



**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İÇME SUYU DEZENFEKSİYONUNDA
YAN ÜRÜN OLUŞTURMAYAN METOTLARIN
VERİMLİLİĞİ**

Burcu ŞENGÜL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

BURSA 2009



**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İÇME SUYU DEZENFEKSİYONUNDA
YAN ÜRÜN OLUŞTURMAYAN METOTLARIN
VERİMLİLİĞİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

Burcu ŞENGÜL

**Prof.Dr. Ufuk ALKAN
(Danışman)**

BURSA 2009

**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İÇME SUYU DEZENFEKSİYONUNDA
YAN ÜRÜN OLUŞTURMAYAN METOTLARIN VERİMLİLİĞİ**

Burcu ŞENGÜL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

Bu Tez 11/08/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Ufuk ALKAN
(Danışman)

Prof.Dr. Habib UMUR

Yrd.Doç.Dr.F.Olcay TOPAÇ ŞAĞBAN

ÖZET

Fulvik asit içeren yüzeysel sularda UV ve UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu proseslerinin *Bacillus Subtilis* sporları giderimine etkisi araştırılmıştır. İlk aşamada, 6 ve 10 mg/L fulvik asit içeren su örneklerine, 3,68 - 21,76 mWs/cm² arasında değişen UV dozları uygulanmıştır. İkinci aşamada, 6 ve 10 mg/L fulvik asit içeren su örneklerine, üç farklı konsantrasyonda hidrojen peroksit (2,5,10 mg/L) ve 3,68 - 21,76 mWs/cm² arasında değişen dozlarda UV radyasyonu uygulanmıştır.

UV dezenfeksiyonunun *Bacillus Subtilis* sporlarını gidermede etkili olduğu görülmüştür. k inaktivasyon katsayıları karşılaştırıldığında, fulvik asit konsantrasyonu arttıkça, k değerlerinde düşüş belirlenmiştir. Bu durum, hümik maddelerin, UV ışığını absorbe etmeleri nedeniyle, UV dezenfeksiyonu verimini önemli ölçüde azalttığını ortaya koymaktadır.

UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen k inaktivasyon katsayılarının ise birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu kullanılması sonucu fulvik asitin inaktivasyon katsayısını azaltma etkisi net bir şekilde gözlenmemiştir.

ANAHTAR KELİMELER: UV dezenfeksiyonu, UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu, *Bacillus Subtilis* sporları, fulvik asit, inaktivasyon

ABSTRACT

The effects of UV and UV/H₂O₂ disinfection processes on the removal of *Bacillus Subtilis* spores were investigated in fulvic acid containing surface waters. In the first stage, experiments were conducted according to a procedure in which UV radiation dose range of 3,68 - 21,76 mWs/cm² was applied to waters containing 6 and 10 mg/L fulvic acid. For UV/H₂O₂ disinfection, H₂O₂ was also added to water samples with the concentrations of 2,5 and 10 mg/L.

UV disinfection was found to be effective for the removal of spores. Inactivation constant was determined to decrease with increasing fulvic acid concentration. Experimental results suggested that the harmful effect of UV radiation to bacterial spores was diminished in humic waters due to absorption of UV light.

For the UV/H₂O₂ disinfection, it was determined that k inactivation constants were almost close to each other for different experimental conditions. The diminishing effect of fulvic acid on inactivation constant was not clearly observed by the application of UV/H₂O₂ disinfection process.

KEYWORDS: UV disinfection, UV/H₂O₂ disinfection, *Bacillus Subtilis* spores, fulvic acid, inactivation

İÇİNDEKİLER**Sayfa No**

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. İçme Sularının Dezenfeksiyonu	3
2.1.1. Dezenfeksiyonu etkileyen faktörler	4
2.1.2. Klasik dezenfeksiyon yöntemleri	7
2.1.3. İleri oksidasyon prosesleri ile dezenfeksiyon ve organik giderimi	10
2.1.3.1. UV/H ₂ O ₂ prosesi	12
2.1.3.2. Fenton/Foto-fenton prosesleri	13
2.1.3.3. UV/TiO ₂ fotokatalizi (Heterojen fotokataliz)	15
2.1.4. Çeşitli dezenfektanların etki mekanizmaları	16
2.2. Humik Maddeler	18
2.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşumu ve Yan Ürün Oluşturmayan Metotlar ...	21
2.4. UV Dezenfeksiyonu	25
2.4.1. UV dezenfeksiyonuna etki eden faktörler	27
2.4.2. UV dezenfeksiyonunun avantaj ve dezavantajları	27
2.5. UV Dezenfeksiyonunda Kullanılan İndikatör Mikroorganizmalar	28
2.5.1. Bakteriler	28
2.5.2. Virüsler	29
2.5.3. Protozoalar	30
2.5.4. <i>Bacillus Subtilis</i> sporları	31
2.6. UV ışını ile mikroorganizma inaktivasyonu	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1. Materyal	35
3.2. Yöntem	36
3.2.1. Humik madde ekstraksiyonu	36
3.2.2. Mikroorganizma süspansiyonlarının hazırlanması	36
3.2.3. Spor sayısının belirlenmesi	37
3.2.4. UV reaktörü	37
3.2.5. UV ve UV/H ₂ O ₂ dezenfeksiyon prosesleri	38
3.2.6. Fiziksel ve kimyasal analizler	39

3.2.7. İnaktivasyon katsayısının (k) belirlenmesi	39
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	40
5. SONUÇLAR.....	52
KAYNAKLAR.....	53
EKLER.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	64
TEŞEKKÜR	65

ÇİZELGELER DİZİNİ**Sayfa No**

Çizelge 2.1. Sık kullanılan dezenfeksiyon yöntemlerinin karşılaştırılması	9
Çizelge 2.2. Bazı türlerin oksidasyon potansiyelleri	10
Çizelge 2.3. Dezenfeksiyon işlemi sırasında oluşabilecek yan ürünler	22
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan suyun özellikleri.....	35
Çizelge 4.1. UV dezenfeksiyonu ve UV/H ₂ O ₂ dezenfeksiyonu için hesaplanan k değerleri.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sayfa No**

Şekil 2.1. Dezenfeksiyon işlemlerinde uygulanan yöntemler	4
Şekil 2.2. Hidroksil radikalının bazı karakteristik özellikleri	11
Şekil 2.3. TiO ₂ katalizli UV oksidasyonunun şematik reaksiyon mekanizması	16
Şekil 2.4. Humik maddelerin kimyasal özellikleri	20
Şekil 2.5. UV spektrumu	25
Şekil 2.6. Spor yapısı	32
Şekil 3.1. UV fotoreaktörü	38
Şekil 4.1. Fulvik asit içeren sularda UV dezenfeksiyonu ile elde edilen bakteri giderimleri	42
Şekil 4.2. Fulvik asit içeren sularda UV/2 mg/L H ₂ O ₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen bakteri giderimleri.....	42
Şekil 4.3. Fulvik asit içeren sularda UV/5 mg/L H ₂ O ₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen bakteri giderimleri.....	43
Şekil 4.4. Fulvik asit içeren sularda UV/10 mg/L H ₂ O ₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen bakteri giderimleri.....	43
Şekil 4.5. Fülvik asit içeren sularda UV dezenfeksiyonu sonrasında Chick-Watson Modeline göre hesaplanan inaktivasyon katsayıları	45
Şekil 4.6. Fulvik asit içeren sularda UV/2 mg/L H ₂ O ₂ dezenfeksiyonu sonrasında Chick-Watson Modeline göre hesaplanan inaktivasyon katsayıları	46
Şekil 4.7. Fulvik asit içeren sularda UV/5 mg/L H ₂ O ₂ dezenfeksiyonu sonrasında Chick-Watson Modeline göre hesaplanan inaktivasyon katsayıları	47
Şekil 4.8. Fulvik asit içeren sularda UV/10 mg/L H ₂ O ₂ dezenfeksiyonu sonrasında Chick-Watson Modeline göre hesaplanan inaktivasyon katsayıları.....	48
Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlarda fulvik asit içeren suların UV dezenfeksiyonu sonrasında bulunan inaktivasyon katsayılarının karşılaştırılması	50
Şekil 4.10. Farklı konsantrasyonlarda fulvik asit içeren suların UV/H ₂ O ₂ dezenfeksiyonu sonrasında bulunan inaktivasyon katsayılarının karşılaştırılması	50

1. GİRİŞ

Su, bilinen tüm yaşam biçimleri için gerekli ve vazgeçilmez olan bir maddedir. Ancak hayatımızın bu vazgeçilmezi, taşıyabildiği çözünmüş ve çözünmemiş inorganik tuzlar, bakteriler, parazitler, virüsler ve organik maddelerle birçok hastalığın meydana gelmesine de yol açar. Bu nedenle temiz su sağlanması da diğer vazgeçilmez bir durumdur.

Toplum bireylerinin kullanımına sunulan suyun sağlığa zararlı olabilecek hiçbir etkeni bulundurmaması gereklidir. Bu nedenle dengeli mineral dağılımı olan, içerdiği minerallerin miktarı belli sınır değerlerini aşmayan, hastalık yapıcı mikroorganizma içermeyen, fiziksel nitelikleri uygun, güvenli suyun kullanıma sunulması esastır. Dünya nüfusunun ~%20'si güvenilir olmayan içme suyu kullanmakta, yılda yaklaşık 200 milyon insan su ile ilişkili hastalıklara yakalanmakta ve yılda 2 milyondan fazla kişi kirli sulara bağlı hastalıklar nedeniyle yaşamlarını yitirmektedir. Suyla geçen enfeksiyonların önüne geçilmesi büyük ölçüde suyun dezenfekte edilmesi ile mümkündür (Ardıç 2007).

Klor yüzyılın başından itibaren patojenik mikroorganizmalara karşı ek bir önlem olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ancak son yıllarda klorlamanın insan ve hayvanlar için toksik veya genotoksik olabilen yan ürünlere yol açtığına dair bulgular, daha güvenli dezenfektanların araştırılmasına neden olmuştur. Ayrıca bazı patojen veya parazitlerin dezenfektanlara karşı dirençli olduğu ve bilinen indikatör mikroorganizmaların her zaman suyun güvenliği hakkında fikir vermediği fark edilmiştir (Alkan 2005).

Son yıllarda, su ve atıksu dezenfeksiyonunda klasik yöntemlere alternatif olarak UV radyasyonunun kullanımı daha da önemli hale gelmiştir. UV dezenfeksiyonunda, 253.7 nm'de monokromatik UV radyasyonu veren düşük basınçlı civa lambaları kullanılarak, su ve atıksularda patojen inaktivasyonu gerçekleştirilmektedir (Bolton 2001). UV dezenfeksiyonu, toksik, mutajenik ve/veya kanserojenik yan ürünler ve kimyasal

kalıntılar oluşturmaz ve sudaki enterik bakteriler, virüsler, bakteriyel sporlar ve parazit sistlerine karşı oldukça etkilidir (Koivunen ve Tanski 2005).

UV dezenfeksiyonunun verimliliği, büyük oranda suyun kalitesine bağlıdır (Koivunen ve Tanski 2005). Özellikle, UV transmisyonu mikroorganizmalara ulaşan ışık dozu üzerinde büyük etkiye sahiptir. UV transmisyonu düşük olan suda, mikroorganizmalara ulaşan UV ışını miktarı da az olmaktadır. Yüzeysel sularda bulunan tipik UV absorblayıcıları humik ve fulvik asitlerin çözünmüş ve partikül formları, aromatik organikler (fenol), metaller (demir) ve çeşitli anyonlardır (nitratlar, sülfidler). UV absorbansı, zaman içinde, mevsimlere, UV absorblayıcı maddelerin konsantrasyonlarına ve su içindeki biyolojik aktiviteye bağlı olarak değişimler gösterir (USEPA 2006).

Doğal organik madde içeren yüzeysel sular ve yer altı sularına klorlama uygulanması sonucu toksik dezenfeksiyon yan ürünleri oluşmaktadır. Konvansiyonel içme suyu prosesleri ile gerçekleştirilen doğal organik madde giderimi çok düşüktür ve %10-50 arasındadır. Son yıllarda dezenfeksiyon yan ürünlerinin kontrolü için farklı arıtım alternatifleri önerilmiştir (Wang ve ark. 2000).

Radikal oluşturma özelliğine sahip bir kimyasal dezenfektan ile UV radyasyonunun etkileşimi sonucu açığa çıkan ikincil oksidantların (hidroksil radikali gibi) kullanımına dayanan prosesler ileri oksidasyon prosesleri (İOP) olarak adlandırılmaktadırlar. Oluşan hidroksil radikalleri su arıtımındaki en reaktif oksidanttır ve organik ve inorganik bileşiklerin oksidasyonunda ve dezenfeksiyon amaçlı kullanılırlar (Koivunen ve Tanski 2005). UV/H₂O₂ prosesi en yaygın olarak kullanılan homojen ileri oksidasyon proseslerinden biridir.

Bu çalışmada, UV ve UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu prosesleri ile *Bacillus Subtilis* sporlarının inaktivasyonu incelenmiştir. Yüzeysel sulardaki çözünmüş organik karbon içeriğinin büyük bir bölümünü oluşturan fulvik asitlerin dezenfeksiyon verimine etkisi araştırılmıştır.

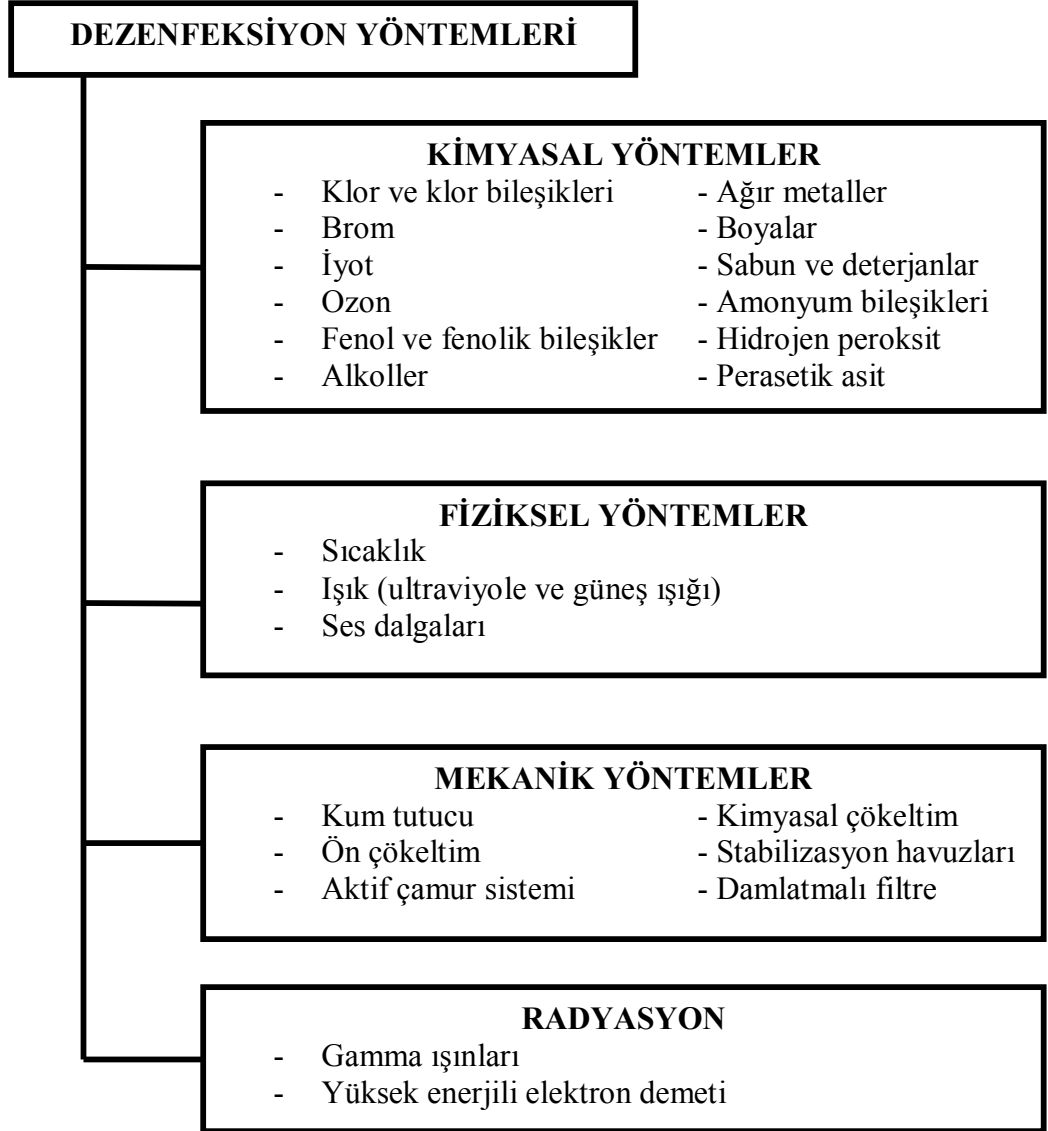
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. İçme Sularının Dezenfeksiyonu

İçme sularının herhangi bir yöntem ile dezenfeksiyonu, patojenik (hastalık yapıcı) organizmaların yok edilmesini ve su vasıtası ile yayılan bulaşıcı hastalıkların önlenmesini amaçlamaktadır (Şengül ve Küçükgül 1997).

Genel olarak, kimyasal, fiziksel, mekanik yöntemlerle ve radyasyonla dezenfeksiyon işlemi gerçekleştirilir. Dezenfeksiyon prosesinde kullanılan kimyasal maddeler, klor ve klor bileşikleri, brom ve iyot bileşikleri, ozon, fenol ve fenolik bileşikler, alkoller, çeşitli boyalar, sabunlar ve sentetik deterjanlar, amonyum bileşikleri, hidrojen peroksit, çeşitli alkaliler ve asitlerdir. Isı ve ışık (özellikle ultraviyole) kullanımı, fiziksel dezenfeksiyon yöntemleridir. Çökeltme, yumaklaştırma ve filtrasyon gibi mekanik işlemlerle mikroorganizmaların kısmen azaltılması mümkündür. Kobalt 60 gibi radyoizotoplardan çıkan gama ışınları da, su ve atıksu dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır (Metcalf 2004).

İçme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan yöntemler Şekil 2.1’de özetlenmiştir.



Şekil 2.1. Dezenfeksiyon işlemlerinde uygulanan yöntemler

2.1.1. Dezenfeksiyonu etkileyen faktörler

İçme sularının dezenfeksiyonunu etkileyen faktörler; temas süresi, kimyasal dezenfektan türü ve konsantrasyonu, fiziksel dezenfektanın yoğunluğu ve yapısı, sıcaklık, mikroorganizma sayısı, mikroorganizma tipi ve suyun özellikleridir (Metcalf 2004).

Dezenfektan türü: Dezenfeksiyon verimi kullanılan kimyasalın tipine bağlıdır. Her dezenfektan ayrı bir güce ve özelliğe sahiptir. Ozon, klordioksit gibi bazı dezenfektanlar klorlardan daha güçlü oksidantlardır (Bitton 2005).

