimum giderim verimi gerçekleşmiştir. Bu oranın düşmesi veya yükselmesi bakteri giderim verimini düşürmüştür.
- Oxone ve  $\text{Fe}^{+2}$  kullanımı sırasında pH düşüşlerinin önemli olduğu ve sağlık etkisi oluşturmaması adına sınır pH düzeylerinin üzerinde kalan değerler dikkate

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

- UV-C radyasyonu ve/veya  $\text{Fe}^{+2}$  aktivasyonu ile elde edilen  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  prosesleri ile *P. aeruginosa* bakterilerinin inaktivasyon hızı *E. coli*'ye göre daha az olmuş, *P. aeruginosa*'nın  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ne karşı daha dirençli olduğu bulunmuştur.
- GInafit programındaki Bifazik modele göre belirlenen  $k_1$  ve  $k_2$  inaktivasyon katsayıları karşılaştırıldığında,  $k_1$  katsayılarının  $k_2$  katsayılarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, uyguladığımız tüm  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  üretimi proseslerinde yaklaşık ilk 10 - 20 sn sürelerinde hızlı inaktivasyon gerçekleştiğini göstermiştir.
- Çeşitli  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  üretim sistemlerinin sonuçlarının karşılaştırmasında kullandığımız 4-log inaktivasyonu için gereken süreler ( $t_{4D}$ ) değerlendirildiğinde, en hızlı  $t_{4D}$  inaktivasyon süresi, ikili aktivasyon faktörü kullanılan UV-C/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / $\text{Fe}^{+2}$  prosesinde (4,2 sn'de) gerçekleşmiştir.

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

## KAYNAKLAR

- Abeledo-Lameiro, M. J., Polo-López, M. I., Ares-Mazás, E., Gómez-Couso, H. 2019.** Inactivation of the waterborne pathogen *Cryptosporidium parvum* by photo-Fenton process under natural solar conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 253: 341-347.
- Adewuyi, Y. G., Owusu, S. O. 2006.** Ultrasound-induced aqueous removal of nitric oxide from flue gases: effects of sulfur dioxide, chloride, and chemical oxidant. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(38): 11098-11107.
- Ahmadi, M., Ghanbari, F. 2016.** Optimizing COD removal from greywater by photoelectro-persulfate process using Box-Behnken design: assessment of effluent quality and electrical energy consumption. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(19): 19350-19361.
- Albert, I., Mafart, P. 2005.** A modified Weibull model for bacterial inactivation. *International journal of food microbiology*, 100(1-3), 197-211.
- Anipsitakis, G. P. 2005.** Cobalt/peroxymonosulfate and related oxidizing reagents for water treatment. Doctoral dissertation, University of Cincinnati, Ohio.
- Anipsitakis, G. P., Dionysiou, D. D. 2003.** Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environmental science & technology*, 37(20): 4790-4797.
- Anipsitakis, G. P., Tufano, T. P., Dionysiou, D. D. 2008.** Chemical and microbial decontamination of pool water using activated potassium peroxymonosulfate. *Water research*, 42(12): 2899-2910.
- Anonim 2005.** Sağlık Bakanlığı, İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik. *Resmi Gazete*, 17(02): 2005.
- Arellano, M., Pazos, M., Sanromán, M. Á. 2019.** Sulfate Radicals-Based Technology as a Promising Strategy for Wastewater. *Water*, 11(8), 1695.
- Avşar, E., Karadağ, S. G., Toröz, İ., Hanedar, A. 2017.** İstanbul Ömerli ham suyunda dezenfeksiyon amaçlı klor dioksit kullanımının dezenfeksiyon yan ürün (DYÜ) oluşumuna etkisinin araştırılması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(3): 298-303.
- B.,Sampaio, A., Peres, J. A. 2017.** Disinfection of simulated and real winery wastewater using sulphate radicals: Peroxymonosulphate/transition metal/UV-A LED oxidation. *Journal of Cleaner Production*, 149: 805-817.
- Bandala, E. R., González, L., Sanchez-Salas, J. L., Castillo, J. H. 2012.** Inactivation of *Ascaris* eggs in water using sequential solar driven photo-Fenton and free chlorine. *Journal of Water and Health*, 10(1): 20-30.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A, Zazo, J. A., Rodriguez, J. J. 2008.** An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 83(10): 1323–1338.
- Behrman, E. J., Dean, D. H. 1999.** Sodium peroxydisulfate is a stable and cheap substitute for ammonium peroxydisulfate (persulfate) in polyacrylamide gel electrophoresis. *Journal of chromatography. B, Biomedical sciences and applications*, 723(1-2): 325.
- Bigelow, W. D., Esty, J. R. 1920.** The thermal death point in relation to time of typical thermophilic organisms. *The Journal of Infectious Diseases*, 602-617.