Mikroorganizma türü ve sayısı: Mikrobiyal patojenlerin dezenfektanlara karşı direnci büyük değişim göstermektedir. Spor oluşturan bakteriler vejetatif bakterilere nazaran dezenfektanlara karşı daha dirençlidir. Örneğin *Legionella pneumophila* klor karşı *E.coli*'den daha dirençlidir. Mikroorganizmalar aşağıdaki sıraya göre dezenfektanlara direnç göstermektedirler (Bitton 2005).

Vejetatif bakteriler < enterik virüsler < spor oluşturan bakteriler < protozoal sistler

pH ve sıcaklık: Klor ile dezenfeksiyonda pH, çözeltilerdeki HOCl (hipokloröz asidi) ve OCl⁻ (hipoklorit) miktarını kontrol etmektedir. *E.coli* dezenfeksiyonunda HOCl, OCl⁻'den 80 kat daha etkilidir. Suyun sıcaklığı arttıkça dezenfeksiyon hızı da artmaktadır (Bitton 2005).

Temas süresi ve dezenfektan konsantrasyonu: Dezenfektanlar yardımı ile patojen inaktivasyonu zamana bağlı olarak artmakta ve birinci derece kinetik ile gerçekleşmektedir. Bu gözlem ilk defa Chick tarafından formüle edilmiş ve Chick Kanunu olarak bilinen aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir (Bitton 2005, Metcalf 2004).

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -(k)(t)^m$$

Burada; N_t : t anındaki mikroorganizma sayısı

t: süre

N_0 : t = 0 anındaki mikroorganizma sayısı

k: inaktivasyon sabiti

m: sabiti göstermektedir.

$m < 1$ ise ölüm hızı zaman ile azalacak, $m > 1$ ise ölüm hızı zamanla artacaktır.

Dezenfektan konsantrasyonu ile temas süresi arasındaki ilişki ise Watson kanunu ile gösterilmektedir:

$$K = C^n \cdot t$$

Burada; K: ölüm hız katsayısı

C: dezenfektan konsantrasyonu

t: popülasyonun belirli bir yüzdesinin ölmesi için gereken süre

n: seyrelme sabitidir.

Çift logaritmik kağıtta t-C'ye karşı grafiğe döküldüğünde, n düz çizginin eğimini göstermektedir. n değeri mikroorganizma inaktivasyonunda dezenfektan konsantrasyonunun veya temas süresinin önemini belirlemektedir. n<1 olduğunda dezenfeksiyon kontrolünde dezenfeksiyon temas süresi daha önemli iken; n >1 olduğunda dezenfektan konsantrasyonu daha önemlidir (Bitton 2005).

Fiziksel ve kimyasal girişim: İnorganik ve organik azotlu bileşikler, demir, manganez ve hidrojen sülfür gibi bileşikler dezenfeksiyon ile girişim yapmaktadır. Çözünmüş organik bileşikler klor ihtiyacını arttırmakta, bunların varlığı dezenfeksiyon veriminin düşmesine neden olmaktadır.

Sularda bulanıklık mikrobiyal hücrelerin yanı sıra inorganik (silt, kil, demir oksit vb.) ve organik maddelerden meydana gelmektedir. Sularda 1 NTU bulanıklığa izin verilmektedir. Partiküllere bağlı mikroorganizmalar dezenfeksiyona karşı serbest halde bulunan mikroorganizmalardan daha dirençli oldukları için bulanıklığın giderilmesi gerekmektedir. Ayrıca bulanıklıktan kaynaklanan toplam organik karbon (TOK) suyun klor ihtiyacını arttırmaktadır. Su ve atıksudaki partiküllerin koruyucu etkisi partikül yapısına ve büyüklüğüne bağlıdır. Hücreye bağlı poliovirüsler klor inaktivasyonundan korunurken, kil partikülleri, alüminyum ve fosfat gibi inorganik bileşikler virüsler için böyle bir koruma sağlamazlar. Virüsler ve bakteriyel indikatörler suda kil partikülleri bulunduğu ozon inaktivasyonundan korunamazlar. 7.0 µm'den büyük fraksiyonlar mikroorganizmalar için koruyucu etki göstermektedir (Bitton 2005).

2.1.2. Klasik dezenfeksiyon yöntemleri

Su, 15-20 dakika kaynatılırsa içerdiği bakteriler inaktive olur. Bu yöntem genellikle evlerde kullanılır. Isı ile dezenfeksiyon büyük ölçekli uygulamalar için oldukça pahalı bir yöntem olmakla birlikte, gıda sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Isı ile dezenfeksiyon, mikroorganizma veya sporlarının ısıya dayanıklılığıyla ilişkilidir (Şengül ve Küçükgül 1997).

pH < 3 veya pH > 11 olan sular pek çok bakteri için toksiktir ve patojen inaktivasyonunda kullanılabilir (Metcalf 2004). İçme sularının asit ve alkali ilavesi ile dezenfeksiyonu yaygın bir uygulama değildir. Ancak kireç-soda ile yumuşatma işlemlerinde kendiliğinden oluşan bir olaydır. Suyu kireç ilavesi sudaki bazı mikroorganizmaları azaltır. Uzun temas süreleri gerektirir.

Katyonik deterjanlar sağlık kuruluşlarında dezenfektan olarak kullanılırlar. Katyonik deterjanlar kuvvetli dezenfektan, anyonik deterjanlar zayıf dezenfektanlardır.

Potasyum permanganat, kuvvetli bir oksitleyicidir ve dezenfektan özellik gösterir. Ancak, permanganatın *E.Coli* giderme hızı, ozon ve klorla kıyasla daha düşüktür. Bu nedenle içme suyu arıtma tesislerinde dezenfeksiyon amacı ile kullanımı çok nadirdir. Suda tat, koku ve toksik bileşikler oluşturmaz (Şengül ve Küçükgül 1997).

Dezenfeksiyon işleminde brom, iyot, klor gibi halojenler de kullanılmaktadır. Klora nazaran daha zayıf bir dezenfektan olan brom, amonyak içeren sularda oluşan monobrom aminin kuvvetli bir bakteri öldürücü olması ve tribromamin oluşumu olması nedeniyle, küçük çaplı uygulamalarda yüzme havuzlarında kullanılmaktadır. İyot organik maddelerle klor kadar kolay reaksiyon vermemesi ve yüksek dezenfeksiyon gücü nedeniyle, avantajlı bir dezenfektandır. İyot amonyakla iyotaminler oluşturmaz; ancak, amonyağı oksitler. Dezenfeksiyon sonrası artık iyotun kararlı olması ve tad ve koku oluşturmaması da bir avantajdır. Su arıtımında etkilerinin iyi bilinmemesi, klora göre 10-15 kat pahalı olması ve tiroid bezi üzerindeki muhtemel etkileri nedenleriyle kullanılmamaktadır (Şengül ve Küçükgül 1997, Ateşli 2006).

Çok yaygın kullanımı olan klor, tüm yeraltı ve yüzeysel su arıtma sistemlerinde dezenfektan olarak tercih edilmektedir. Kloru pek çok kullanıcı için cazip hale getiren özellikleri suda bulunan patojenlerin büyük bir kısmını etkin bir şekilde inaktive etmesi, kolay ölçülüp kontrol edilebilen kalıntı bırakması ve ekonomik olmasıdır. Bununla birlikte klorun kullanımını kısıtlayan faktörler mevcuttur. Bunlar:

- Suda doğal olarak bulunan organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyona girerek istenmeyen dezenfeksiyon yan ürünlerini meydana getirmesi
- Klor kullanımına özellikle de klor gazına bağlı olarak meydana gelen tehlikeli bileşiklerin özel arıtma işlemlerini gerektirmesi
- Yüksek klor dozlarının tat ve koku problemlerine yol açmasıdır (Teksoy 2006).

Çizelge 2.1’de en çok kullanılan dezenfeksiyon metotlarının birbiri ile karşılaştırılması gösterilmektedir (Metcalf 2004).

Çizelge 2.1. Sık kullanılan dezenfeksiyon yöntemlerinin karşılaştırılması

Özellik	Olması Gereken Durum	Klor	Sodyum Hipoklorit	Kalsiyum Hipoklorit	Klor dioksit	Brom Klorür	Ozon	UV radyasyonu
Mikroorganizmalara olan toksisite etkisi	Fazla seyreltmede bile yüksek toksisitede olmalı	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Kalıcılığı	Mikroorganizmalar üzerindeki etkisi çabuk kaybolmamalı	Kalıcı	Biraz kararsız	Oldukça kararlı	Kararsız Kullanılırken oluşturulmalı	Biraz kararsız	Kararsız Kullanılırken oluşturulmalı	Kullanılırken oluşturulmalı
Çözünürlüğü	Suda veya hücre dokularında çözünebilmeli	Biraz	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Biraz	Yüksek	Bilinmiyor
Homojenliği	Karışım, bileşim içine homojen dağılmalı	Homojen	Homojen	Homojen	Homojen	Homojen	Homojen	Bilinmiyor
Yabancı maddelerle etkileşimi	Bakteri hücreleri dışındaki organik maddeler tarafından absorbe edilemez.	Organik maddeleri oksitler	Aktif oksitleyicidir	Aktif oksitleyicidir	Yüksek	Organik maddeleri oksitler	Organik maddeleri oksitler	
Çevredeki sıcaklıkla etkileşimi	Çevredeki sıcaklık derecelerinde etkili olabilmeli	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Nüfuz etmesi	Yüzey boyunca nüfuz etme kabiliyeti olmalı	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Orta
Korozif etkisi	Metallerin veya boyaların biçimini bozmamalı	Fazla korozif	Korozif	Korozif	Fazla korozif	Korozif	Fazla korozif	Bilinmiyor
Kokuları yok etme kabiliyeti	Dezenfeksiyon sırasında kokuları da yok etmeli	Yüksek	Orta	Orta	Yüksek	Orta	Yüksek	
Elde edilebilirliği	Fazla miktarlarda ve uygun fiyatlarda edilebilmeli	Maliyeti düşük	Maliyeti biraz düşük	Maliyeti biraz düşük	Maliyeti biraz düşük	Maliyeti biraz düşük	Maliyeti biraz düşük	Maliyeti biraz düşük

KAYNAK: Metcalf, 2004

2.1.3. İleri oksidasyon prosesleri ile dezenfeksiyon ve organik giderimi

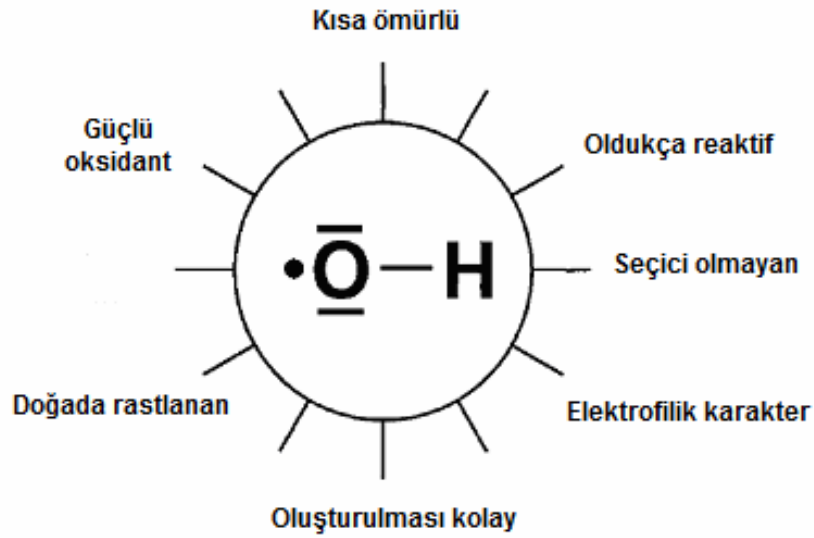
Yeni bir alan olmasına karşın, ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) toksik ve zararlı kirleticilerin giderimindeki etkinliği kanıtlanmıştır (Oppenländer 2003). Bu prosesler temelde kısa ömürlü ve reaktif olan oksijen türlerinin oluşumuna ve kullanımına dayanmaktadır. Çizelge 2.2’de bazı reaktif türlerin oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Parsons 2004).

Çizelge 2.2. Bazı türlerin oksidasyon potansiyelleri

TÜR	OKSİDASYON POTANSİYELİ (V)
Flor	3.03
Hidroksil radikali	2.80
Singlet(atomik) oksijen	2.42
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit	1.78
Perhidroksil radikali	1.70
Permanganat	1.68
Hipobromöz asit	1.59
Klordioksit	1.57
Hipokloröz asit	1.49
Klor	1.36

KAYNAK: Parsons, 2004

Hidroksil radikali flordan sonra en güçlü oksidanttır. Bu radikal, ozondan daha hızlı biçimde birçok organik bileşiği oksitleyebilmektedir (Parsons 2004). Hidroksil radikallerinin yarılanma süreleri yaklaşık 10^{-9} saniyedir. Hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO₂ ve H₂O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Şengül ve Çokay 2006). Hidroksil radikali dirençli organiklerin gideriminde etkili olduğu gibi, mikroorganizma inaktivasyonunda da etkilidir (Wang 2008). Hidroksil radikalının bazı karakteristik özellikleri Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Oppenländer 2003).



Şekil 2.2. Hidroksil radikalının bazı karakteristik özellikleri (Parsons 2004)

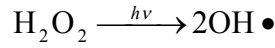
İOP'lerde oksidasyon hızı, radikal konsantrasyonuna, oksijen konsantrasyonuna ve kirletici konsantrasyonuna bağlıdır. Radikal konsantrasyonunu etkileyen faktörler; pH, sıcaklık, ortamda başka iyonların varlığı ve kirletici tipidir (Parsons 2004).

UV ışığı ile gerçekleştirilen İOP proseslerinin en büyük dezavantajlarından biri, UV lambasının yüksek elektrik enerjisi gereksiniminin işletme masraflarının artmasına neden olmasıdır. Bundan dolayı reaksiyon süresinin azaltılması, en aza düşürülmesi ve ayrıca diğer reaksiyon koşullarının da (pH, katalizör ilavesi ve konsantrasyonu, kirletici/oksidant madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir (Şengül ve Çokay 2006).

Su ve atıksu arıtımında kullanılan temel İOP'ler, fotokataliz, elektrokimyasal yöntemler, fenton, foto-fenton, iyonize radyasyon, mikrodalga, süperkritik su oksidasyonu, UV, vakum UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ ve ıslak hava oksidasyonudur (Parsons 2004). Aşağıda içme suyundan organik gideriminde ve dezenfeksiyonda kullanılan temel prosesler kısaca anlatılmıştır.

2.1.3.1. UV/H₂O₂ prosesi

Hidroksil radikalleri elde etmenin en kolay ve en yaygın yolu H₂O₂ bağlarının fotoliz ile kırılmasıdır (Parsons 2004). UV/H₂O₂ prosesinde, UV ışınının enerjisi, hidrojen peroksit molekülünü, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi, iki hidroksil radikaline (OH[•]) parçalar (Singer 1999).



Backlund (1992) humik madde içeren suların UV/H₂O₂ prosesi ile arıtımını araştırdığı çalışmada, çözülmüş organik karbon içeriğinin ve UV absorbansının arıtım boyunca derece derece azaldığını bildirmiştir. Bu azalma, hem temas süresine hem de uygulanan hidrojen peroksit dozuna bağlıdır. Bu çalışmada, humus molekülleri daha küçük fraksiyonlara ayrılmış, ancak, yüksek UV dozlarında polimerizasyon nedeniyle çözülmüş organik maddenin bir kısmının çöktüğü görülmüştür (Parsons 2004).

UV/H₂O₂ prosesi, organik ve inorganik gideriminde ve dezenfeksiyonda etkin şekilde kullanılmaktadır (Koivunen ve Tanski 2005).

Sudaki karbonat ve (CO₃²⁻) ve bikarbonat (HCO₃⁻) iyonları hidroksil radikallerinin tükenmesine neden olmakta ve UV/H₂O₂ prosesinin verimini düşürmektedir. Hidroksil iyonu ile karbonatın reaksiyonu sonucu oluşan karbonat radikali oksidant özelliği gösterse de oksidasyon potansiyeli hidroksil radikaline göre oldukça düşüktür.

Suda bulunan partiküller, bulanıklık ve doğal hidroksil tüketicileri (karbonatlar) gibi faktörler UV/H₂O₂ prosesini olumsuz yönde etkilemektedirler. Proses verimi ayrıca UV ve hidrojen peroksit dozu, pH ve suyun karakteristiği gibi faktörlere bağlıdır. Dezenfektana maruz kalma süresine bağlı olan UV dozunun artışı ile verim de artmaktadır. Oksidasyon için gerekli hidrojen peroksit konsantrasyonu sudaki organik madde konsantrasyonuna bağlıdır. Ancak optimum dozun üstündeki konsantrasyonlarda daha fazla giderim elde etmek mümkün değildir. H₂O₂'nin UV ışınını absorblama

özelliğinden dolayı optimum dozun dikkatli seçilmesi gerekmektedir. Eğer fazla miktarda kullanılırsa hidrojen peroksit HO₂ radikalini meydana getirerek hidroksil radikalinin oluşumunu azaltır.

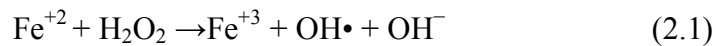
Asidik koşullarda oksidasyon daha yüksektir, artan pH ile birlikte verim azalmaktadır. Bikarbonat iyonunun baskın olduğu 5 in üzerindeki pH'larda hidroksil radikali tükenmektedir. pH 7 nin üzerinde olduğunda ise hidroksil radikale karşı yüksek reaktiviteye sahip olan karbonat iyonları baskın haldedir (Wang ve ark. 2000).

2.1.3.2. Fenton/Foto-fenton prosesleri

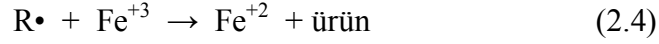
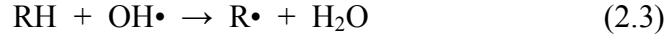
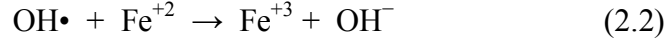
Fenton prosesi ilk kez 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından bulunmuştur. Ancak bu prosesin yararlı amaçlarla kullanılabilmesi, reaksiyon mekanizmasının ortaya çıkarıldığı 1930'lara kadar gerçekleştirilememiştir. Toksik organik maddeleri oksitlemek amacı ile kullanımları ise 1960'ların sonlarında hayata geçirilebilmiştir (Ece 2005).

Fenton prosesi ve fentona dayalı prosesler, su ve toprak arıtımı uygulamalarında giderek artan kullanıma sahiptir. Klasik fenton prosesi, bir veya birden fazla oksitleyici madde (hidrojen peroksit ve/veya oksijen) ile bir katalistin (metal tuzları veya oksitleri, genellikle demir) kullanımını kapsar. Foto-fenton prosesinde ise, güneş ışığı veya başka bir ışık kaynağı da prosese dahil olur. Gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda, organik bileşikleri okside edebilen bir dizi serbest radikal oluşur. Hidroksil radikali, pek çok ileri oksidasyon prosesinde olduğu gibi oluşan serbest radikallerin en önemlisidir (Parsons 2004). Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyon proseslerini birleştirmiş olmasından dolayı çift arıtım etkisine sahiptir (Gönder ve Barlas 2005).

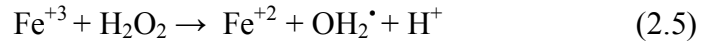
Fenton prosesinde, asidik ortamda, çözülmüş Fe(II) ile H₂O₂ arasındaki reaksiyon sonucu, Fe(II), Fe(III)'e okside olur (Reaksiyon 2.1).



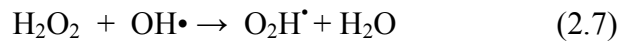
Açığa çıkan hidroksil radikali iki reaksiyona girebilir. Ortamdaki Fe(II)'yi, Fe(III)'e yükseltgeyebilir (Reaksiyon 2.2) ve ortamdaki organik maddeyi oksitler (Reaksiyon 2.3 ve 2.4).



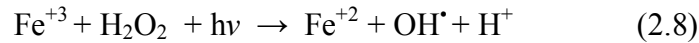
Fe^{+3} ile H_2O_2 arasında da reaksiyon meydana gelir (Reaksiyon 2.5). Ancak reaksiyon hızı daha düşüktür. Bu nedenle demir sistem içerisinde daha çok +3 formundadır.



Hidrojen peroksitin fotolizi sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır (Reaksiyon 2.6). Reaksiyon 2.7'de görüleceği üzere, hidroksil radikalleri ($\text{OH}\cdot$) hidrojen peroksit (H_2O_2) ile etkileşime girerek inhibitör etkisi yapmaktadırlar.



Uygun dalga boyunda ışık uygulandığında (180-400 nm), hidroksil radikali oluşumunu katalize eder (Reaksiyon 2.8) ve bu proses foto-fenton prosesi olarak adlandırılır.



Böylece, demir +2 ve +3 oksidasyon seviyelerinde döngü halindedir.

Fenton prosesini etkileyen faktörler; $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı, pH, oksijen, inorganik anyon konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve temas süresidir. Bunların en önemlileri, pH ve $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranıdır. Fenton ve foto-fenton proseslerinde, pH 3 civarında reaksiyon

hızı en fazladır ve artan pH'la azalır. Reaksiyon hızı artan hidrojen peroksit konsantrasyonu ile artma eğiliminde olsa da, hidrojen peroksit hidroksil radikalini inhibe edici etki gösterdiğinden, optimum Fe^{+2}/H_2O_2 oranının uygulanması çok önemlidir. Bazı araştırmacılar optimum oranı 1:10 olarak bulmuşlardır ve bu değer teorik olarak tahmin edilen değere de yakındır (Parsons 2004).

Literatürde, fenton ve foto-fenton prosesleri ile yapılan çalışmalar, toksik madde giderimine yöneliktir. Ancak son yıllarda fenton prosesinde güneş ışığının kullanıldığı dezenfeksiyon çalışmalarına rastlanmaktadır. Rincon ve ark. düşük hidrojen peroksit ve Fe^{+3} konsantrasyonlarında, pH 6.5 civarında fenton prosesi ile bakteriyel inaktivasyonun gerçekleştiğini bildirmişlerdir (Rincon ve Pulgarin 2007).

2.1.3.3. UV/TiO₂ fotokatalizi (Heterojen fotokataliz)

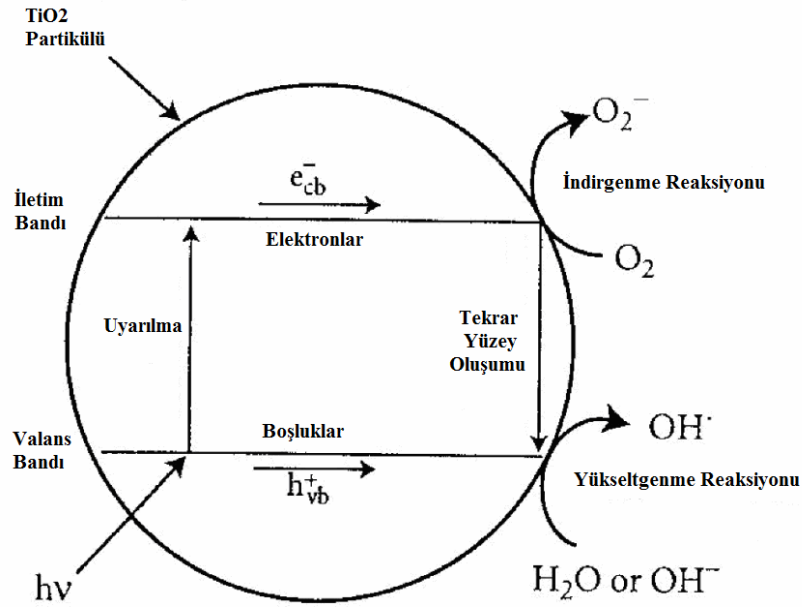
UVA ışığı ($\lambda < 400$ nm) ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır.

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , $SrTiO_3$, In_2O_3 , K_4NbO_{17} , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve $ZnFe_2O_4$ gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır (Akbal ve Balkaya 2002).

Heterojen fotokataliz reaksiyon süreci Şekil 2.3'te verilmiştir. UVA enerjisi, metal elektronlarını valans bandından, iletken banta harekete geçirir ve valans bandında elektron boşlukları oluşurken, iletken bantta fazla elektronlar ortaya çıkar. Bu boşluklar ve fazla elektronlar daha sonra oksijen ve su ile metal yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına uğrar. İndirgenme (redüksiyon) reaksiyonunda, kısa ömürlü süperoksit iyonu (O_2^-) oluşturmak üzere, iletim bantındaki fazla elektronlar ile

sudaki çözülmüş oksijen reaksiyon verir. Oksidasyon (yükseltgenme) reaksiyonunda, su veya hidroksit iyonları, hidroksil radikallerine okside edilir (Singer 1999).

Ortaya çıkan hidroksil radikali (OH^\cdot), süperoksit anyonu gibi türler hem organik madde oksidasyonunda hem de bakteri inaktivasyonunda çok etkilidir.



Şekil 2.3. TiO₂ katalizli UV oksidasyonunun şematik reaksiyon mekanizması (Singer,1999)

2.1.4. Çeşitli dezenfektanların etki mekanizmaları

Dezenfeksiyon işleminde mikroorganizmaya etki beş mekanizma ile gerçekleşmektedir:

1. Hücre duvarı yapısının bozulması
2. Hücre geçirgenliğinin değişmesi
3. Protoplazmanın koloidal yapısının bozulması
4. Nükleik asitlerin zarar görmesi
5. Enzim aktivitesinin inhibisyonu (Metcalf 2004).

Klor bakteri hücrelerinde iki tip hasara yol açmaktadır:

- Serbest klor bakteri hücrelerinin membran bütünlüğünü bozarak hücrenin geçirgenliğini kaybetmesine neden olur. Böylelikle diğer hücresel fonksiyonları da

bozulmuş olur. Klor maruz kalma RNA, DNA ve proteinlerin hücre dışına akışına neden olur. Bakteriyel sporlarda da hücre geçirgenliği engellenebilir.

- Klor, enzimlerin (katalaz) yanısıra bakteriyel nükleik asitlere de zarar vermektedir. Katalaz aktivitesinin azalması sonucu inhibitör etkisi olan hidrojen peroksit akümüasyonu meydana gelmektedir. Klorun virüsleri etkileme şekli virüs tipine bağlıdır. F2 bakteri fajı ve Poliovirus tip I'de inaktivasyon nükleik asit hasarı ile meydana gelir. Diğer virüs türlerinde (örneğin rotavirüsler) protein kılıfı hasar görür.

Klor dioksitin en önemli etkisi bakteri hücrelerindeki protein sentezini engellemesidir. Bunun yanı sıra gram negatif bakterilerin dış membranının parçalanmasına neden olduğu görülmüştür. F2 bakteri fajı ile yapılan çalışmalar, klor dioksitin öldürücü etkisinin protein kılıf üzerinde meydana geldiğini göstermiştir. Özellikle protein kılıftaki tirozin kalıntılarının parçalanması en önemli etkisidir. Virüs inaktivasyonu ile fajların konakçı hücreye tutunmalarının azalması arasında bir paralellik mevcuttur. Protein kılıfının parçalanması poliovirüs gibi diğer virüslerde de söz konusudur.

Ozon, sulu ortamda mikroorganizmaları inaktive eden serbest radikalleri meydana getirmektedir. Serbest radikaller bakteri hücrelerinin geçirgenliğini, enzimatik aktivitelerini ve DNA yapılarını olumsuz etkilemektedir. Bunun yanısıra guanin ve timin de ozondan etkilenen yapılardır. Ozon, virüsleri nükleik asit yapılarına hasar vererek inaktive etmektedir. Ayrıca protein kılıfta tahribata neden olur ancak protein kılıfta meydana gelen bu hasar poliovirüsün konakçı hücreye adsorbsiyonuna engel olacak seviyede olmayabilir. Rotavirüslerde ise ozonlama ile kapsid ve RNA yapıları hasar görür.

Virüsler üzerinde yapılan araştırmalar, UV ışınının viral genomları ve virüs kılıf yapılarını etkilediğini göstermiştir. Bakterilerde ise 260 nm dalga boyundaki UV ışını mikrobiyal DNA'lara hasar vermektedir. Timin dimerizasyonu ile DNA replikasyonu engellenerek mikroorganizmalar inaktive olur (Alkan 2005).

Nükleik asitlere etki ederek mikroorganizma inaktivasyonuna neden olan UVC radyasyonundan farklı olarak, hidroksil radikalleri hücre duvarı ve hücre zarına zarar vererek, hücre bütünlüğünü bozar. Bazı hidroksil radikalleri hücre içine penetrasyon ile girer ve enzimlerle ve diğer hücre sel bileşenlerle reaksiyon vererek hücre inaktivasyonuna neden olur (Wang 2008).

Bayliss ve Waites (1979,1980) yaptıkları çalışmada, UV/H₂O₂ uygulaması sonucunda bakterileri inaktive eden OH radikalleri oluşumunun UV ve H₂O₂ in tek başına kullanımına göre çok daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. UV/H₂O₂ prosesinde UV ışını DNA'yı tahrip ederken, kimyasal dezenfektanlar hücre membranına, proteinlerin taşınması ve enzim sistemlerine zarar verirler. İleri oksidasyon proseslerinde, mikrobiyal onarım sistemleri tamamen yok edilerek mikroorganizmaların hasarları onarması engellenir ve böylelikle ölmeleri sağlanır. İki dezenfeksiyon yönteminin kombinasyonu olan bu metot geniş mikroorganizma aralığını yok edebilmektedir.

Fotokatalitik inaktivasyon mekanizması henüz tam olarak açıklanamamıştır. Bazı araştırmacılara göre, hücre zarının lipid peroksidasyonu sonucunda respirasyon gibi fonksiyonlar engellenmiş olur. Diğer bir gruba göre, fotoinaktivasyon prosesinin ilk basamağı, bir bariyer görevi gören dış membranın hasar görmesi ve bozulmasıdır. Bunun sonucunda fotokataliz ile oluşan reaktif türlerin iç zara penetrasyonu gerçekleşir. İkinci basamak ise, iç zarın (sitoplazmik membran) zarar görmesidir. Potasyum iyonları, proteinler ve RNA kaybı ile ölüm gerçekleşir. KoenzimA (CoA) dimerizasyonunun respirasyonu inhibe ederek hücre ölümüne neden olduğu da ileri sürülmüştür (Rincon ve Pulgarin 2006, Rincon ve ark. 2001).

2.2. Humik Maddeler

Doğal organik madde humik ve humik olmayan maddelerden oluşmaktadır. Bu bileşikler, çözünmüş organik karbon (ÇOK) içerirler ve özellikle uçucu olmayan organik asitler, akuatik ortamlarda baskındırlar. Biyolojik olarak ayrıştırılma hızları, organik maddenin diğer fraksiyonlarından yavaş olduğundan, bu organik asitlerin birçoğu dayanıklıdır, kolay ayrıştırılamaz. Bununla birlikte, bu mikrobiyal süreçlerin,

bileşiklerin kimyasal yapılarını ve reaktivitelerini değiştirmeye devam ettiklerine de dikkat çekilmelidir.

Akuatik sistemlerde, ÇOK kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. Allohton: Karasal havzalardan sisteme girenler
2. Otokton: Su içinde yaşayan biyotadan (alg, bakteri, makrofit gibi) kaynaklananlar

Organik madde, bazı ayırt edici kimyasal özelliklere sahiptir. Örneğin, bitkilerden kaynaklanan akuatik humik maddelerin, fenolik içeriği fazladır, azot içeriği azdır ve oldukça yüksek miktarlarda aromatik karbonlara sahiptirler. Diğer taraftan, algler ve bakterilerden mikrobiyal olarak kaynaklanan humik maddeler, oldukça fazla azot içeriğine, düşük fenolik ve aromatik karbon içeriğe sahiptirler.

Mevsimsel sıcaklık değişimleriyle, organik öncülerin yapılarının değerlendirilmesi de önemlidir. Çünkü, mevsim ile öncülerin bileşiminde değişimler gözlenebilir. Örneğin şiddetli sağanaklardan sonra yüzeysel suların ÇOK ve UV₂₅₄-absorbans değerlerinde, toprak organik materyalinin süzülümüne bağlı olarak artış gözlenmektedir.

Suyun toplam organik karbon konsantrasyonu, genellikle, ortamdaki yan ürün öncülerinin; spesifik UV absorbansı ise (UV₂₅₄-abs/ÇOK), suyun humik içeriğinin iyi bir göstergesidir. Humik maddeler, humik olmayan maddelerden daha fazla spesifik UV absorbansı değerlerine ve yan ürün oluşturma potansiyeline sahiptirler (Singer 1999).

Humik maddeler hidrofilik, asidik, kısmen aromatik, amorf ve kimyasal olarak oldukça kompleks yapıdadırlar. Yüksek moleküler ağırlığına sahiptirler. Koyu renklidirler.

Humik maddeler, alkali ve asidik ortamlardaki çözünürlüklerine bağlı olarak üç ana fraksiyona ayrılırlar:

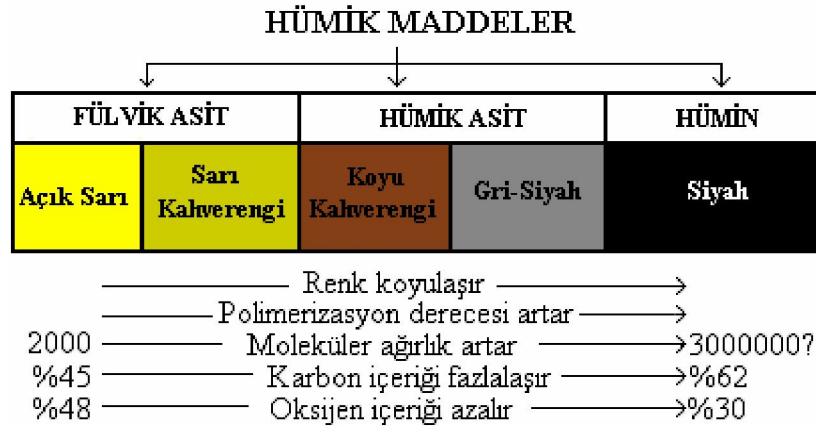
Humik asitler(HA); asidik şartlardaki sularda ($\text{pH}<2$) çözünemeyen ancak yüksek pH değerlerinde çözünebilir hale gelen humik madde fraksiyonudur. Humik asitler, topraktan daha kolay ekstrakte edilebilirler. Koyu kahverengi-siyah renktedirler.

Fülvik asitler(FA); her pH değerindeki sularda çözünebilirler. Sarı-kahverengi bir renge sahiptirler.

Hümin(H); hiçbir pH değerinde çözünemeyen koyu siyah renkli humik madde fraksiyonudur (Ateşli 2006).

Humik maddeler yüzeysel sulardaki çözülmüş organik karbonun (ÇOK) %90'ını oluşturmaktadır ve bu fraksiyonun % 80'i fülvik asitlerdir. Sucul çözülmüş organik karbon konsantrasyonları oldukça değişkendir. Yüzeysel sulardaki ÇOK konsantrasyonları 1-60 mg/L arasında değişmekte ve tipik olarak 2-10 mg/L değerlerini almaktadır (Alkan 2007).

Şekil 2.4'de hümitik madde fraksiyonları arasındaki ilişkiler gösterilmektedir. Buna göre; karbon ve oksijen içeriği, asidite ve polimerizasyon derecesi molekül ağırlığının artışı ile sistematik olarak değişmektedir (Anonim 2000).



Şekil 2.4. Hümitik Maddelerin Kimyasal Özellikleri (Anonim 2000)

Düşük moleküler ağırlığa sahip olan fülvik asitler, yüksek moleküler ağırlığa sahip hümitik asitlerden daha fazla oksijen fakat daha düşük miktarda karbon içermektedirler. Fülvik asitler, asidik yapıları nedeniyle daha fazla fonksiyonel gruba (özellikle COOH)

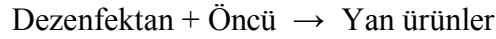
sahiptirler. Fülvik asitlerin toplam asiditeleri (900-1400 meq/100 g) hümik asitlerden (400-870 meq/100 g) daha fazladır.

Diğer önemli bir fark ise, fülvik asitlerde bulunan oksijen molekülleri foksiyonel gruplarda (COOH, OH, C=O) yer alırken, hümik asitlerdeki oksijen moleküllerinin büyük bir bölümü çekirdeğin yapısal bileşiminde bulunmaktadır (Ateşli 2006).

Humik asitlerin UV absorpsiyonu daha fazladır. Çünkü, humik maddeler, daha büyük moleküler boyutlara ve daha fazla aromatik içeriğe sahiptirler (Singer 1999).

2.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşumu ve Yan Ürün Oluşturmayan Metotlar

Tüm kimyasal dezenfektanların (klor-Cl₂, monokloramin-NH₂Cl, ozon-O₃, klordioksit-ClO₂) çeşitli yan ürünler oluşturdukları bilinmektedir. Dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumu, aşağıdaki denklem ile özetlenebilir:



En önemli öncüler doğal organik madde ve bromürdür. Yan ürün oluşumu, pH, sıcaklık, zaman, dezenfektan çeşidi, dozu ve kalıntısı, temas süresi, dezenfektanı uygulama noktası gibi parametrelere bağlıdır. Bazı yan ürünler, halojen substitüe yan ürünlerken, bazıları da oksidasyon yan ürünleridir (Singer 1999).