- Bogdan, J., Zarzyńska, J., Plawińska-Czarnak, J. 2015.** Comparison of infectious agents susceptibility to photocatalytic effects of nanosized titanium and zinc oxides: a practical approach. *Nanoscale research letters*, 10(1): 1-15.
- Bolton, J.R., K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, 2001.** Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation technologies for Both Electric and Solar Driven Systems. *Pure Appl. Chem.* 73(4): 627-637.
- Bossmann, S. H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., Braun, A. M. 1998.** New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(28): 5542-5550.
- Braun, D. 1996.** Initiation of free radical polymerization by thermal cleavage of carbon-carbon bonds. In *Macromolecular Symposia*. Basel: Hüthig & Wepf Verlag, 111(1): 63-71.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. 1988.** Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}$  in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17: 513–886.
- Centers for Disease Control and Prevention (CDC). 2014.** *Pseudomonas aeruginosa* in Healthcare Settings.
- Cerf, O., 1977.** A review: tailing of survival curves of bacterial spores. *J. Appl Bacteriol.* 42: 1-19.
- Chakma, S., Praneeth, S., Moholkar, V. S. 2017.** Mechanistic investigations in sono-hybrid (ultrasound/ $\text{Fe}^{+2}$ /UVC) techniques of persulfate activation for degradation of Azorubine. *Ultrasonics sonochemistry*, 38: 652-663.
- Chromostat, N., De Laat, J., Doré, M., Suty, H., Pouillot, M. 1993.** Étude de la dégradation de triazine par  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ . Cinétique et sous-produits de dégradation. *Water Supply*, 11: 149-157.
- Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Benigna, I., Sorlini, S., Torretta, V. 2018.** Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants. *Sustainability*, 10(1): 86.
- Corporation, F., 2001.** Technical Information. *PeroxyChem*. [http://www.peroxychem.com/media/90826/AOD\\_Brochure\\_Persulfate.pdf](http://www.peroxychem.com/media/90826/AOD_Brochure_Persulfate.pdf) (Erişim tarihi: 14.07.2020).
- Coroller, L., Leguérinel, I., Mettler, E., Savy, N., Mafart, P. 2006.** General model, based on two mixed Weibull distributions of bacterial resistance, for describing various shapes of inactivation curves. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(10), 6493-6502.
- Crane, R. A., Scott, T. B. 2012.** Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of hazardous materials*, 211: 112-125.
- Crissot, F. 1996.** Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. University of Poitiers, Poitiers, France.
- Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., Fernández-González, C. 2020.** Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, 12(1): 102.
- Çakmak, Y. K. 2013.** Yüksek gerilimli elektrik deşarjı kullanılarak fenolik bileşiklerin giderimi. *Doktora Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- De Victorica J, Galván M., 2001.** *Pseudomonas aeruginosa* as an indicator of health risk in water for human consumption. *Water Science and Technology*, 43: 49–52.



- DEH 1993.** Microbiological Aspects of the Disinfection of Sewage Effluents, Environment Technical Report – Policy Review Paper, *Queensland Department of Environment and Heritage (DEH)*, Brisbane.
- Devi, L. G., Munikrishnappa, C., Nagaraj, B., Rajashekhar, K. E. 2013.** Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374: 125-131.
- Devi, P., Das, U., Dalai, A. K. 2016.** In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of the Total Environment*, 571: 643-657.
- Dogliotti, L., Hayon, E., 1967.** Flash photolysis of per[oxydi]sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions. *The Journal of Physical Chemistry*, July, 71(8): 2511–2516.
- Dokuzoğlu, Z. 2008.** Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyon İşlemiyle Biyolojik Arıtılabilirliğinin Artırılması. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Dotson, A. D., Metz, D., Linden, K. G. 2010.** UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of drinking water increases post-chlorination DBP formation. *Water Research*, 44(12): 3703-3713.
- Druggan, P., Iversen, C. 2011.** Culture Media for Food Spoilage Bacteria of the Order Pseudomonadales: Pseudomonas, Acinetobacter and Psychrobacter spp. *In Handbook of Culture Media for Food and Water Microbiology*, 482-507.
- Duan, X., Sun, H., Kang, J., Wang, Y., Indrawirawan, S., Wang, S. 2015.** Insights into heterogeneous catalysis of persulfate activation on dimensional-structured nanocarbons. *Acs Catalysis*, 5(8): 4629-4636.
- Duan, X., Zhou, X., Wang, R., Wang, S., Ren, N. Q., Ho, S. H. 2020.** Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 128207.
- EPA 2011.** Water Treatment Manual–Disinfection. Process Design Manual U.S. EPA, Wexford, Ireland.
- Fahey, R. J. 1990.** The UV effect on wastewater. *Water Engineering and Management WENMD* 2, 137(12).
- Fan, Y., Ji, Y., Kong, D., Lu, J., Zhou, Q. 2015.** Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. *Journal of hazardous materials*, 300: 39-47.
- Fenton, H. J. H. 1894.** LXXIII.Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65: 899-910.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr, J. N. 1986.** Atmospheric chemistry. *Fundamentals and experimental techniques*.
- Flanagan, J., Griffith, W. P., Skapski, A. C. 1984.** . The active principle of Caro's acid, HSO<sub>5</sub>: X-ray crystal structure of KHSO<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 23: 1574-1575.
- Furman, O., Teel, A., Watts, R.J. 2010.** Mechanism of Base Activation of Persulfate. *Environ. Sci. Technol.* 44: 6423–6428.
- Furman, O.S., Teel, A.L., Ahmad, M., Merker, M.C., Watts, R.J., 2011.** Effect of basicity on persulfate reactivity. *J. Environ. Eng.*, 137: 241–247.
- Galeano, L. A., Guerrero-Flórez, M., Sánchez, C. A., Gil, A., Vicente, M. Á. 2017.** Disinfection by chemical oxidation methods. In Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment, *Springer, Cham*. 257-295.

- Galey, C., Paslawski, D. 1993.** Élimination des micropolluants par l’ozone couplé avec le peroxyde d’hydrogène dans le traitement de potabilisation de l’eau. *L’eau, l’industrie, les nuisances*, 161: 46-49.
- Gao, Y. Q., Gao, N. Y., Deng, Y., Yang, Y. Q., Ma, Y. 2012.** Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chemical Engineering Journal*, 195: 248-253.
- Garkusheva, N., Matafonova, G., Tsenter, I., Beck, S., Batoev, V., Linden, K. 2017.** Simultaneous atrazine degradation and *E. coli* inactivation by simulated solar photo-Fenton-like process using persulfate. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(9): 849-855.
- Gasset, M., Martínez del Pozo, A., Onaderra, M., Gavilanes, J. G. 1989.** Study of the interaction between the antitumour protein  $\alpha$ -sarcin and phospholipid vesicles. *Biochemical Journal*, 258(2): 569-575.
- Gayán, E., Monfort, S., Álvarez, I., Condón, S. 2011.** UV-C inactivation of *Escherichia coli* at different temperatures. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 12(4): 531-541.
- Geeraerd, A. H., Herremans, C. H., Van Impe, J. F. 2000.** Structural model requirements to describe microbial inactivation during a mild heat treatment. *International journal of food microbiology*, 59(3), 185-209.
- Geeraerd, A. H., Valdramidis, V. P., Van Impe, J. F. 2005.** GInaFiT, a freeware tool to assess non-log-linear microbial survivor curves. *International journal of food microbiology*, 102(1), 95-105.
- Ghanbari, F., Moradi, M. 2017.** Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 310: 41-62.
- Giannakis, S., Voumard, M., Grandjean, D., Magnet, A., De Alencastro, L. F., Pulgarin, C. 2016.** Micropollutant degradation, bacterial inactivation and regrowth risk in wastewater effluents: Influence of the secondary (pre) treatment on the efficiency of Advanced Oxidation Processes. *Water research*, 102: 505-515.
- Goldstein, S., Aschengrau, D., Diamant, Y., Rabani, J. 2007.** Photolysis of aqueous  $H_2O_2$ : quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors. *Environmental science & technology*, 41(21): 7486-7490.
- Gomes, J., Matos, A., Gmurek, M., Quinta-Ferreira, R. M., Martins, R. C. 2019.** Ozone and photocatalytic processes for pathogens removal from water: a review. *Catalysts*, 9(1): 46.
- Gök, N. 2007.** İçmesularında Ön Klorlama İle Thm Oluşumu Ve Engelleyici Alternatif Ön Dezenfeksiyon Yöntemleri. *Y.Lisans Tezi*, HRÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Şanlıurfa.
- Guay, C., Rodriguez, M., Serodes, J. 2005.** Using ozonation and chloramination to reduce the formation of trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water. *Desalination*, 176(1-3): 229-240.
- Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D. N., Rodríguez-Chueca, J. 2018.** Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. *Water*, 10(12): 1828.
- Haber, F., Weiss, J. 1934.** The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 147(861): 332-351.