İnsan sağlığına etkisi olabilecek dezenfeksiyon yan ürünlerini gösteren ve EPA tarafından hazırlanmış olan tablo, Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Dezenfeksiyon işlemi sırasında oluşabilecek yan ürünler

İNORGANİK YAN ÜRÜNLER	HALOJENLİ ORGANİK YAN ÜRÜNLER
Klorat İyonu	Trihalometanlar
Klorit İyonu	Kloroform
Bromat İyonu	Bromodiklorometan
İyodat İyonu	Dibromoklorometan
Hidrojen Peroksit	Bromoform
Amonyak	Haloasetik Asitler
ORGANİK YAN ÜRÜNLER	Monokloroasetik Asit
Aldehitler	Dikloroasetik Asit
Formaldehit	Trikloroasetik Asit
Asetaldehit	Monobromoasetik Asit
Glioksal	Dibromoasetik Asit
Heksanal	Haloasetonitriller
Heptanol	Dikloroasetonitril
Karboksilik Asitler	Bromokloroasetonitril
Heksanoik Asit	Dibromoasetonitril
Heptanoik Asit	Trikloroasetonitril
Oksalik Asit	Haloketonlar
Asimile Olabilen Organik Karbon	1,1-Dikloropropanon
	1,1,1-Trikloropropanon
	Klorofenollar
	2-Klorofenol
	2,4-DiKlorofenol
	2,4,6-TriKlorofenol
	Kloropikrin
	Kloral Hidrat
	Cyanogen klorit
	N-Organokloraminler
	MX

KAYNAK: USEPA, 2001

Halojenli organik yan ürünler, doğal organik materyalin (NOM) serbest klor ve serbest brom ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Serbest klor, birincil veya ikincil dezenfektan olarak klordioksit veya kloraminlerle suya direkt olarak ulaşabilmektedir. Serbest brom ise sudaki bromür iyonlarının oksidasyonu ile oluşmaktadır. Halojenli dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu, doğal organik materyalin tip ve konsantrasyonuna, oksidantın tipi ve dozuna, zamana, bromür iyonu konsantrasyonuna, pH'a, organik azot konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Organik azot haloasetonitriller, halopikrinler ve saykonejonler gibi azot içeren dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna sebep olmaktadır.

Halojenli olmayan dezenfeksiyon yan ürünleri de sudaki organik bileşiklerin güçlü oksidantlarla etkileşmesi sonucu meydana gelmektedirler. Organiklerin, ozon ve peroksitle oksidasyonu aldehitlerin, aldo ve keto asitlerin, organik asitlerin ve eğer ortamda bromür iyonları bulunuyorsa bromlu organiklerin oluşumuna neden olmaktadır. Oksitlenebilen yan ürünlerin çoğu biyolojik olarak parçalanabilirler ve arıtılan suda biyolojik ayrışabilir çözülmüş organik karbon (BDOC) ve asimile edilebilir organik karbon (AOC) olarak yer almaktadırlar (Ateşli 2006).

Kloraminasyonda serbest klor ve serbest brom ortaya çıkar. Bu yüzden, klorlamada ortaya çıkan dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu aynı şekilde burada da beklenmektedir. Ancak, daha düşük konsantrasyonlardadırlar. Kloraminler, klora göre daha zayıf oksidantlardır ve yine klorla benzer olarak oksidasyon reaksiyonlarından çok, klor substitusyon reaksiyonlarına katılmaya daha fazla eğilimlidirler. Substitusyon reaksiyonları, özellikle, organik azot bileşikleriyle yaygın olarak gerçekleşir. Fulvik asit içeren sulara kloraminasyon uygulandığı zaman, klorlanmış aldehitler, klorlanmış asitler ve klorlanmış keton yan ürünleri oluşumu saptanmıştır.

İçme suyunun ozonlanmasıyla ortaya çıkan ürünler arasında, basit aldehitler, küçük moleküler ağırlıklı alifatik asitler, bazı keto-asitler, hidroksi-asitler, organik peroksitler ve benzen polikarboksilik asitler bulunur. Bu gruptan belki sadece, peroksitlerin, bromo-organiklerin ve aldehitlerin, insan sağlığına zararlı olabileceğinden şüphelenilmektedir. Özellikle, formaldehit, her zaman bulunan bir ürün olabilmektedir. Bu yan ürünlerden bazıları (peroksitler, formaldehit gibi), sudaki diğer bileşenler ile yavaş reaksiyon sonucu tükenebilirler.

Yüksek miktarda bromür içeren sular ozonlandığında, bromlanmış organik yan ürünlerin oluşumu ortaya çıkacaktır. Bu, bromürün, hipobromöz asite oksidasyonu ve ardından hipobromöz asit ile doğal organik maddenin reaksiyonu sonucu olur. Tipik pH ve ozon dozu değerlerinde, ham sudaki bromürün yaklaşık % 7'si toplam organik broma (TOBr) dönüşmektedir. TOBr oluşumu, yüksek bromür seviyeleri, düşük pH ve yüksek ozon dozu ile artar. Ozonun, belirli şartlar altında, yeni öncüler ortaya çıkardığı ve THM oluşumunda artışa neden olduğu önceden beri kabul edilmiştir. Ozonun, içme suyundaki

THM öncülerini yok ettiği de uzun zamandır bilinmektedir. Yine çalışmalar göstermiştir ki, ön ozonlamanın sonucu olarak, klor ihtiyacı azalır. Ozonlamayı takiben düşük pH'ta klorlamanın, THM oluşumunda en fazla azalmayı meydana getirdiği görülmüştür. Yüksek pH'ta klorlamanın yapıldığı sistemlerde (pH 8.5 üstü), THM oluşumunda net bir artış görmek mümkündür.

Su arıtım uygulamalarında, UV radyasyonu ile oluşmuş yan ürünler hakkında çok az literatür bilgisi mevcuttur. Montgomery Watson Inc. (1994) yaptıkları çalışmada geri kazanılmış atıksuya UV radyasyonu uygulanması halinde trihalometanlar oluşmadığını bildirmiştir. Anlamlı bir şekilde, aldehit oluşumunu azaltır ve diğer DYÜ'leri ortaya çıkamaz. Belirli şartlar altında yüzeysel sulara UV radyasyonu uygulanması, bir dizi indirgenme reaksiyonlarını öne çıkarır ki, bunun sonucunda, bromat, bromüre indirgenebilir. Bromat, sadece 200-240 nm aralığındaki UV ışınımını absorbladığından, bu reaksiyonlar, düşük basınçlı civa lambaları ile başlatılamaz. Orta basınçlı lambalar, belki, bu reaksiyonlara neden olabilirler.

Düşük basınçlı civa lambalarının yan ürün oluşumuna etkilerini değerlendirmek için AWWA tarafından yürütülen bir çalışmada, yer altı suyu örneklerinin hiçbirinde bromat ve bromlu yan ürün oluşumu gözlenmemiştir. Ayrıca, UV'den önce, bromat içeren örneklerde de, bromat konsantrasyonlarında bir değişim gözlenmemiştir.

Aynı çalışmada, yüzeysel su örneklerinin çoğunda, UV radyasyonunun düşük seviyelerde formaldehit oluşturduğu gözlenmiştir. En yüksek formaldehit konsantrasyonları arıtılmamış yüzeysel sularda bulunmuştur. Suyun UV'ye maruz kalması, ozon veya radikal oksidanların oluşumu ile sonuçlanabilir. Formaldehitte, yaygın bir ozonlama yan ürünüdür.

Sonuç olarak, konvansiyonel UV teknolojisi yan ürün oluşturmayan, diğer yöntemlere alternatif olabilecek, ümit verici bir yöntemdir (Singer 1999).

2.4. UV Dezenfeksiyonu

Elektromanyetik spektrumun UV bölgesi, X-ışınları ve görünür ışık arasındaki bölgede yer almaktadır (Şekil 2.5). UV spektrumunu dört kısımdan oluşur:

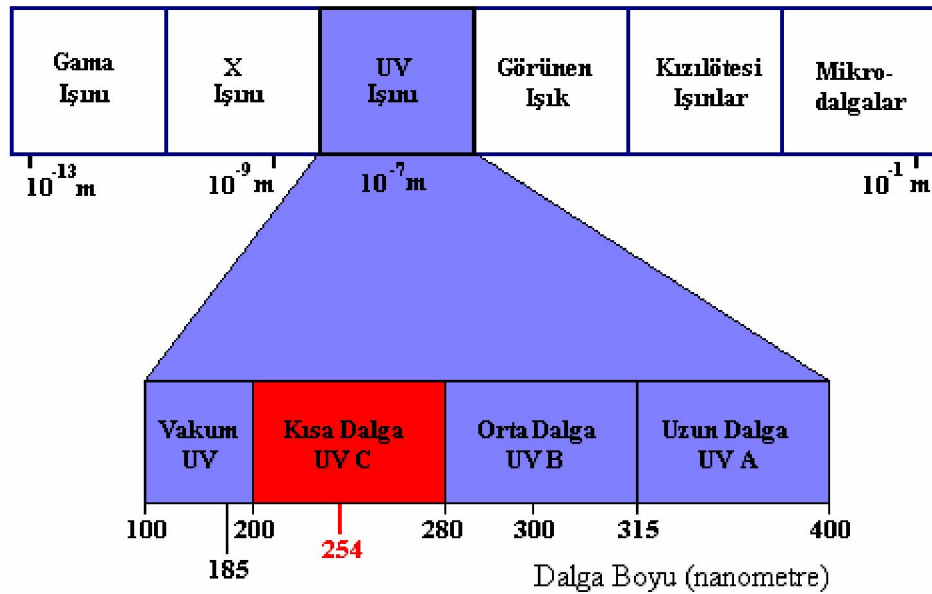
Vakum UV: 100-200 nm aralığındaki dalgaboyları

UV-C: 200 – 280 nm aralığındaki dalgaboyları

UV-B: 280 – 315 nm aralığındaki dalgaboyları

UV-A: 315 – 400 nm aralığındaki dalgaboyları

UV dezenfeksiyonu, UV-C ve UV-B ışınlarının germisidal (mikroorganizma öldürücü) etkisi sayesinde gerçekleşmektedir. UV-A ışınının germisidal etkisi, UV-C ve UV-B'ye göre daha azdır ve bir dezenfektan olarak UV-A ışınının etkili olabilmesi için uzun temas süreleri gerekmektedir. Vakum-UV ise etkili dezenfeksiyon sağlamasına rağmen pratik değildir. Çünkü su içinde kısa mesafede kaybolur (USEPA 2006).



Şekil 2.5. UV spektrumu (Ateşli 2006)

UV radyasyonunun canlı hücreler üzerindeki en olumsuz etkileri 280 nm ile 240 nm arası dalga boyunda meydana gelmektedir. Dolayısıyla, en güçlü mikroorganizma

öldürücü (germisidal) etki UV-C bandındaki radyasyon tarafından sağlanmaktadır (Ateşli 2006).

Güneş ışığından gelen UV ışınlarının bakteriler üzerindeki etkileri ilk defa 1870’li yıllarda fark edilmiştir. Civa buharlı lambaların geliştirilmesiyle, 1910’lu yıllarda UV teknolojisinin temelleri atılmıştır. UV ışını ilk defa bu yüzyılın başlarında Kentucky’de kullanılmıştır. Teknolojik gelişmelerle birlikte bu dezenfeksiyon alternatifi özellikle Avrupa’da olmak üzere tüm dünyada daha popüler hale gelmiştir (Alkan 2005).

Ultraviyole radyasyonunun elde edilmesinde kullanılan lambalar; düşük basınçlı civa lambaları, düşük basınçlı yüksek çıkışlı civa lambaları, orta basınçlı civa lambaları, metal halojen lambalar, Xenon lambaları, LED lambalar, excimer lambalar ve UV lazeridir. İçme suyu dezenfeksiyonunda bunlardan ilk üç tanesi yaygın olarak kullanılmaktadır (USEPA 2006). DNA absorpsiyonunun maksimum olduğu dalgaboyuna (260 nm) yakın emisyon verdiklerinden (254 nm) düşük basınçlı civa lambaları germisidal lamba olarakta adlandırılırlar (Bolton 2001).

Dezenfeksiyon amacıyla kullanılan UV reaktörleri kapalı kap ve açık kanal tipi olmak üzere iki tiptedir. İçme suyu uygulamalarında kapalı kap tipi UV reaktörleri tercih edilmektedir. Bu tip reaktörlerde havadan gelecek materyallerle kirlenme minimum seviyededir, kullanıcı UV ışınına maruz kalmaz ve donanım kolaylığına sahiptir. Dakikada 600 galon akış hızına sahip olabilen bu reaktörler, bakteri ve virüs inaktivasyonu için gerekli UV dozunu sağlayabilirken protozoa sistleri için gerekli dozu sağlayamayabilir. Bu nedenle dozu arttırmak için hem lamba sayısını hem de temas süresi artırılmalıdır. Kapalı kap UV reaktörlerinin dizaynında dispersiyon, türbülans, etkin hacim, bekleme süresi ve akış hızı gibi hidrolik dizayn parametreleri önem taşımaktadır (Ateşli 2006).

2.4.1. UV dezenfeksiyonuna etki eden faktörler

Su içerisinde bulunan askıdaki partiküller, kimyasal oksijen ihtiyacı, renk gibi bazı değişkenler UV ışınının iletimini etkilemektedir. Bu nedenle dezenfeksiyon için gerekli olan UV dozu suyun özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

Humik asitler, fenolik bileşikler, kağıt endüstrilerinden kaynaklanan lignin sülfatlar gibi maddeler suda girişim yapmaktadır. İndikatör bakteriler partikül maddelere yerleşerek zararlı UV ışınlarından kısmen korunabilmektedirler. Fakat su ve atıksulardaki bu partikül maddeler UV ışınının bir kısmını absorbladıkları için mikroorganizmalar kısmen korunabilmektedir. Atıksulardaki partiküller UV ışınının % 75'ini absorblayıp % 25'ini yansıtırlar. Pek çok kil minerali UV ışını yansıttığı için mikroorganizmaları koruyamaz. Bu partiküllerin koruyucu etkileri spesifik absorpsiyonlarına ve UV ışını yansıtımalarına bağlıdır. Flokülasyon ve kum filtresi prosesleri partikülleri giderdiği için bu proseslerden sonra UV ışını uygulanması dezenfeksiyon verimini arttırmaktadır (Ateşli 2006).

2.4.2. UV dezenfeksiyonunun avantaj ve dezavantajları

Avantajları:

1. İçme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan tipik UV dozlarında, bilinen veya potansiyel olarak zararlı olan yan ürün oluşumu saptanmamıştır.
2. Protozoa ve virüsleri kolayca inaktive eder.
3. Düşük sıcaklıklar klorlama ve ozonlamanın verimliliğini düşürürken, sıcaklık ve pH'ın UV dezenfeksiyonu üzerinde çok az etkisi vardır.
4. UV (ilk dezenfektan)- klor (ikincil dezenfektan) kombinasyonu, klorlama yan ürünleri oluşumunu azaltır.
5. UV sistemleri daha az yer kaplar.
6. Toksik kimyasalların taşınması ve depolanması gerekli değildir.

Dezavantajları:

1. Suda partiküllerin varlığı ışığı dağıtarak veya engelleyerek UV radyasyonunun verimliliğini azaltır.
2. Dağıtım sistemlerinde kalıntı bırakmaz.
3. Bazı virüslerin inaktivasyonu için yüksek UV dozları gerektirir.
4. Reaktör içerisinde mikroorganizmalara ulaşan gerçek dozun belirlenmesi güçtür.
5. Bazı mikroorganizmalar DNA'larındaki hasarı onarabilirler (Uvbiana 2006).

2.5. UV Dezenfeksiyonunda Kullanılan İndikatör Mikroorganizmalar**2.5.1. Bakteriler**

Salmonella: 2200'ün üzerinde bilinen serotipi mevcuttur ki bunların hepsi insanlarda patojeniktir. Çoğunluğu gastrointestinal hastalıklara neden olurken bir kısmı da tifo (*S. typhi*) ve paratifo (*S. paratyphi*) gibi hastalıklara neden olur. Herhangi bir zamanda popülasyonun yaklaşık % 0.1'nin dışkıсында *Salmonella* bulunmaktadır.

Shigella: Bu cinste dört ana tür mevcuttur: *S. sonnei*, *S. flexneri*, *S. boydii* ve *S. dysenteria*. İnsanları enfekte ederek dizanteriye neden olurlar. *S. sonnei* sudan geçen hastalıkların bir çoğuna neden olur. *Shigella*'nın yaşam süresi koliformlar kadar olduğundan koliform standartlarına uygun sistemlerde hastalık riski yoktur. Koliformları kontrol eden sistemler bu organizmaya karşı da etkilidir.

Yersinia enterocolitica: *Y. enterocolitica* akut gastrointestinal hastalıklara neden olur ve insanlar, domuzlar ve diğer hayvanlar tarafından taşınırlar. Bu organizma yüzeysel sulara bulunabilir ve bazen yer altı suları ve içme sularından izole edilmektedir. Klorlama bu organizmaya karşı etkilidir.

Legionella: 25'in üzerinde türü vardır ve bir kısmı zatüreye neden olur. %15 ölüm ile sonuçlanan bu hastalık organizmayı içeren su aerosolünün solunması ile ortaya çıkar. Göllerde ve akarsularda yaygın olarak bulunmuştur. Aynı zamanda yer altı suyu, içme suyu şebekesindeki biyofilmlerde rastlanmıştır. Tam arıtma sonucu elde edilen içme

sularında da küçük sayılarda bulunmuştur. Özellikle sıcak su geçen borularda, duş kafalarında bile bu organizmaya rastlanmıştır. Enerji santrali soğutma bacalarında meydana gelen aerosollerde bulunduğundan soluma sonucu hastalığa neden olabilmektedir. Serbest yaşayan organizmalar olduğundan fekal kirlenme ile her zaman ilişkilendirilemezler. Klorla giderme verileri tutarlı olmamakla birlikte ozon, klordioksit ve UV dezenfeksiyonu etkilidir.

Patojenik *E. Coli*: 140 serotipten 11 tanesi insanlarda gastrointestinal hastalıklara neden olur. Bunlardan *E. coli* 0157:H7 çocuklarda kanlı ishale neden olmaktadır. 1980-1996 yılları arasında ABD’de bu organizma ile ilgili 278 vaka görülmüş ve birkaç ölüm meydana gelmiştir. Dezenfeksiyon prosesleri bu organizmaya karşı etkilidir (Alkan 2005)

2.5.2. Virüsler

Virüslerin çoğunluğu gastrointestinal hastalıklara neden olur. 100 den fazla enterik virüs vardır ve bunlar yer altı suyu ve yüzeysel sularda bulunabilmektedir. Hayvanları enfekte eden enterik virüsler genellikle insanları enfekte etmezler.

Norwalk virüsü: Bu virüs akut intestinal hastalıklara neden olur. ABD’de 1980-1996 yılları arasında 15 su kaynaklı vakaya rastlanmıştır. Hastalığın geçişi fekal-oral yolla olur.

Rotavirüsler: Rotavirüsler özellikle çocuklarda akut gastroenteritis’e neden olur. Hemen hemen tüm çocuklar 5 yaşına kadar en az bir kez bu hastalığa yakalanırlar. Gelişmekte olan ülkelerde bebeklerin ölümünden sorumludur. Rotavirüsler fekal-oral olarak yayılır ve atıksularda, göllerde, akarsularda, yer altı sularında ve içme suyunda rastlanmıştır. Filtrasyon %99’dan fazla rotavirüs giderimi sağlamaktadır. Klorlama, klordioksit ve ozonlama ile kolayca inaktive edilebilirler.