- Hanzon, B. D., Vigilia, R. 1999.** Just the facts. *Water environment & technology*, 11(11): 34-42.
- Hardalo C, Edberg SC. 1997.** *Pseudomonas aeruginosa*: Assessment of risk from drinking-water. *Critical Reviews in Microbiology*, 23: 47–75.
- Health Canada 2020.** Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document -*Escherichia coli*. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. (Catalogue No. H129-27/2020E-PDF).
- Hernandez, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R. 2002.** Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of hazardous materials*, 92(1): 33-50.
- Hijnen, W.A.M., Beerendonk, E.F., Medema, G.J., 2006.** Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan(o-o)cysts in water; a review. *Water Res.* 40(1): 3-22.
- Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S., Arakawa, R. 2005.** Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environmental Science & Technology*, 39(7): 2383-2388.
- House, D. A., 1961.** Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate. *Chemical Reviews*, 62(3): 185–203.
- Hu, P., Long, M. 2016.** Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Appl. Catal. B Environ.* 181: 103–117.
- Hua, G., Reckhow, D. A. 2007.** Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Research*, 41(8): 1667-1678.
- Huang, K. C., Couttenye, R. A., Hoag, G. E., 2002.** Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, Issue 49: 413-420.
- Hussain, H., Green, I. R., Ahmed, I. 2013.** Journey describing applications of oxone in synthetic chemistry. *Chemical reviews*, 113(5): 3329-3371.
- Ike, I. A., Linden, K. G., Orbell, J. D., Duke, M. 2018.** Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 338: 651-669.
- Ingerson-Mahar, M., Reid, A. 2011.** FAQ: E. Coli: Good, Bad, and Deadly. *A report from the American Academy of Microbiology*.
- Ishii, S., Sadowsky, M. J. 2008.** *Escherichia coli* in the environment: implications for water quality and human health. *Microbes and Environments*, 23(2): 101-108.
- İsmail, L., Ferronato, C., Fine, L., Jaber, F., Chovelon, J. M. 2017.** Elimination of sulfaclozine from water with SO<sub>4</sub><sup>-</sup> radicals: evaluation of different persulfate activation methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201: 573-581.
- Jang, J., Jang, M., Mui, W., Delcomyn, C. A., Henley, M. V., Hearn, J. D. 2010.** Formation of active chlorine oxidants in saline-oxone aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 44(11): 1018-1026.
- Karbasi, M., Karimzadeh, F., Raeissi, K., Giannakis, S., Pulgarin, C. 2020.** Improving visible light photocatalytic inactivation of E. coli by inducing highly efficient radical pathways through peroxymonosulfate activation using 3-D, surface-enhanced, reduced graphene oxide (rGO) aerogels. *Chemical Engineering Journal*, 396, 125189.