Enterovirüsler: Bunlar poliovirüsleri, coxsackievirüsleri ve echovirüsleri içermektedir. Enterovirüslere atıksularda, yüzeysel sularda ve bazen içme suyunda

rastlanmaktadır. Bu virüsler soğuk algınlığı, kalp rahatsızlıkları, ateş, menenjit, gastrointestinal problemler gibi hastalıklara neden olmaktadır. ABD’de uzun süredir içme suyu kaynaklı olarak bu hastalıklara rastlanmıştır.

Adenovirüsler: Bilinen 47 tipi olmakla birlikte tip 40 ve 41 çocuklarda önemli derecede gastrointestinal rahatsızlıklara neden olmaktadır. Diğerleri üst solunum yolu hastalıkları ve soğuk algınlığına neden olur. Adenovirüsler fekal yollarla bulaştığından atıksularda, yüzeysel sularda ve içme sularında rastlanmıştır. Su kaynaklı salgın hastalıklara neden oluşu konusunda belirli bir bilgi mevcut değildir. Bu virüsler dezenfektanlara karşı epeyce dayanıklıdır (Alkan 2005).

2.5.3. Protozoalar

Giardia lamblia: *G. lamblia* sistleri yumurta şekilli olup 7-10 µm genişliğinde ve 11-14 µm uzunluğundadır. Vücuda alındığında (yutulduğunda) giardiasis hastalığına neden olur. ABD’de 1980-1996 yılları arasında 84 vakaya rastlanmıştır. Enfeksiyon için 10 veya daha az sist yeterli olmaktadır. Su, geçiş yolu olarak kullanılmakla birlikte insandan insana geçiş hastalıkların ana yoldur. Bir çalışmada içme suyunda *G. lamblia* konsantrasyonu 26 sist/100 L olarak bulunmuştur. Su içinde bu sistler 1 ila 3 ay enfektif olarak kalabilmektedir. *Giardia* sistleri kloro karşı çok dayanıklıdır. İyi çalışan bir arıtma tesisinde (yavaş kum filtrasyonu) %99.9 oranında sist giderimi sağlanabilir.

Cryptosporidium parvum: *C. parvum* atıksu ve hayvan atıkları ile kirlenmiş göllerde, akarsularda bulunan *Cryptosporidium* ‘un türlerinden biridir. Çalışmalar göstermiştir ki düşük bulanıklığa sahip arıtılmış sular salgın hastalığa neden olabilecek enfektif osistleri içermektedir. *C. parvum*’un insanlarda hastalığa neden olan tek *Cryptosporidium* olduğu belirlenmiştir. *C. parvum* ABD’de çeşitli zamanlarda salgın hastalıklara neden olarak 400 000 kişinin hasta olmasına ve 50 kişinin ölümüne neden olmuştur.

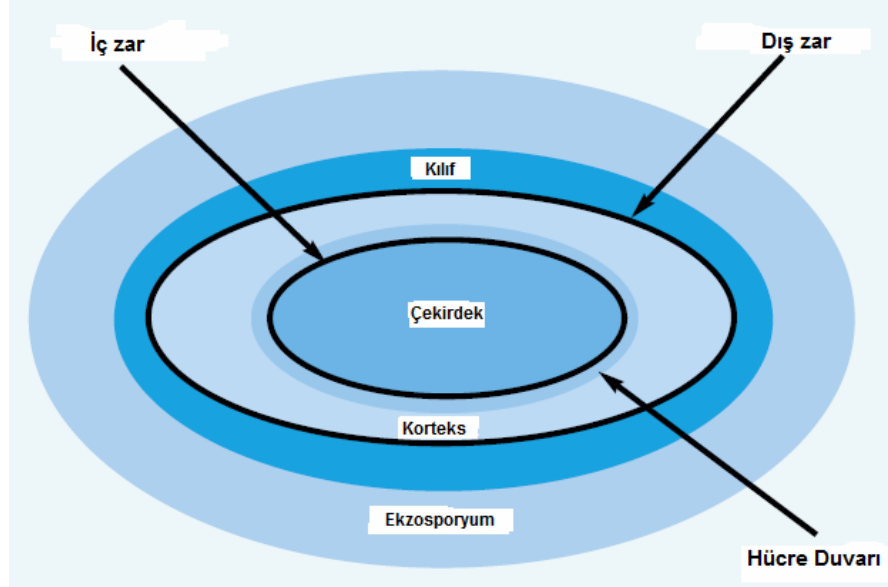
Giardia sistlerinden daha küçük olup (4-6 µm) iyi işletilen bir arıtma tesisinde %99 oranında osist giderilebilmektedir. Çoklu dolgu maddesi içeren pilot bir filtrede 2.7 ila

3.5 logluk giderim elde edilmiştir. *Cryptosporidium* osistleri dezenfeksiyona *Giardia*'dan daha dayanıklı olup klor ve kloraminler osistleri öldürmemektedir. Bununla beraber osistler ozonlama ve klordioksite karşı hassastır. Bu çalışmalar sonucunda ozonlama ve ardından klorlama önerilmiştir (Alkan 2005).

2.5.4. *Bacillus Subtilis* sporları

Bacillus cinsi, *Bacillaceae* familyasına dahil olup, Gram pozitif (bazı türleri değişken), aerobik veya fakültatif anaerobik, spor oluşturan, çubuk şeklinde bakterilerdir. Çoğunlukla mezofilik olmakla birlikte, psikrofilik ve termofilik türleri de vardır. Endospor oluşturlar. Vejetatif hücreler $0,5 \times 1,2 \mu\text{m}$ ile $2,5 \times 10 \mu\text{m}$ çapındadır. *Bacillus* cinsinin koloni morfolojisi çeşitlilik gösterir. Geneli beyaz veya krem renkli kolonilere sahiptir. Bazı türlerinde sarı, pembe, portakal rengi ve siyah renklerde pigmentli kolonilere de rastlanır. Birçok türü bulunan *Bacillus*'lara toprak, su ve çeşitli gıdalarda rastlanmaktadır.

Elliyeye yakın türü ihtiva eden *Bacillus* 'larda, endosporun hücre içindeki yeri farklı olabilir. Spor hücre merkezinde veya uçta olabilir. Vejetatif hücreden daha dar olabildiği gibi, daha geniş de olabilir (<http://www.mikrobiyoloji.org/>). Sporu kimyasal ajanlara veya diğer çevresel faktörlere karşı koruyan spor kılıfı, 25'ten fazla çapraz bağlı polipeptidten oluşmuştur. Sporlar elips şeklinde, $1.5 \mu\text{m}$ uzunluğunda ve $0.7 \mu\text{m}$ çapındadırlar. Bakteri süspansiyonu pastörize edilerek, ortamda sadece sporların kalması ve vejetatif hücrelerin giderimi sağlanabilir (Uvbiama 2006). Bir sporun yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir (Setlow 2005).



Şekil 2.6. Spor yapısı (Setlow 2005)

B.subtilis sporları, evsel atıksu veya arıtılmamış içme suyu gibi ortamlarda bulunmaktadır. Zor şartlarda canlı kalabilirler ve laboratuvar ortamında uzun periyotlarda saklanabilirler. Birçok fiziksel ve kimyasal faktöre dirençlidirler. Bu karakteristikleri ile, su bileşimindeki varyasyonlardan etkilenmeyecekleri için UV dezenfeksiyonunda etkilenme potansiyeli azalacaktır. Bu nedenlerle *B.Subtilis* sporları UV dezenfeksiyonu çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Uvbiama 2006).

2.6. UV ışını ile mikroorganizma inaktivasyonu

UV ışınının dezenfeksiyon mekanizması, klor ve ozon gibi kimyasal dezenfektanların mekanizmasından oldukça farklıdır. Kimyasal dezenfektanlar mikroorganizmanın hücre yapısına zarar vererek veya yok ederek, metabolizma ile girişimde bulunarak, biyosentez ve büyümeyi engelleyerek mikroorganizmaları inaktive ederler. UV ışını ise mikroorganizmaların nükleik asitlerine zarar vermek sureti ile replikasyonlarını engelleyerek inaktive eder. Böylelikle mikroorganizmanın enfeksiyon özelliği kaybolur.

Nükleik asitler, 240 ve 280 nm dalga boylarındaki ışık enerjisini absorbe eden en önemli absorblayıcılardır. Üreme için önemli genetik bilgileri taşıyan DNA ve RNA'larda meydana gelen tahribatlar mikroorganizmanın yok olmasına neden

olmaktadır. Meydana gelen bu tahribat pirimidin moleküllerindeki dimerizasyonun sonucudur (Ateşli 2006).

Nükleik asit hasarları içerisinde pirimidin dimerlerinin oluşumu; spiral kopmaları, DNA-DNA çapraz bağlarının veya DNA-protein bağlarının oluşumuna göre 1000 kat daha fazla oranda gerçekleşmektedir. Pirimidin dimeri ve diğer nükleik asit hasarları mikroorganizmanın replikasyonunu engellemektedir ancak mikroorganizmanın solunum ve diğer metabolik fonksiyonlarına zarar vermemektedir. Kimyasal dezenfektanların neden olduğu hasarların meydana gelmesi için (hücre metabolizmasının engellenmesi ve mikroorganizmaların ölmesi), nükleik asite zarar veren ve DNA replikasyonunu önleyen UV dozlarından çok daha yüksek UV dozlarına ihtiyaç duyulmaktadır (USEPA 2006).

Çeşitli *Bacillus* ve *Clostridium* türlerinin sporları, vejetatif hücrelerine göre, sıcaklık, UV radyasyonu, hidrojen peroksite karşı çok daha fazla dirençlidirler. Sporların, vejetatif hücrelere göre, UV radyasyonuna 10-50 kat daha fazla dirençli oldukları bildirilmiştir.

Bu direnç; (i) spor protoplast veya çekirdeğindeki düşük su içeriği (ii) spor çekirdeğindeki minerallerin yüksek seviyeleri (iii) spor permeabilitesindeki azalma (iv) bir grup α/β tipi küçük protein (SASP) ile kromozom saturasyonu gibi faktörlere bağlıdır. Sporların UV radyasyonuna gösterdikleri dirençte en önemli mekanizma α/β tipi SASP proteinlerinin DNA'ya bağlanmasıdır (Popham ve ark. 1995).

254 nm'deki DNA absorpsiyonu diğer hücre bileşenlerine göre çok daha fazla olduğundan, UV-C dezenfeksiyonuna, DNA'daki fotoreaksiyonlar neden olmaktadır. UV radyasyonuna maruz kalmış hücre DNA'larında ortaya çıkan başlıca foto ürünler pirimidin dimerleridir (Bolton 2001). Ancak, *Bacillus Subtilis* sporlarında, spor foto ürünü (SF) olarak tanımlanan yeni bir tür oluşur. UV'ye karşı sporların vejetatif hücrelerden daha dirençli olmasının nedeni bu spor foto ürünleridir (5-timinil-5,6-dihidrotimin). SF'ler DNA için öldürücü lezyonlardır (Setlow 2001).

DNA'da pirimidin dimerleri yerine SF'nin oluşma nedeni, UV ışınından sonra, spor DNA'sına α/β tipi küçük proteinlerin (SASP) bağlanmasıdır. Bu proteinler spor DNA'sını B tipi konformasyondan, A tipi konformasyona dönüştürürler. Hücrelerde nadiren bulunan A tipi DNA her helezon başına daha fazla baz çifti ile karakterize edilir. Toplam spor proteinlerinin % 4-8'i DNA'yı doldurmak için yeterlidir. Bu proteinler sporulasyon sırasında sentezlenirler.

Bu proteinler ile doymuş DNA'ya UV ışını uygulanmasıyla spor foto ürünleri ortaya çıkar. Yüksek miktarda SF spor çekirdeğindeki dipikolinik asit (DPA) varlığında oluşur. DPA'nın UV absorpsiyonu oldukça fazladır ve bir çeşit fotosensitizer olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla, DPA'daki artış ile SF oluşumu da artmaktadır (Wang 2008).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmada materyal olarak iyi kalitede şişe suyu kullanılmıştır. Çizelge 3.1’de bu suya ait özellikler gösterilmektedir. Fulvik asit ve sporlar sonradan suya ilave edilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan suyun özellikleri

PARAMETRE	DEĞER
pH	6.95
Bulanıklık	-
Koku	-
İletkenlik	120 (20 °C’de µs/cm)
Alüminyum	7 µg/L
Amonyum	-
Klorür	0.89 mg/L
T.Demir	78 µg/L
Mangan	-
Oksitlenebilirlik	1.2 mg/L O ₂
Sülfat	9.85 mg/L
Sodyum	2.14 mg/L

Humik maddeler yüzeysel sulardaki çözünmüş organik karbonun (ÇOK) %90’ını oluşturmaktadır ve bu fraksiyonun % 80’i fulvik asitlerdir. Bu nedenle, çalışmada fulvik asit tercih edilmiştir.

Bacillus subtilis sporları, (i) UV radyasyonuna karşı dirençli olduklarından (ii) uzun süre canlı kalabildiklerinden (iii) kültürün hazırlanması kolay ve ucuz olduğundan (iv) standart mikrobiyolojik tekniklerle enümerasyonu yapılabildiğinden (v) insan sağlığı ve çevre açısından risk taşımadığından UV dezenfeksiyonu çalışmalarında yaygın biçimde kullanılmaktadır (Wang 2008). Bu çalışmada yukarıdaki nedenlerle *Bacillus subtilis* sporları tercih edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Humik madde ekstraksiyonu

Hümik maddeler, Bursa İli'nin en büyük içme suyu kaynağı olan Doğancı Barajı etrafından alınan toprak örneklerinden ekstrakte edilmiştir. Toprak örnekleri laboratuarda havada kurumaya bırakılmıştır. İçerisindeki yaprak ve köklerin ayrılması için 4 ve 2 mm'lik eleklerden geçirilmiş ve porselen havanda öğütülmüştür. 50 gr öğütülmüş toprak, içerisinde 200 ml 0,1 N NaOH bulunan plastik şişeye aktarılarak 1 saat çalkalanmış ve 18 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu süre sonunda 1 saat daha çalkalanmış ve 30 dakika 5000 rpm'de santrifüjlenmiştir (Beckman-Coulter Allegra 25R Benchtop Centrifuge). Santrifüjleme sonunda üstte kalan sıvı alınarak katlı filtreden (Schleicher&Schnell,595½) geçirilmiş ve pH'ı derişik H₂SO₄ kullanılarak 1'e ayarlanmıştır. pH'sı ayarlanan örnek 80 °C'de 30 dakika etüvde tutulduktan sonra hümik asit ve fülvik asitlerin birbirinden ayrılabilmesi için 18 saat oda sıcaklığında bırakılmıştır. Asidik ortamda çözünebilir fülvik asitler üst kısımda, hümik asitler ise dipte toplanmıştır. Üst faz (fülvik asit) ve çökeleğin (hümik asit) birbirinden daha kolay ayrılabilmesi için numune 30 dakika 5000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Fülvik asitler direkt alınarak stok çözelti olarak saklanmıştır (Başkaya 1975). Bu stok çözeltinin çözünmüş organik karbon değeri, Shimadzu TOC-V CPH Toplam Karbon Analizörü ile belirlenmiştir.

3.2.2. Mikroorganizma süspansiyonlarının hazırlanması

Çalışmada kullanılacak *Bacillus Subtilis* saf kültürü ATCC'den temin edilmiştir (#6633). Tüm inaktivasyon deneylerinde aynı stok kültür kullanılmıştır. Logaritmik çoğalma fazı sonuna (late-log faz) ulaşmış *Bacillus Subtilis* vejetatif hücre süspansiyonunu hazırlamak için, saf kültürden bir miktar Tryptic Soy Broth'a (BD Bacto,211825) aşılınmış ve orbital inkübatörde 35 °C'de 24 saat inkübe edilmiştir. Vejetatif hücrelerin spor oluşturmasını hızlandıran MnCl₂'den (Aldrich,416479) 20 mg/L içeren standart fosfat çözeltisi (Standard Methods 9050C) ile, vejetatif hücre süspansiyonundan 10⁻² seyreltmesi hazırlanmış ve bu seyreltmeden R2A agar (BD

Difco,218263) içeren petri kutularına, agar yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturacak şekilde (~3 ml) aktarılmıştır. 35 °C'de 7 gün inkübe edilerek sporlanma sağlanmıştır. Sporları petriden toplamak için, yüzeye bir miktar steril fosfat tamponu (pH 7.2) aktarılmış ve steril cam çubuk ile sıyrılmıştır. Daha sonra bu sıvı santrifüj tüplerine alınmış ve 3000g'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Sporlar, %0.1'lik Tween80 (Merck,822187)-fosfat tamponu karışımı ile 4 kez yıkanmıştır. Hazırlanan kültür 4 °C'de saklanmak koşuluyla, yaklaşık 1.5 yıl özelliğini korumaktadır (Barbeau ve ark. 2005). Yüzey etkileşimleri sonucu agregat oluşturmuş sporların süspansiyon içerisinde dağılmasını sağlamak amacıyla, her deneme öncesi süspansiyon 5 dakika çalkalanmıştır (Stuart SF1 Shaker).

3.2.3. Spor sayısının belirlenmesi

Spor sayısı, Barbeau ve ark. (1997) tarafından geliştirilmiş yöntem ile belirlenmiştir. Örnekler, 75 °C'de 15 dakika su banyosunda bekletilmiş ve vejetatif hücrelerin ölmesi sağlanmıştır. Fosfat tamponu kullanılarak seri seyreltmeler hazırlanmış ve 0.45 µm gözenek çaplı filtreden süzülen örnekler, % 1'lik TTC (Merck,108380) içeren (Barbeau ve ark. 2004), Tryptic Soy Broth (~3.2 ml) ile ıslatılmış absorbent pedlere (Sartorius, 13906APR) yerleştirilmiştir. Petriler, 35 °C'de 24 saat inkübe edilmiş ve açık sarı renkli besiyeri üzerindeki kırmızı renkli koloniler sayılmıştır

3.2.4. UV reaktörü

UV reaktörü iç içe geçmiş iki cam silindirden oluşmaktadır. Dıştaki kılıf soğutma amacıyla yapılmıştır. İç çapı 10 cm ve uzunluğu 40 cm olan silindir şeklindeki 2.5 litrelik fotoreaktör pyreks camdan yapılmıştır. UV lambası, kuvars cam kılıf içerisinde reaktörün ortasına yerleştirilmiştir. Dezenfeksiyon; 254 nm dalga boyunda UV ışığı yayan, 14 watt'lık düşük basınçlı civa lambası (Lighttech) ile gerçekleştirilmiştir. Lambanın UV yoğunluğu 40 µW/cm²'dir. Reaktörde manyetik balık ile karıştırma sağlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan UV fotoreaktörüne ait fotoğraf Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. UV fotoreaktörü

3.2.5. UV ve UV/H₂O₂ dezenfeksiyon prosesleri

UV ve UV/H₂O₂ proseslerinde örneklere eklenen fulvik asit konsantrasyonları 6 ve 10 mg ÇOK/L'dir. H₂O₂ konsantrasyonları, 2, 5 ve 10 mg/L olarak seçilmiştir. Deneyleer iki tekrarlı yapılmıştır. Deneysel dizayn prosedürü aşağıdaki gibidir:

Deney No.	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mg/L)	Fulvik Asit Konsantrasyonu (mg ÇOK/L)
1	0	0
2	0	6
3	0	10
4	2	0
5	2	6
6	2	10
7	5	0
8	5	6
9	5	10
10	10	0
11	10	6
12	10	10

Her uygulama öncesinde UV lambası sabit ışık çıkışının elde edilebilmesi ve cam silindirin sterilizasyonunun sağlanabilmesi için en az 10 dakika boş olarak çalıştırılmıştır. 2 L su örneğine, belirlenen konsantrasyonda fulvik asit ilave edilmiş ve pH 8'e ayarlanmıştır. Ardından sayısı 10^6 CFU/ml olacak şekilde spor süspansiyonundan suya ilave edilmiştir. UV dezenfeksiyonunda fotoreaktöre aktarılan suya 3,68; 7,28; 10,92; 14,52; 18,12 ve 21,76 mWs/cm² dozlarında UV radyasyonu uygulanmıştır. UV/H₂O₂ dezenfeksiyonunda, fotoreaktöre aktarılan suya hidrojen peroksit (% 1'lik) ilave edilmiş ve homojenliğin sağlanması için 30 sn karıştırılmıştır. Suya 3,68; 7,28; 10,92; 14,52; 18,12 ve 21,76 mWs/cm² dozlarında UV radyasyonu uygulanmıştır. Kalıntı hidrojen peroksiti gidermek için örnekler katalaz ilave edilmiştir (Fluka, 60634). Alınan örneklerde, *Bacillus Subtilis* sporları, pH, sıcaklık ve UV₂₅₄-absorbans değerleri belirlenmiştir.