- Keloğlu, B., Öztürk, Ş., Yalçın, S. 2019.** Atık sudan izole edilen *Pseudomonas* spp. suşları ile kurşun ve nikel ağır metallerinin giderimi. *Türk Hijyen Ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 289.
- Khalifa, A. B. H., Moissenet, D., Thien, H. V., Khedher, M. 2011.** Les facteurs de virulence de *Pseudomonas aeruginosa*: mécanismes et modes de régulations. In *Annales de biologie clinique*. 69(4): 393-403.
- Kim, J. Y., Lee, C., Sedlak, D. L., Yoon, J., Nelson, K. L. 2010.** Inactivation of MS2 coliphage by Fenton's reagent. *Water research*, 44(8): 2647-2653.
- Koller L. R. 1965.** Ultraviolet Radiation. 2nd edn, Wiley, New York, 1-312.
- Kolthoff, I. M., Miller, I. K. 1951.** The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *Journal of the American Chemical Society*, 73(7): 3055-3059.
- Kommineni, S., Chowdhury, Z., Kavanaugh, M., Mishra, D., Croue, J. P. 2008.** Advanced oxidation of methyl-tertiary butyl ether: pilot study findings and full-scale implications. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 57(6): 403-418.
- Kulik, N., Trapido, M., Goi, A., Veressinina, Y., Munter, R. 2008.** Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*, 70(8): 1525-1531.
- Kumar, J. K., Pandit, A. B. 2012.** Drinking water disinfection techniques. *CRC Press*.
- Labas, M. D., Zalazar, C. S., Brandi, R. J., Cassano, A. E. 2008.** Reaction kinetics of bacteria disinfection employing hydrogen peroxide. *Biochemical Engineering Journal*, 38(1): 78-87.
- Leclerc, H. 2003.** Relationships between common water bacteria and pathogens in drinking-water. *Heterotrophic Plate Counts and Drinking-water Safety*. London: IWA Publishing, 80-118.
- Legrini, O., Oliverose, E., Braun, A.M., 1993.** Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* 93: 671-698.
- Li, B., Li, L., Lin, K., Zhang, W., Lu, S., Luo, Q. 2013.** Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process. *Ultrasonics sonochemistry*, 20(3): 855-863.
- Liang, C., Su, H.W. 2009.** Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48: 5558-5562.
- Lin, C.-C., Wu, M.-S., 2014.** Degradation of ciprofloxacin by  $U/S_2O_8^{2-}$  process in a large photoreactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 285: 1-6.
- Lin, K. Y. A., Chen, B. J. 2017.** Prussian blue analogue derived magnetic carbon/cobalt/iron nanocomposite as an efficient and recyclable catalyst for activation of peroxymonosulfate. *Chemosphere*, 166, 146-156.
- Liu, C.S., Shih, K., Sun, C.X., Wang, F. 2012.** Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Sci. Total Environ.* 416: 507-512.
- Manning, S. D. 2010.** *Escherichia coli* infections. Infobase Publishing.
- Marjanovic, M., Giannakis, S., Grandjean, D., de Alencastro, L. F., Pulgarin, C. 2018.** Effect of  $\mu M$  Fe addition, mild heat and solar UV on sulfate radical-mediated inactivation of bacteria, viruses, and micropollutant degradation in water. *Water research*, 140: 220-231.
- Matzek, L. W., Carter, K. E. 2016.** Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. *Chemosphere*, 151: 178-188.