3.2.6. Fiziksel ve kimyasal analizler

Örneklerin UV₂₅₄-absorbansı Jenway marka 6105 UV/Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. pH ve sıcaklık ise Sartorius Docu-pH+meter ile belirlenmiştir.

3.2.7. İnaktivasyon katsayısının (k) belirlenmesi

İnaktivasyon katsayıları UV dezenfeksiyonuna göre modifiye edilmiş Chick-Watson Modeli kullanılarak aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kI^nT$$

Burada; N ve N_0 : t anındaki ve başlangıçtaki bakteri sayısını, I : UV radyasyonu yoğunluğunu (mW/cm²), k : spesifik inaktivasyon katsayısını (sn⁻¹), T : temas süresini (sn) ve n suyun kalitesine bağlı katsayıyı (genellikle 1'e yakın) ifade etmektedir (Hassen ve ark. 2000).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, fulvik asit içeren sularda UV ve UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu proseslerinin *Bacillus Subtilis* sporları giderimine etkisi araştırılmıştır.

Bacillus Subtilis sporları ve 6 ve 10 mg ÇOK/L konsantrasyonlarında fulvik asit içeren ve fulvik asit içermeyen sulara, 6 farklı UV dozu uygulanarak elde edilen *B.Subtilis* spor sayıları ve UV absorbansı, pH ve sıcaklık değerleri Ek-1’de verilmiştir.

Bacillus Subtilis sporları ve 6 ve 10 mg ÇOK/L konsantrasyonlarında fulvik asit içeren ve fulvik asit içermeyen sulara, 6 farklı UV dozu ve 5 mg/L konsantrasyonunda H₂O₂ uygulanarak elde edilen *B.Subtilis* spor sayıları ve UV absorbansı, pH ve sıcaklık değerleri Ek-2’de verilmiştir.

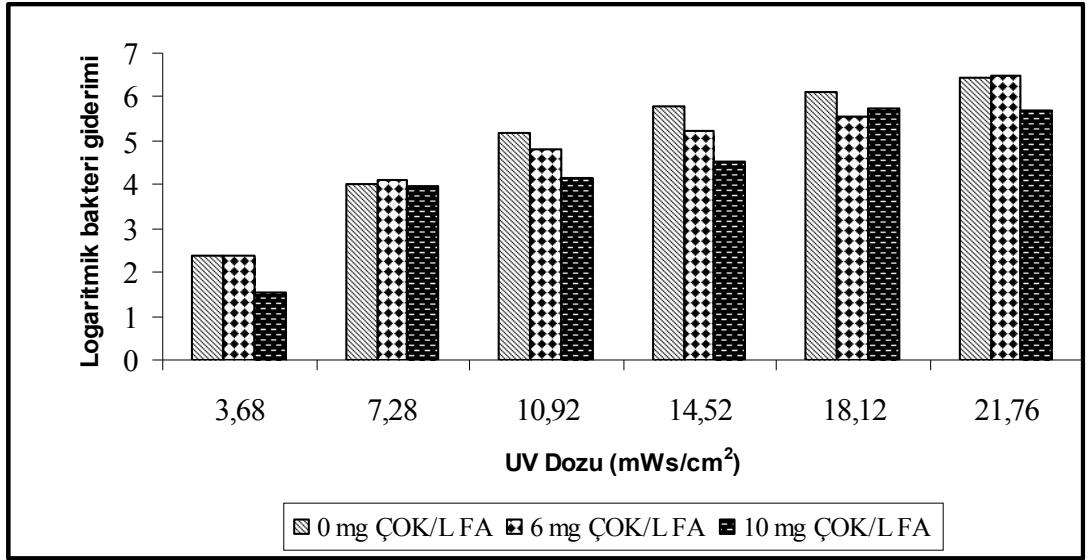
Yüzeysel sulardaki birçok çözünmüş veya askıda katı maddeler, mikroorganizmaları koruyarak veya UV ışınlarını absorbe ederek dezenfeksiyonu olumsuz etkiler. Yüzeysel sulardaki en önemli UV absorplayicileri humik ve fulvik asitlerdir. UV ışınının bu maddelerce absorbe edilmesiyle mikroorganizmalara ulaşan ışık azalır ve buna bağlı olarak dezenfeksiyon verimi düşer.

Mikroorganizmaları inaktive etmek için gerekli olan UV miktarı suyun UV transmisyonuna bağlıdır. UV transmisyonu mikroorganizmalara ulaşan UV ışınının yüzde olarak ifadesidir. UV transmisyonu düşük olan suda, mikroorganizmalara ulaşan UV ışını miktarı da az olmaktadır. UV transmisyonu, 254 nm’deki UV absorbansı değerinden hesaplanabilir. Bu çalışmada, suya fulvik asit ilave edilmesiyle elde edilen UV transmisyonu değerleri, 6 mg ÇOK/L için % 73-75 ve 10 mg ÇOK/L için % 60-62 aralığında değişmektedir. Bu sonuçlardan açıkça görülmektedir ki, sudaki humik madde konsantrasyonu arttıkça, ışık geçirgenliği azalmaktadır.

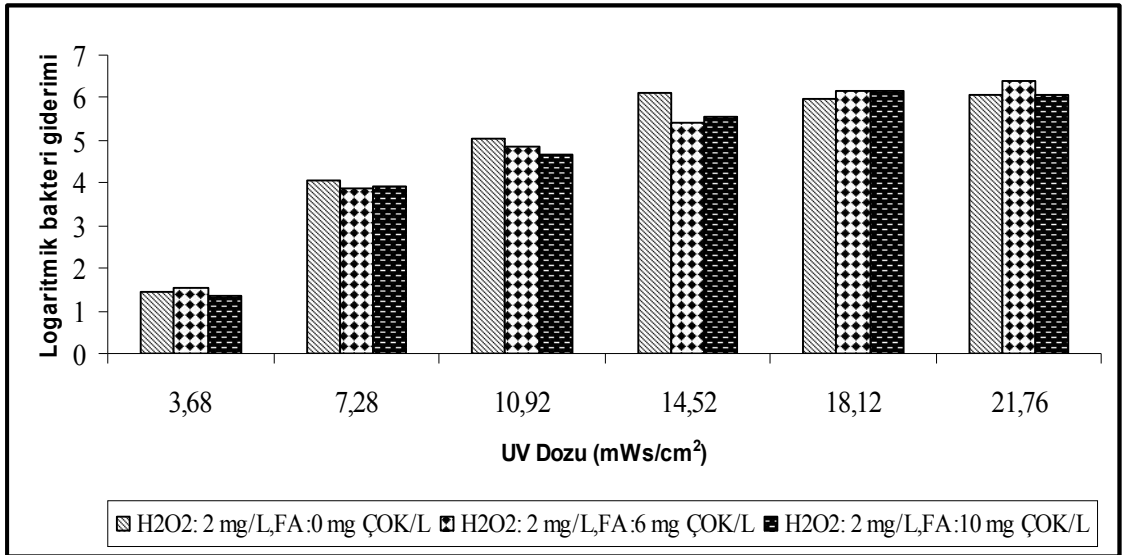
6 ve 10 mg ÇOK/L fulvik asit içeren su örneklerine, 6 farklı dozda UV radyasyonu uygulanmasıyla elde edilen logaritmik spor inaktivasyonu değerleri Şekil 4.1’de; 6 ve

10 mg ÇOK/L fulvik asit içeren su örneklerine, 6 farklı dozda UV radyasyonu ve 2, 5, 10 mg/L H₂O₂ uygulanmasıyla elde edilen logaritmik spor inaktivasyonu değerleri Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.

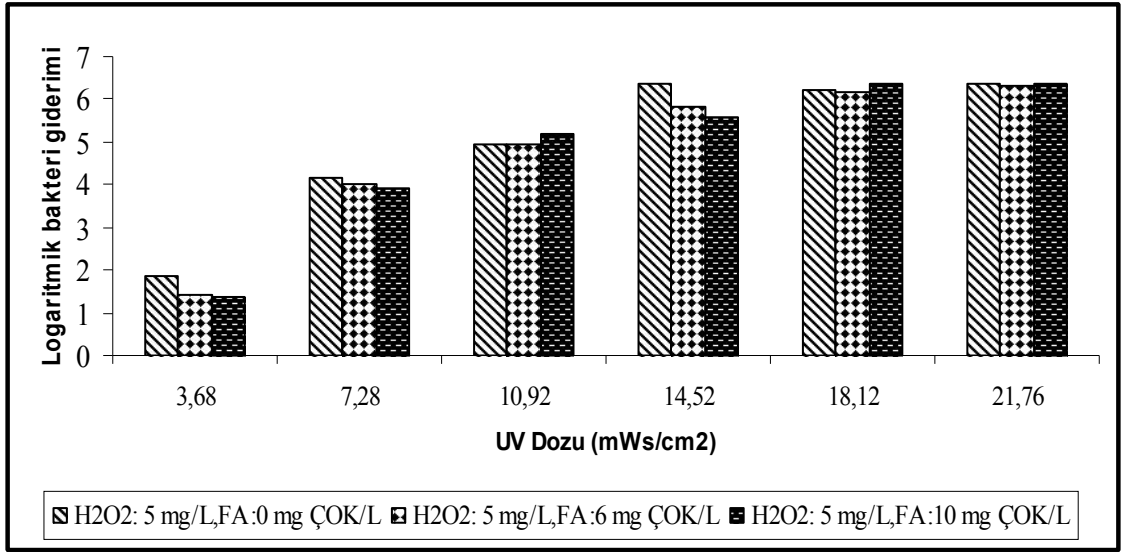
Bu şekillerden açıkça görülebileceği gibi, fulvik asit içeren ve içermeyen suların UV ve UV/H₂O₂ ile dezenfeksiyonunda UV radyasyonundaki artışla birlikte spor giderimi de artmaktadır.



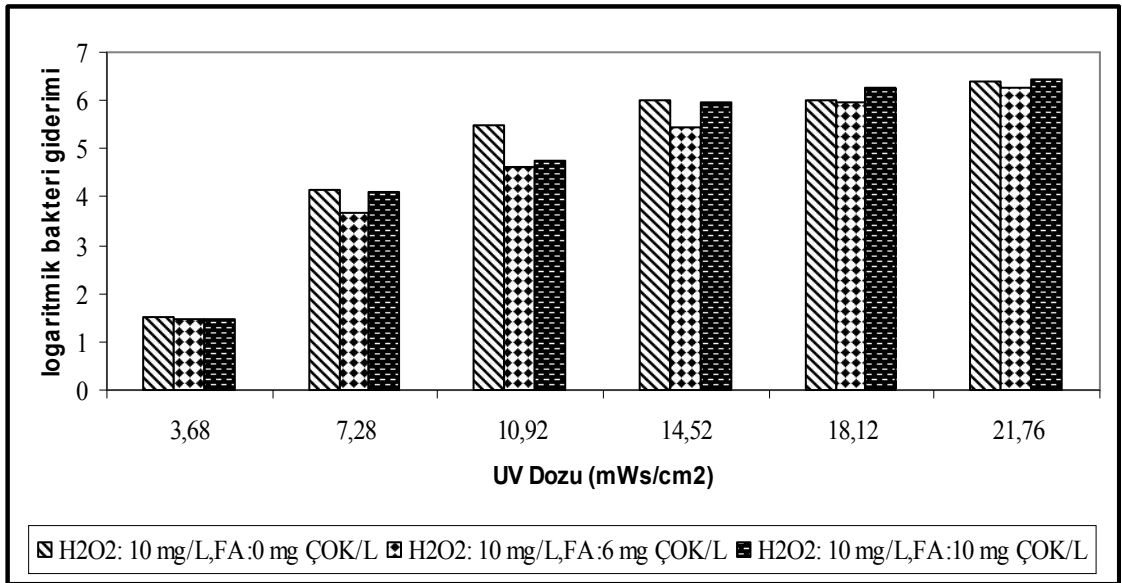
Şekil 4.1. Fulvik asit içeren sularda UV dezenfeksiyonu ile elde edilen bakteri giderimleri



Şekil 4.2. Fulvik asit içeren sularda UV/2 mg/L H₂O₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen bakteri giderimleri



Şekil 4.3. Fulvik asit içeren sularda UV/5 mg/L H₂O₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen bakteri giderimleri



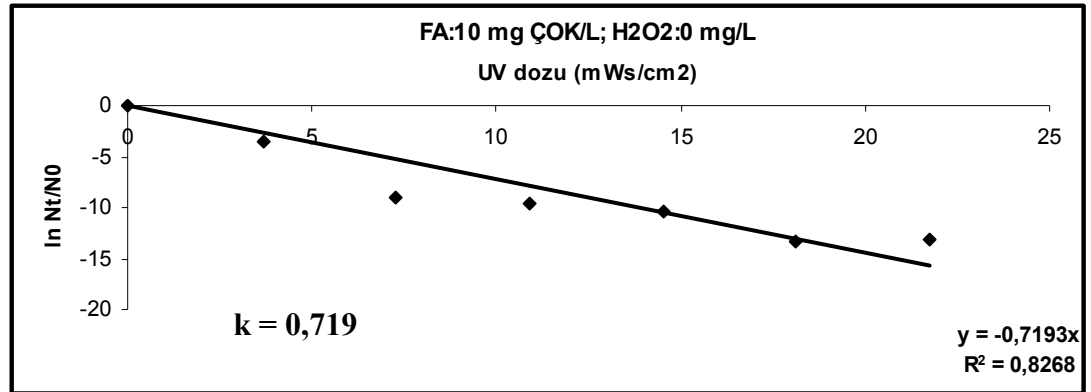
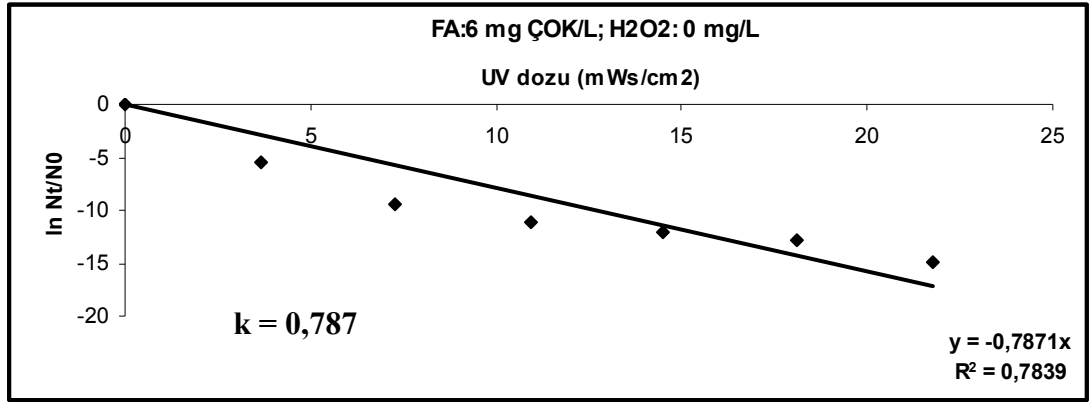
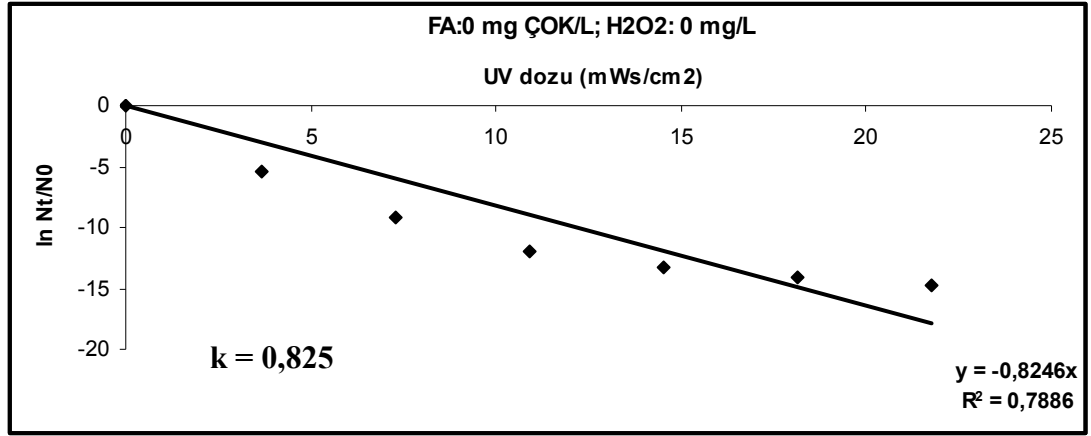
Şekil 4.4. Fulvik asit içeren sularda UV/10 mg/L H₂O₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen bakteri giderimleri

İnaktivasyon katsayısı (k), iki tekrarlı gerçekleştirilen deneylerin sonuçları kullanılarak, modifiye edilmiş Chick-Watson (Hassen ve ark. 2000) Model'ine göre hesaplanmıştır (Şekil 4.5 – 4.6 – 4.7 ve 4.8). Fülvik asitler için hesaplanan k değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. UV dezenfeksiyonu sonuçlarına göre inaktivasyon katsayısı (k), hümkik karakterde olmayan suda en büyük değerdedir. Fakat hümkik maddelerin konsantrasyonunun artmasıyla birlikte k değeri de azalmaya başlamıştır. Ancak, aynı durum UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu uygulamalarında geçerli değildir. Fulvik asitin hidrojen peroksit konsantrasyonu ne olursa olsun etkisini gösteremediği gözlenmiştir. UV/H₂O₂ kullanılması ile oluşan hidroksil radikalleri fulvik asiti ayrıştırmakta ve UV ışınını absorplayıcı etkisini azaltmaktadır.