- Meunier, B. 1992.** Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chemical Reviews*, 92(6): 1411-1456.
- Mirza-Aghayan, M., Tavana, M. M., Boukherroub, R. 2014.** Direct oxidative synthesis of nitrones from aldehydes and primary anilines using graphite oxide and Oxone. *Tetrahedron Letters*, 55(40): 5471-5474.
- Mishra, N. S., Reddy, R., Kuila, A., Rani, A., Mukherjee, P., Nawaz, A., Pichiah, S. 2017.** A review on advanced oxidation processes for effective water treatment. *Current World Environment*, 12(3): 470.
- Momba, M. N., Cloete, T. E., Venter, S. N., Kfir, R. 1998.** Evaluation of the impact of disinfection processes on the formation of biofilms in potable surface water distribution systems. *Water Science and Technology*, 38(8-9): 283-289.
- Munter, R. 2001.** Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50(2): 59-80.
- Muthuvel, I., Swaminathan, M. 2007.** Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe (III)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysis Communications*, 8(7): 981-986.
- Nataro JP, Kaper JB. 1998.** Diarrheagenic *Escherichia coli*. *Clinical Microbiology Reviews*, 11: 142–201.
- Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H. 2010.** Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2): 1-26.
- Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R. W. 1977.** Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 99(1): 163-164.
- Nfodzo, P., Choi, H. 2011.** Triclosan decomposition by sulfate radicals: effects of oxidant and metal doses. *Chem. Eng. J.* 174: 629–634.
- Nyangaresi, P. O., Qin, Y., Chen, G., Zhang, B., Lu, Y., Shen, L. 2019.** Comparison of UV-LED photolytic and UV-LED/TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection for *Escherichia coli* in water. *Catalysis Today*, 335: 200-207.
- O'Dowd, K., Pillai, S. C. 2020.** Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 104063.
- Oppenlander, T. 2007.** Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts. *John Wiley & Sons*.
- Ortega-Gómez, E., García, B. E., Martín, M. B., Ibáñez, P. F., Pérez, J. S. 2013.** Inactivation of *Enterococcus faecalis* in simulated wastewater treatment plant effluent by solar photo-Fenton at initial neutral pH. *Catalysis Today*, 209: 195-200.
- Oturan, M. A., Aaron, J. J. 2014.** Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23): 2577-2641.
- Paillard, H. 1988.** Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system. *Water research*, 22: 91-103.
- Paillard, H. 1994.** Etude de la minéralisation de la matière organique dissoute en milieu aqueux diluée par ozonation, oxydation avancée O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ozonation catalytique hétérogène. *PhD thesis*, University of Poitiers, Poitiers, France.
- Paul, J., Naik, D. B., Bhardwaj, Y. K., Varshney, L. 2014.** Studies on oxidative radiolysis of ibuprofen in presence of potassium persulfate. *Radiation Physics and Chemistry*, 100: 38-44.

- Peleg, M., Cole, M. B. 1998.** Reinterpretation of microbial survival curves. *Critical Reviews in Food Science*, 38(5), 353-380.
- Peleg, M. 2006.** Advanced quantitative microbiology for foods and biosystems: models for predicting growth and inactivation. *CRC Press*.
- Peyton, G. R., Glaze, W. H., 1988.** Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environmental Science & Technology*, 22(7): 761-767.
- Phillips R. 1983.** Sources and Applications of Ultraviolet Radiation. *Academic Press Inc.*, New York.
- Pichel, N., Vivar, M., Fuentes, M. 2019.** The problem of drinking water access: A review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods. *Chemosphere*, 218: 1014-1030.
- Pignatello, J. J. 1992.** Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5): 944-951.
- Qi, H., Huang, Q., Hung, Y.-C. 2018.** Efficacy Of Activated Persulfate In Inactivating Escherichia Coli O157:H7 And Listeria Monocytogenes. *International Journal of Food Microbiology*, 284: 40-47.
- Qi, W., Zhu, S., Shitu, A., Ye, Z., Liu, D. 2020.** Low concentration peroxymonosulfate and UVA-LED combination for E. coli inactivation and wastewater disinfection from recirculating aquaculture systems. *Journal of Water Process Engineering*, 36: 101362.
- Rattanakul, S., Oguma, K. 2018.** Inactivation kinetics and efficiencies of UV-LEDs against *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophila*, and surrogate microorganisms. *Water Research*, 130: 31-37.
- Rattanakul, S., Oguma, K., Sakai, H., Takizawa, S. 2014.** Inactivation of viruses by combination processes of UV and chlorine. *Journal of Water and Environment Technology*, 12(6): 511-523.
- Reisner, T. 2016.** Application Of Persulfate For Water And Wastewater Treatment. Doctoral dissertation, *MSc Thesis*, Tallinn University of Technology.
- Rincon, A. G., Pulgarin, C. 2004.** Bactericidal action of illuminated TiO<sub>2</sub> on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(2): 99-112.
- Rodríguez-Chueca, J., García-Cañibano, C., Lepistö, R. J., Encinas, Á., Pellinen, J., Marugán, J. 2019b.** Intensification of UV-C tertiary treatment: Disinfection and removal of micropollutants by sulfate radical based Advanced Oxidation Processes. *Journal of hazardous materials*, 372: 94-102.
- Rodríguez-Chueca, J., Giannakis, S., Marjanovic, M., Kohantorabi, M., Gholami, M. R., Grandjean, D., Alencastro, L.F., Pulgarín, C. 2019a.** Solar-assisted bacterial disinfection and removal of contaminants of emerging concern by Fe<sup>2+</sup>-activated HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> vs. S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> in drinking water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248: 62-72.
- Rodríguez-Chueca, J., Moreira, S. I., Lucas, M. S., Fernandes, J. R., Tavares, P. B., Sampaio, A., Peres, J. A. 2017a.** Disinfection of simulated and real winery wastewater using sulphate radicals: Peroxymonosulphate/transition metal/UV-A LED oxidation. *Journal of Cleaner Production*, 149: 805-817.
- Rodríguez-Chueca, J., Silva, T., Fernandes, J. R., Lucas, M. S., Puma, G. L., Peres, J. A., Sampaio, A. 2017b.** Inactivation of pathogenic microorganisms in freshwater

using  $\text{HSO}_5^-/\text{UV-A}$  LED and  $\text{HSO}_5^-/\text{Mn}^+/\text{UV-A}$  LED oxidation processes. *Water research*, 123: 113-123.

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

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

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

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

**Semitsoglou-Tsiapou, S., Templeton, M. R., Graham, N. J., Leal, L. H., Martijn, B. J., Royce, A., Kruithof, J. C. 2016.** Low pressure UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  treatment for the degradation of the pesticides metaldehyde, clopyralid and mecoprop—kinetics and reaction product formation. *Water research*, 91: 285-294.

**Serna-Galvis, E. A., Salazar-Ospina, L., Jiménez, J. N., Pino, N. J., Torres-Palma, R. A. 2020.** Elimination of carbapenem resistant *Klebsiella pneumoniae* in water by UV-C, UV-C/persulfate and UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Evaluation of response to antibiotic, residual effect of the processes and removal of resistance gene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1): 102196.

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

**Shu, Z., Singh, A., Klammerth, N., McPhedran, K., Bolton, J. R., Belosevic, M., El-Din, M. G. 2016.** Pilot-scale UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  advanced oxidation process for municipal reuse water: Assessing micropollutant degradation and estrogenic impacts on goldfish (*Carassius auratus* L.). *Water research*, 101: 157-166.

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

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

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

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

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

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

**Sun, P., Tyree, C., Huang, C. H. 2016.** Inactivation of *Escherichia coli*, bacteriophage MS2, and *Bacillus* spores under UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  and UV/peroxydisulfate advanced disinfection conditions. *Environmental Science & Technology*, 50(8): 4448-4458.

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

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

- Teixeira, L. A. C., Andia, J. P. M., Yokoyama, L., da Fonseca Araújo, F. V., Sarmiento, C. M. 2013.** Oxidation of cyanide in effluents by Caro's Acid. *Minerals Engineering*, 45: 81-87.
- Toledo-Pereyra, L. H., Simmons, R. L., Najarian, J. S. 1975.** Protection of the ischemic liver by donor pretreatment before transplantation. *The American Journal of Surgery*, 129(5): 513-517.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R. L., Bjerg, P. L. 2010.** In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(1): 55-91.
- Tyagi, V. K., Lo, S. L., Appels, L., Dewil, R. 2014.** Ultrasonic treatment of waste sludge: a review on mechanisms and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(11): 1220-1288.
- U.S. Environmental Protection Agency, 2003.** Contaminant Candidate List Regulatory Determination Support Document for Sulfate.
- Ulusal Araştırma Konseyi, 1987.** İçme Suyu ve Sağlık, Cilt 7: Dezenfektanlar ve Dezenfektan Yan Ürünleri. *Washington, DC: Ulusal Akademiler Yayınları*.
- Uzunbayır-Akel, N., Tekintaş, Y., Yılmaz, F. F., Öztürk, I., Ökeer, M., Aydemir, S. Ş., Hoşgör-Limoncu, M. 2019.** Klinik *Pseudomonas aeruginosa* izolatlarının virülans özellikleri ve epidemiyolojik ilişkisi. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 395.
- Van Boekel, M. A. 2002.** On the use of the Weibull model to describe thermal inactivation of microbial vegetative cells. *International journal of food microbiology*, 74(1-2), 139-159.
- Vanloon, G. W., Duffy, S. J. 2000.** Environmental chemistry, first printed. *New York: Oxford University Press*, 250-450.
- Von Gunten, U. 2003a.** Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water research*, 37(7): 1469-1487.
- Von Gunten, U. 2003b.** Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research*, 37(7): 1443-1467.
- Voukkali, I., Zorpas, A. A. 2015.** Disinfection methods and by-products formation. *Desalination and Water Treatment*, 56(5): 1150-1161.
- Wacławek, S., Lutze, H.V., Grübel, K., Padil, V.V.T., Černík, M., Dionysiou, D.D. 2017.** Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *ScienceDirect, Chemical Engineering Journal*, 330: 44-62.
- Waldemer, R. H., Tratnyek, P. G., Johnson, R. L., Nurmi, J. T., 2007.** Oxidation of Chlorinated Ethenes by Heat-Activated Persulfate: Kinetics and Products. *Environmental Science Technology*, 41: 1010-1015.
- Walling, C. F. 1975.** Fenton's Reagent Revisited. *Acc. Chem. Res*, 8(4), 125-131.
- Wang, D., Cheng, L., Wang, M., Zhang, X., Xue, D., Zhuo, W., Zheng, L., Ding, A. 2018.** The performance of a sulfate-radical mediated advanced oxidation process in the degradation of organic matter from secondary effluents. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(6): 773-782.
- Wang, Y., Indrawirawan, S., Duan, X., Sun, H., Ang, H.M., Tadé, M.O., Wang, S. 2015.** New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures. *Chem. Eng. J.* 266: 12-20.
- Wardle, M. D., Renninger, G. M. 1975.** Bactericidal effect of hydrogen peroxide on spacecraft isolates. *Applied Microbiology*, 30(4): 710-711.