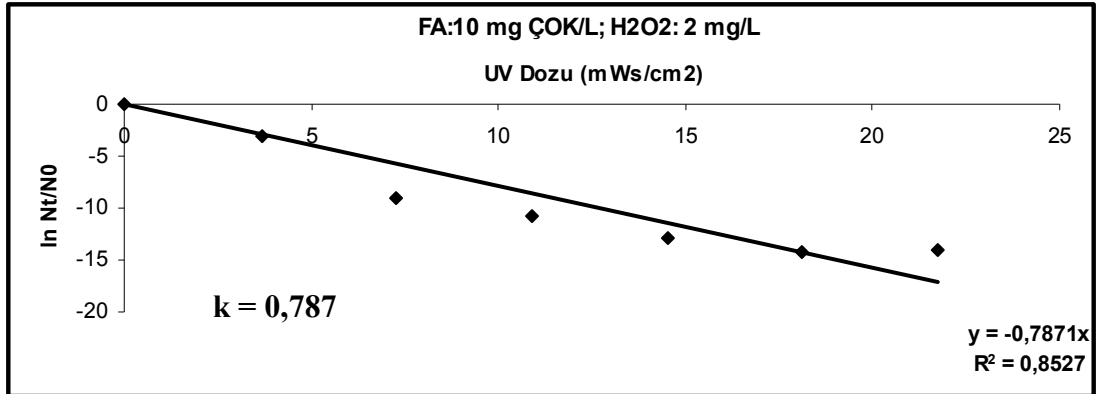
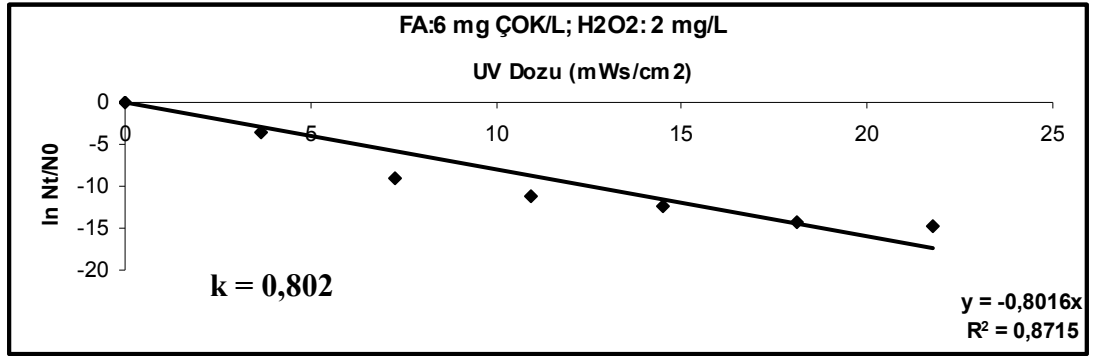
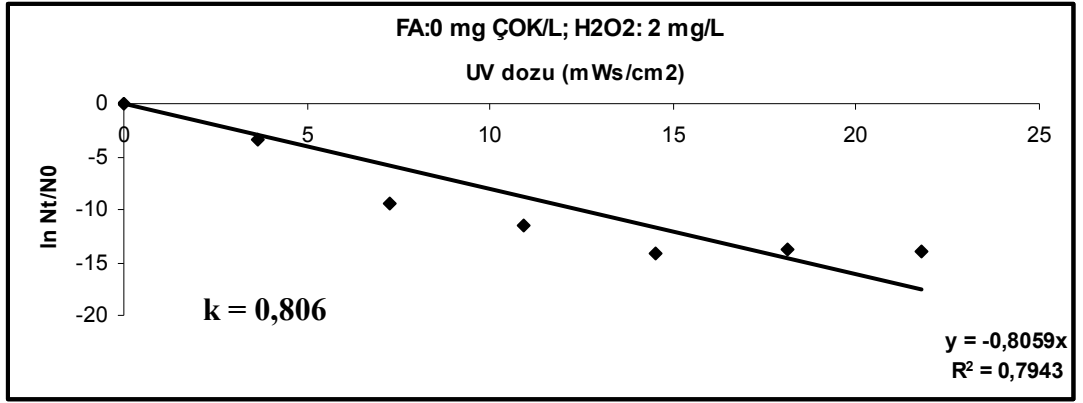
Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilen grafiklerde görüldüğü gibi, 3,68 mWs/cm²'lik UV dozundan 7,68 mWs/cm² UV dozuna geçişte daha hızlı inaktivasyon gerçekleşmekte ve grafiklerde bir sarkma gözlenmektedir. Mamane-Gravetz ve Linden (2004) bu durumu iki faktöre bağlamışlardır:

- Kullanılan sporların laboratuvar kültürü veya doğal kültür olmasına
- Kültürün hazırlanma şartlarına

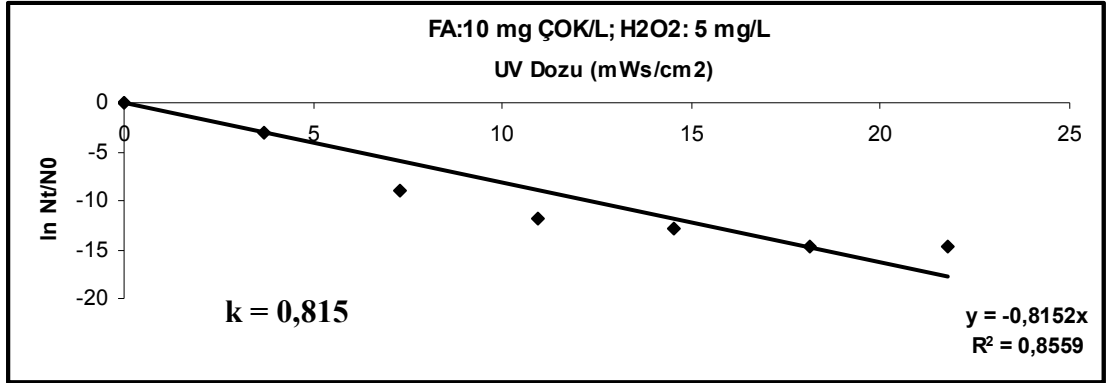
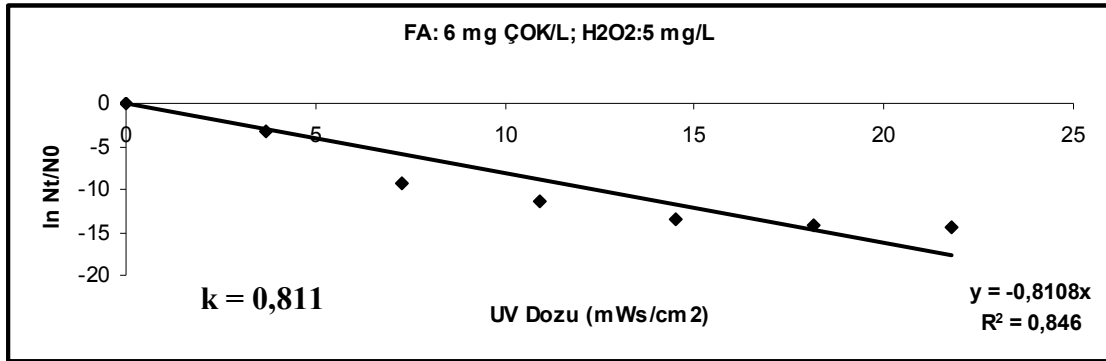
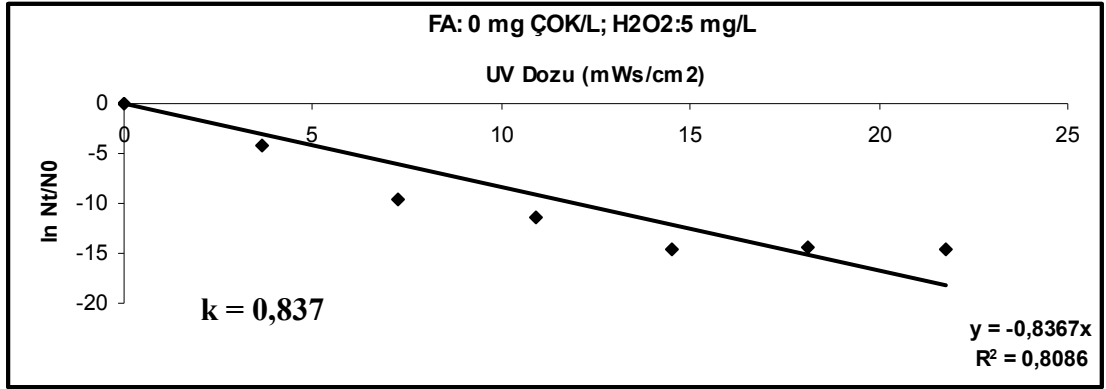
Yaptıkları çalışmada, 60 mJ/cm² UV dozunun doğal sporlarda 1-log giderim sağladığını, laboratuvar kültüründe ise aynı dozun 3,5-log giderim gerçekleştirdiğini ve doğal kültürün UV'ye daha dirençli olduğunu bildirmişlerdir.



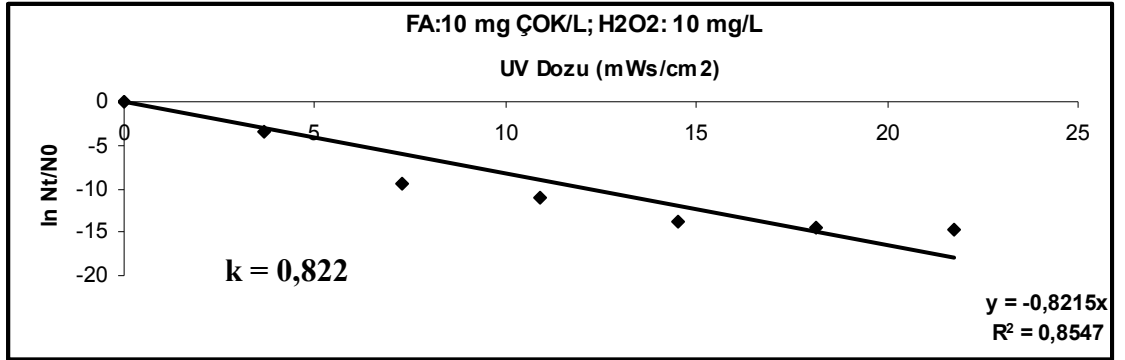
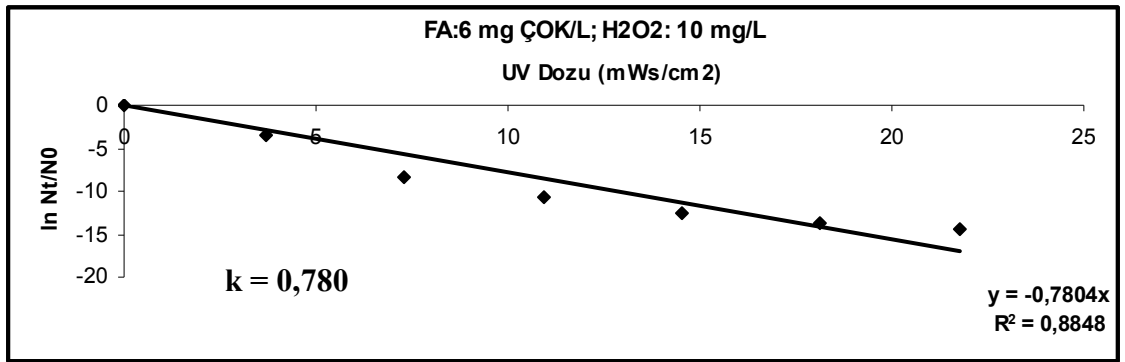
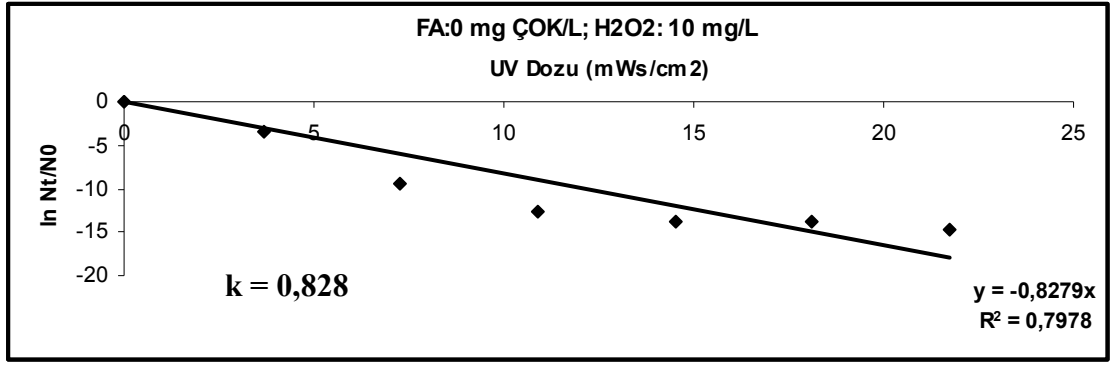
Şekil 4.5. Fulvik asit içeren sularda UV dezenfeksiyonu sonrasında Chick-Watson Modeline göre hesaplanan inaktivasyon katsayıları



Şekil 4.6. Fulvik asit içeren sularda UV/2 mg/L H₂O₂ dezenfeksiyonu sonrasında Chick-Watson Modeline göre hesaplanan inaktivasyon katsayıları



Şekil 4.7. Fulvik asit içeren sularda UV/5 mg/L H₂O₂ dezenfeksiyonu sonrasında Chick-Watson Modeline göre hesaplanan inaktivasyon katsayıları



Şekil 4.8. Fulvik asit içeren sularda UV/10 mg/L H₂O₂ dezenfeksiyonu sonrasında Chick-Watson Modeline göre hesaplanan inaktivasyon katsayıları

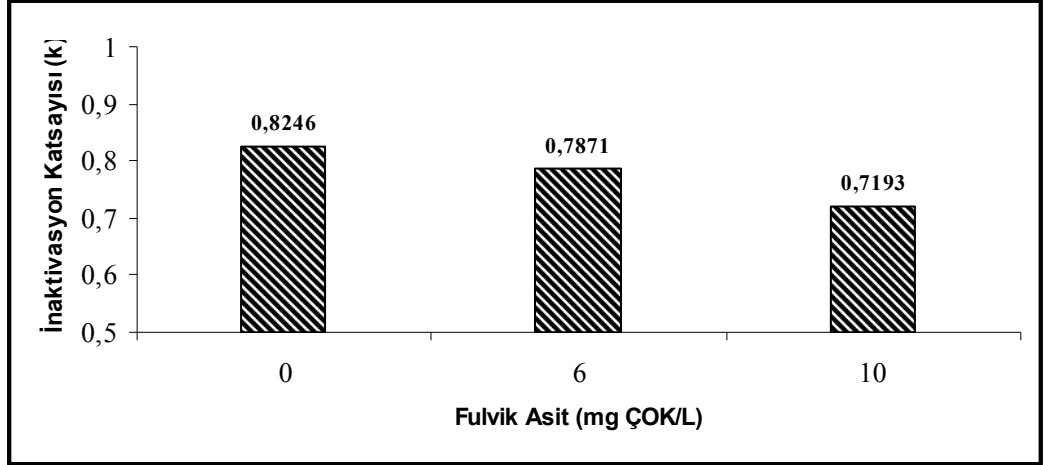
Çizelge 4.1. UV dezenfeksiyonu ve UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu için hesaplanan k değerleri

UV Dezenfeksiyonu Şartları	İnaktivasyon katsayısı (k)
H ₂ O ₂ : 0 mg/L ; Fulvik Asit : 0 mg ÇOK/L	0,825
H ₂ O ₂ : 0 mg/L ; Fulvik Asit : 6 mg ÇOK/L	0,787
H ₂ O ₂ : 0 mg/L ; Fulvik Asit : 10 mg ÇOK/L	0,719
UV/H ₂ O ₂ Dezenfeksiyonu Şartları	İnaktivasyon katsayısı (k)
H ₂ O ₂ : 2 mg/L; Fulvik Asit: 0 mg ÇOK/L	0,806
H ₂ O ₂ : 2 mg/L; Fulvik Asit: 6 mg ÇOK/L	0,802
H ₂ O ₂ : 2 mg/L; Fulvik Asit: 10 mg ÇOK/L	0,787
H ₂ O ₂ : 5 mg/L; Fulvik Asit: 0 mg ÇOK/L	0,837
H ₂ O ₂ : 5 mg/L; Fulvik Asit: 6 mg ÇOK/L	0,811
H ₂ O ₂ : 5 mg/L; Fulvik Asit: 10 mg ÇOK/L	0,815
H ₂ O ₂ : 10 mg/L; Fulvik Asit: 0 mg ÇOK/L	0,828
H ₂ O ₂ : 10 mg/L; Fulvik Asit: 6 mg ÇOK/L	0,780
H ₂ O ₂ : 10 mg/L; Fulvik Asit: 10 mg ÇOK/L	0,822

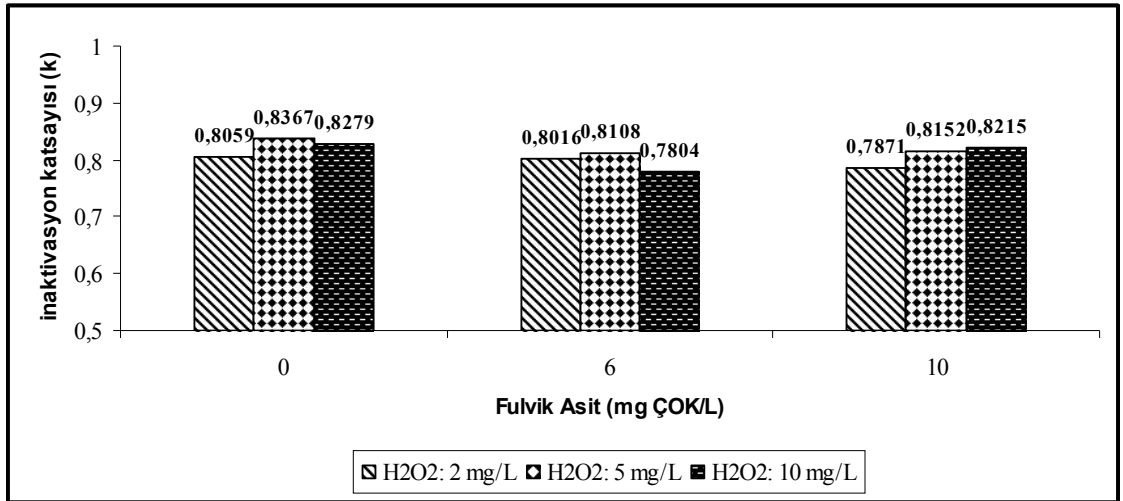
Şekil 4.9 ve 4.10'da UV ve UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen k inaktivasyon katsayılarının birbiri ile karşılaştırılması görülmektedir. UV dezenfeksiyonunun *Bacillus Subtilis* sporlarını gidermede etkili oldukları görülmüştür. k inaktivasyon katsayıları karşılaştırıldığında, fulvik asit konsantrasyonu arttıkça, k değerlerinde düşüş belirlenmiştir. Bu durum, hümik maddelerin, UV ışığını absorbe etmeleri nedeniyle, UV dezenfeksiyonu verimini belirli ölçüde azalttığını ortaya koymaktadır.

Fulvik asit içermeyen sularda, UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen k katsayılarının, UV dezenfeksiyonu ile elde edilenlerden farklı olmadığı söylenebilir. Bu durum, hidroksil radikallerinin spor kılıfını geçememesinden kaynaklanmaktadır. Hidroksil radikallerinin etkisini gösterememesinden dolayı, sadece UV ışığı ile

dezenfeksiyon gerekleŒmiŒ ve k katsayılarında fark ortaya ıkmamıŒtır. Ayrıca, fulvik asit içeren su örneklerinde, fulvik asitin etkisini ortaya çıkaramadığı gzlenmiŒtir.



Œekil 4.9. Farklı konsantrasyonlarda fulvik asit içeren suların UV dezenfeksiyonu sonrasında bulunan inaktivasyon katsayılarının karŒılaŒtırılması



Œekil 4.10. Farklı konsantrasyonlarda fulvik asit içeren suların UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu sonrasında bulunan inaktivasyon katsayılarının karŒılaŒtırılması

Du ve Gebicki'ye göre (2004), hidroksil radikaline maruz kalan hücreler reaktif protein peroksit gruplarına sahip olurlar. Bu gruplar, hidroksil radikali ile temas esnasında anında oluşurlar ve hücrel savunma mekanizmaları protein oksidasyonunu önlemede yetersiz kalır. DNA ve lipidlerden önce, bu protein grupları radikallerin hedefidir. Yani hücrede reaktif oksijen türleri tarafından gerçekleştirilen DNA ve lipid oksidasyonu ikincil bir olay haline gelip, protein oksidasyonundan sonra gerçekleşir.

Riesenmann ve Nicholson'a (2000) göre, sporlar kılıf olarak adlandırılan protein tabakasına sahiptirler ve pek çok fiziksel ve kimyasal ajana olan dirençlerini bu tabakaya borçludurlar. Spor kılıfı, ya hidrojen peroksit için bir bariyer görevi görür ve hedef bölgelere ulaşmasını engeller ya da hidrojen peroksit, kılıf yapısındaki proteinler ile reaksiyona girer ve etkili konsantrasyonu, hedef bölgelere ulaşmadan azalır. UV-C ışını uygulanan sporların gösterdiği dirençte kılıfın bir fonksiyonu yoktur. Bu çalışmada, hidroksil radikallerinin bahsedilen nedenlerle etkisini göstermediği, UV/H₂O₂ prosesinde sadece UV'nin etkisinin görüldüğü ve bu nedenle inaktivasyon katsayılarının büyük bir değişiklik göstermediği söylenebilir.

Mamane ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada, H₂O₂, UV > 295 nm ve UV/H₂O₂ proseslerinin *E.Coli*, *B.Subtilis* sporları ve MS2,T4,T7 fajları üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu üç prosesin ve hidroksil radikallerinin spor inaktivasyonu üzerinde hiçbir etkisinin olmadığını görmüşlerdir.

Jung ve ark. (2008) göre, hidroksil radikallerinin etkisi ozon/UV gibi birleşik sistemlerin kullanılması halinde gözlenebilir. UV/ozon prosesinde, sporlar önce UV ile inaktive olacaklar, ardından ozon, hücre bileşenleri ile reaksiyona girecektir. Ozon/UV prosesinde ise, ozon, kılıf, hücre duvarı gibi hücre bileşenleri ile reaksiyona girecek ve ardından uygulanan UV ışını DNA'da daha fazla hasara neden olacaktır.

5. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışma ile UV dezenfeksiyonunun *Bacillus Subtilis* sporları inaktivasyonunda etkili olduğu ortaya konmuştur. Uygulanan H₂O₂ dozlarında, UV/H₂O₂ prosesinin de *Bacillus Subtilis* sporlarının inaktivasyonunda etkili olduğu görülmüştür. UV ile H₂O₂ kullanılması sonucu fulvik asitin inaktivasyon katsayısını azaltıcı etkisi net bir şekilde gözlenmemiştir. Bu proseste oluşan hidroksil radikallerinin direkt olarak organizmaya etki etmediği fakat fulvik asit nedeniyle oluşan UV ışığı absorblama etkisinin azaltılarak indirekt etkinin meydana geldiği kanaatine varılmıştır.

Fulvik asitin ışık absorblayıcı etkisi UV dezenfeksiyonunda gözlenmiştir ve buna bağlı olarak k inaktivasyon katsayıları fulvik asit konsantrasyonu arttıkça azalma göstermiştir.

KAYNAKLAR

AKBAL, F., N. BALKAYA. 2002. Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, YTÜD, Sayı:4.

ALKAN, U. 2005. Çevre Mikrobiyolojisi Ders Notları (yayınlanmamış), Uludağ Üniversitesi, Bursa, 104 s.

ALKAN, U., A. TEKSOY, A. ATEŞLİ, H.S. BAŞKAYA. 2007. Influence of Humic Substances on the Disinfection of Surface Waters. Water and Environmental Journal, 21:61-68.

ANONİM 2000. Properties of Humic Substances.
<http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm>

ANONİM 1998. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 th Edition, American Public Health Association, (APHA) Washington D.C.

ARDIÇ, N. 2007. İçme Sularında Parazit ve Diğer Patojenlere Karşı Dezenfeksiyon Uygulamaları ve Ara Konaklarla Mücadelede Kullanılan Kimyasallar. 5. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi Bildirisi. Antalya, 4-8 Nisan 2007, sayfa 353-365.

ATEŞLİ, A. 2006. Humik Maddelerin İçme Suyu Dezenfeksiyonu Prosesine Etkileri. Yüksek lisans tezi (yayınlanmamış), Bursa, 103 s.

BACKLUND, P. 1992. Degradation of Aquatic Humic Material by Ultraviolet Light. Chemosphere, 25(12):1869-1878.

BARBEAU, B., L. BOULOS, R. DESJARDINS, J. COALLIER, M. PREVOST, D. DUCHESNE. 1997. A Modified Method For the Enumeration of Aerobic Spore-Forming Bacteria. Canadian Journal of Microbiology, 43:976-980.

BARBEAU, B., D. HUFFMAN, C. MYSORE, R. DESJARDINS, M. PREVOST. 2004. Examination of Discrete and Confounding Effects of Water Quality Parameters During the Inactivation of MS2 and *Bacillus Subtilis* Spores With Free Chlorine. Journal of Environmental Engineering and Science, 3:255-268.

BARBEAU, B., R. DESJARDINS, C. MYSORE, M. PREVOST. 2005. Impacts of Water Quality on Chlorine and Chlorine Dioxide Efficacy in Natural Waters. Water Research, 39:2024-2033.

BAŞKAYA, H.S. 1975. Untersuchungen Über die Organischen Stoffe in Türkischen Teeböden sowie Deutschen Basalt- und Lockerbraunerden. Göttinger Bodenkundliche Berichte 37, 1-182.

BAYLISS, C.,E., W.M. WAITES. 1979. The Combined Effect of Hidrogen Peroxide and Ultraviolet Irradiation on Bacterial Spores. Journal of Applied Bacteriology, 47:263-269.

BAYLISS, C.,E., W.M. WAITES. 1980. The Effect of Hidrogen Peroxide and Ultraviolet Irradiation on Nonsporing Bacteria. Journal of Applied Bacteriology, 48:417-422.

BITTON, G. 2005. Wastewater Microbiology. John Wiley & Sons, Inc., Canada, 765 s.

BOLTON, J. R. 2001. Ultraviolet Applications Handbook. Bolton Photosciences Inc. 628 Cheriton Cres. NW, Edmonton, AB, Canada, T6R 2M5.

DU, J., J.M. GEBICKI. 2004. Proteins Are Major Initial Cell Targets of Hydroxyl Radicals. The International Journal of Biochemistry & Cell Biology ,36:2334-2343.

ECE, M. 2005. Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Oksidasyon Sürecinde Giderimi. Yüksek lisans tezi (yayınlanmamış), Isparta, 86 s.

GÖNDER, Z.B., H. BARLAS. 2005. Fenton Prosesi ile Renkli Atıksulardan Renk ve KOİ giderimi. II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul.

HASSEN, A., M. MAHROUK, H. OUZARI, M. CHERIF, A. BOUDABOUS, J.J. DAMELINCOURT. 2000. UV Disinfection of Treated Wastewater in a Large-Scale Pilot Plant and Inactivation of Selected Bacteria in a Laboratory UV Device, Bioresource Technology, 74:141-151.

<http://www.mikrobiyoloji.org/>, *Bacillus* sporları

JUNG, Y.J., B.S. OH, J-W KANG. 2008. Synergistic Effect of Sequential or Combined Use of Ozone and UV Radiation For the Disinfection of *Bacillus subtilis* Spores. Water Research, 42:1613 – 1621.

KOIVUNEN, J., TANSKI, H-T. 2005. Inactivation of Enteric Microorganisms with Chemical Disinfectants, UV Irradiation and Combined Chemical/UV Treatments. Water Research, 39:1519-1526.

MAMANE-GRAVETZ, H., K.G. LINDEN. 2004. UV Disinfection of Indigenous Aerobic Spores: Implication for UV Reactor Validation in Unfiltered Waters. *Water Research*, 38:2898-2906.

MAMANE, H., H. SHEMER, K.G. LINDEN. 2007. Inactivation of *E.coli*, *B. Subtilis* Spores, and MS2, T4, and T7 Phage Using UV/H₂O₂ Advanced Oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 146:479-486.

METCALF & EDDY. 2004. *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse*. 4th edition, p.1220-1223.

MONTGOMERY WATSON, INC. 1994. *A Comparative Study of UV and Chlorine for Wastewater Reclamation*. Pasadena, California.

OPPENLÄNDER, T. 2003. *Photochemical Purification of Water and Air/Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH, 368 s.

PARSONS, S. 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, UK, p.86-136.

POPHAM, D., S. SENGUPTA, P. SETLOW. 1995. Heat, Hydrogen Peroxide, and UV Resistance of *Bacillus subtilis* Spores with Increased Core Water Content and with or without Major DNA-Binding Proteins. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(10):3633-3638.

RIESENMAN, P.J., W.L. NICHOLSON. 2000. Role of the Spore Coat Layers in *Bacillus subtilis* Spores Resistance to Hydrogen Peroxide, Artificial UV-C, UV-B, and Solar UV Radiation. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(2):620-626.

RINCON, A.G., C. PULGARIN., A. NEYENKA, P. PERINGER. 2001. Interaction between *E.coli* inactivation and DBP-precursors — dihydroxybenzene isomers — in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139:233–241.

RINCON, A.G., C. PULGARIN. 2006. Comparative Evaluation of Fe⁺³ and TiO₂ Photoassisted Processes in Solar Photocatalytic Disinfection of Water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63:222–231.

RINCON, A.G., C. PULGARIN. 2007. Fe³⁺ and TiO₂ Solar-Light-Assisted Inactivation of *E.Coli* at Field Scale: Implications in Solar Disinfection at Low Temperature of Large Quantities of Water, *Catalysis Today*, 122(1-2):128–136.

- SETLOW, P. 2001. Resistance of Spores of *Bacillus* Species to Ultraviolet Light. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 38:97-104.
- SETLOW, P. 2005. The bacterial spore: nature's survival package, *Oxoid Culture*, 26(2).
- SINGER, C.P. 1999. Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water. AWWA. 424 s.
- ŞENGÜL, F., E.Y. KÜÇÜKGÜL. 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, 4.Baskı, DEÜ Basım Ünitesi, İzmir,177 s.
- ŞENGÜL, F., E. ÇOKAY. 2006. Toksik Kirlenmelerin İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımı. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi. 8(2):1-9.
- TEKSOY, A. 2006. İçme Sularından Organik Madde Giderimi ve Trihalometan Oluşumunun Önlenmesi için Arıtma Proseslerinin Optimizasyonu. Doktora Tezi (yayınlanmamış), Bursa, 133 s.
- USEPA 2001. Controlling Disinfection By-Products and Microbial Contaminants in Drinking Water. Office of Research and Development, Washington DC 20460
- USEPA. 2006. Ultraviolet Disinfection Guidance Manual for the Final Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule, Office of Water, 815-R-06-007.
- WANG, G.S., S.T. HSIEH, C.S. HONG. 2000. Destruction of Humic Acid in Water by UV Light-Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide. *Water Research*, 34(15): 3882-3887.
- WANG, D. 2008. Comparison of Disinfection Effects of UV light at 172, 222, 254 nm on *Bacillus Subtilis* Spores. MSc Thesis (unpublished). University of Alberta. P.1-183.
- UVBIAMA, R.D. 2006. The Effect of Upstream treatment Processes on UV Inactivation on microorganisms in Filtered Drinking Water. MSc Thesis (unpublished). University of Alberta. P.1-155.

EKLER

EK 1: UV dezenfeksiyonu ile elde edilen deney sonuçları

EK 2: UV/5 mg/L H₂O₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen deney sonuçları

EK 1: FA: 0 mg DOC/L, H₂O₂: 0 mg/L

Temas süresi (sn)	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 1.deneme	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 2.deneme	ln N _t /N ₀	log N _t /N ₀
0	2,5x10 ⁶	2,9 x10 ⁶	0	0
92	8 x10 ³	1,59 x10 ⁴	-5,47538	2,377925
182	2,3 x10 ²	3,05 x10 ²	-9,22682	4,007155
273	3,6 x10 ¹	9	-11,9156	5,174896
363	3	7	-13,2838	5,769059
453	2	2	-14,1129	6,129139
544	1	1	-14,806	6,430169

Temas süresi (sn)	pH (sıcaklık)	UV abs (cm ⁻¹)
0	6,84 (27.8 °C)	0,007
544	7,30 (25.6 °C)	0,005

EK 1: FA: 6 mg DOC/L, H₂O₂: 0 mg/L

Temas süresi (sn)	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 1.deneme	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 2.deneme	ln N _t /N ₀	log N _t /N ₀
0	3,25 x10 ⁶	3,1 x10 ⁶	0	0
92	1 x10 ⁴	1,8 x10 ⁴	-5,46631	2,373986
182	2 x10 ²	3,05 x10 ²	-9,46122	4,108958
273	4 x10 ¹	5,9 x10 ¹	-11,0873	4,815167
363	1,8 x10 ¹	1,9 x10 ¹	-12,0531	5,234609
453	4	1,8 x10 ¹	-12,8322	5,572956
544	1	1	-14,9705	6,501623

Temas süresi (sn)	pH (sıcaklık)	UV abs (cm ⁻¹)
0	6,97 (27.5 °C)	0,134
544	7,36 (26.9 °C)	0,118

EK 1: FA: 10 mg DOC/L, H₂O₂: 0 mg/L

Temas süresi (sn)	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 1.deneme	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 2.deneme	ln N _t /N ₀	log N _t /N ₀
0	1,85 x10 ⁶	2,15 x10 ⁶	0	0
92	2 x10 ⁵	1,51 x10 ⁴	-3,59158	1,559802
182	2 x10 ²	2,4 x10 ²	-9,11636	3,959184
273	1,05 x10 ²	1,77 x10 ²	-9,59078	4,165224
363	3,1 x10 ¹	1,15 x10 ²	-10,4164	4,523775
453	3	4	-13,2634	5,760214
544	1,5 x10 ¹	1	-13,1518	5,711759

Temas süresi (sn)	pH (sıcaklık)	UV abs (cm ⁻¹)
0	7,04 (27.6 °C)	0,220
544	7,39 (27 °C)	0,193

EK 2: FA: 0 mg DOC/L, H₂O₂: 5 mg/L

Temas süresi (sn)	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 1.deneme	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 2.deneme	ln N_t/N₀	log N_t/N₀
0	2,4 x10 ⁶	2,4 x10 ⁶	0	0
92	1,4 x10 ⁴	8,52 x10 ⁴	-4,24119	1,841927
182	1,2 x10 ²	2,53 x10 ²	-9,53054	4,13906
273	2 x10 ¹	3,4 x10 ¹	-11,4299	4,963957
363	1	1	-14,691	6,380211
453	2	1	-14,3444	6,229696
544	1	1	-14,691	6,380211

Temas süresi (sn)	pH (sıcaklık)	UV abs (cm⁻¹)
0	7,04 (27.8 °C)	0,007
544	6,99 (25 °C)	0,006

EK 2: FA: 6 mg DOC/L, H₂O₂: 5 mg/L

Temas süresi (sn)	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 1.deneme	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 2.deneme	ln N _t /N ₀	log N _t /N ₀
0	2,1 x10 ⁶	2 x10 ⁶	0	0
92	9,2 x10 ⁴	5,95 x10 ⁴	-3,32142	1,442472
182	1,05 x10 ²	4,15 x10 ²	-9,19193	3,992006
273	1 x10 ¹	5,5 x10 ¹	-11,3781	4,941443
363	3	3	-13,4344	5,834503
453	1	2	-14,1865	6,16111
544	1	1	-14,5331	6,311625

Temas süresi (sn)	pH (sıcaklık)	UV abs (cm ⁻¹)
0	6,87 (28,1 °C)	0,135
544	7,21 (27,9 °C)	0,106

EK 2: FA: 10 mg DOC/L, H₂O₂: 5 mg/L

Temas süresi (sn)	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 1.deneme	M.o. sayısı (CFU/100 ml) 2.deneme	ln N_t/N₀	log N_t/N₀
0	1,9 x10 ⁶	2,7 x10 ⁶	0	0
92	8,78 x10 ⁴	1,07 x10 ⁵	-3,15136	1,36862
182	2,85 x10 ²	2,9 x10 ²	-8,97188	3,896437
273	4 x10 ¹	6	-11,8927	5,164953
363	5	7	-12,8554	5,583025
453	1	1	-14,6331	6,355059
544	1	1	-14,6331	6,355059

Temas süresi (sn)	pH (sıcaklık)	UV abs (cm⁻¹)
0	6,93 (29,1 °C)	0,213
544	7,17 (28,3 °C)	0,183

ÖZGEÇMİŞ

07.11.1978 tarihinde Bursa'da doğmuştur. İlk ve orta eğitimini tamamladıktan sonra, 1996 yılında Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne girmiş ve 2004 yılında aynı bölümden mezun olmuştur. 2007 yılında, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans çalışmasına başlamıştır.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve bu tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, her koşulda desteğini gördüğüm tez danışmanım, U.Ü. Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ufuk ALKAN'a teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam süresince bilgi ve emeğini esirgemeyen U.Ü. Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğr.Gör.Dr. Arzu TEKSOY'a ve Öğr.Gör.Dr. Sevil ÇALIŐKAN ELEREN'e,

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme,

Laboratuar çalışmalarında yardımcı olan bölümümüz öğrencilerine, haftasonlarını bile bana ayıran Merve ÖZKUL'a, tüm arkadaşlarıma,

Tez Projemi destekleyerek bana maddi olarak sağlayan Uludağ Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'na teşekkür ederim.