- Watts, R. J., Teel, A. L. 2006.** Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 10(1): 2-9.
- Wei, Z., Villamena, F. A., Weavers, L. K. 2017.** Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of persulfate: an in situ EPR spin trapping study. *Environmental science & technology*, 51(6): 3410-3417.
- Wen, G., Xu, X., Zhu, H., Huang, T., Ma, J. 2017.** Inactivation of four genera of dominant fungal spores in groundwater using UV and UV/PMS: Efficiency and mechanisms. *Chem. Eng. J.* 328: 619–628.
- WHO 2011.** Guidelines for drinking-water quality. *World Health Organization*, 216: 303-304.
- Wordofa, D. N., Walker, S. L., Liu, H. 2017.** Sulfate radical-induced disinfection of pathogenic *Escherichia coli* O157: H7 via iron-activated persulfate. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(4): 154-160.
- Wordofa, D.N. 2014.** Application of Iron Activated Persulfate for Disinfection in Water Treatment. *Master Thesis*. University of California, Chemical and Environmental Engineering, *Riverside*.
- Wu, X., Gu, X., Lu, S., Xu, M., Zang, X., Miao, Z., Qiu, Z., Sui, Q. 2014.** Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion Xiaoliang. *Chem. Eng. J.* 284: 585–592.
- Xiao, R., Liu, K., Bai, L., Minakata, D., Seo, Y., Göktaş, R. K., Dionysiou, D., Tang, C., Wei, R., Spinney, R. 2019.** Inactivation of pathogenic microorganisms by sulfate radical: Present and future. *Chemical Engineering Journal*, 371: 222-232.
- Xie, P., Ma, J., Liu, W., Zou, J., Yue, S., Li, X., Wiesner, R., Fang, J. 2015.** Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals. *Water research*, 69: 223-233.
- Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., Niu, R. 2010.** Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3): 552-558.
- Yu, M., Teel, A. L., Watts, R. J. 2016.** Activation of peroxymonosulfate by subsurface minerals. *Journal of Contaminant Hydrology*, 191: 33-43.
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J. F. 2009.** Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22(4): 535-564.
- Zeeshan, M., Prasad, S. M. 2009.** Differential response of growth, photosynthesis, antioxidant enzymes and lipid peroxidation to UV-B radiation in three cyanobacteria. *South African Journal of Botany*, 75(3), 466-474.
- Zhang, B.T., Zhang, Y., Teng, Y., Fan, M. 2015.** Sulfate radical and its application in decontamination technologies. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 45: 1756–1800.
- Zhou, D., Zhang, H., Chen, L. 2015.** Sulfur-replaced Fenton systems: can sulfate radical substitute hydroxyl radical for advanced oxidation technologies?. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(5): 775-779.