



Ekoloji

16, 64, 21-28
2007

Hümik Madde İçeren Yüzeysel Suların UV/H₂O₂ ile Dezenfeksiyonu

Ufuk ALKAN, Arzu TEKSOY, Ahu ATEŞLİ

Uludağ Üniversitesi, Müh.-Mim. Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
16059 Görükle-BURSA

Özet

Bu çalışmada, humik madde içeren yüzeysel suların UV/H₂O₂ ile dezenfeksiyonu incelenmiştir. Çeşitli konsantrasyonlarda [0-10 mg Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK)/L] hümik asit ve 0,125 mg/L hidrojen peroksit içeren sulara 68, 136, 204, 272, 341, 409, 545, 681 mWs/cm² dozlarında UV radyasyonu uygulanmıştır. UV radyasyonu sonrasında ve bunu takip eden karanlık inkübasyonu sonrasında toplam koliform sayıları belirlenmiştir. Sonuçlar bakteriyel giderim veriminin sudaki hümik asit konsantrasyonunun artışı ile önemli oranda azaldığını göstermiştir. 0, 1, 5 ve 10 mg ÇOK/L hümik asit içeren sular için inaktivasyon katsayıları (k) Chick-Watson Modeline göre 0,0232, 0,0162, 0,0151 ve 0,0135 olarak belirlenmiştir. Yeniden çoğalma testlerinin sonuçları H₂O₂ dekompozisyonu ile meydana gelen serbest oksijen radikallerinin dezenfeksiyon prosesi sonrasında da bakterilerin inaktivasyonunda etkili olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *Hümik asit, inaktivasyon, toplam koliform, UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu, yeniden çoğalma.*

UV/H₂O₂ Disinfection of Humic Substance Containing Surface Waters

Absract

UV/H₂O₂ disinfection of surface water containing humic substances was investigated. UV radiation was applied at doses of 68, 136, 204, 272, 341, 409, 545, 681 mWs/cm² to water samples containing various concentrations of humic acid [0-10 mg Dissolved Organic Carbon (DOC)/L] and 0.125 mg/L hydrogen peroxide. Total coliform numbers were determined after UV radiation and dark incubation of the samples. Results showed that the efficiency of bacterial reduction was reduced significantly with increasing concentrations of humic acid in water. Inactivation coefficients (k) for waters containing 0, 1, 5 ve 10 mg DOC/L humic acid were determined to be 0.0232, 0.0162, 0.0151 ve 0.0135, respectively according to Chick-Watson Model. Results of regrowth experiments indicated that free oxygen radicals produced by H₂O₂ decomposition were also effective for the inactivation of bacteria after the completion of disinfection process.

Keywords: *Humic acid, inactivation, regrowth, total coliforms, UV/H₂O₂ disinfection.*

GİRİŞ

Bakteri ve virüs gideriminde etkili olan UV radyasyonu ($\lambda = 253,7$ nm), son yıllarda içme suyu ve atıksu arıtımında kimyasal dezenfektanlara alternatif bir metot olarak kullanılmaya başlanmıştır (Cairns 1994). Kanserojenik yan ürünler oluşturmaması ve düşük maliyetli olması, UV dezenfeksiyonunun kullanımını cazip hale getirmektedir (Cairns 1994, Lehtola ve ark. 2003).

UV radyasyonu; mikroorganizmaları, hücre için önemli moleküler bileşiklerde değişikliklere neden olarak inaktive etmektedir. UV ışınları hücre duvarından nüfuz ederek primidin ve timin türevlerinin fotokimyasal dimerizasyonu ile deoksiribonükleik asit (DNA) replikasyonunu engellemektedir (Shaw ve ark. 2000).

Sularda dezenfeksiyon için gerekli olan UV ışını miktarı, suyun UV geçirimine ve mikroorganizmaların direncine bağlı olarak değişmektedir. UV

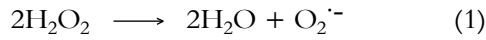
geçirimi düşük olan suda, mikroorganizmalara ulaşan UV ışını miktarı da az olmaktadır. Sertlik, demir, AKM ve hümik madde miktarı sulardaki UV geçirimini etkileyen parametrelerdir (Anonymous 2004). Hayvansal ve bitkisel materyallerin ayrışması ile oluşan hümik maddeler doğal sularda bulunan en önemli UV ışını absorblayıcılarıdır. Hümik maddeler, yüksek molekül ağırlığına sahiptirler ve normal koşullarda mikroorganizmalar tarafından bozunması zordur. Fülvik asit (FA), hümik asit (HA) ve hümin (H); hümik maddelerin fraksiyonlarıdır. HA, asidik koşullarda (<pH 2) sularda çözünmez ancak yüksek pH değerlerinde çözünebilir hale gelmektedir. FA, her pH değerinde sularda çözünebilmektedir. Hüminler, ise tersine hiçbir pH değerinde çözünmeyen hümik madde fraksiyonudur (Corin ve ark. 1996).

Hümik madde içeren sulara UV dezenfeksiyonu uygulanırken hümik maddelerin olumsuz etkile-

rinin ortadan kaldırılabilmesi için son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri uygulanmaya başlanmıştır.

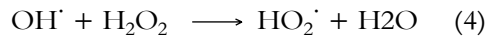
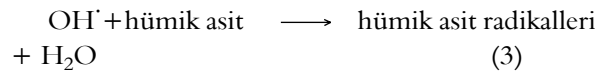
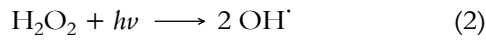
İleri oksidasyon, UV radyasyonu ile etkileşimi sonucu serbest hidroksil radikalleri (OH \cdot) oluşturabilen ikincil bir kimyasal oksidantın kullanılması esasına dayanmaktadır. Hidroksil radikali, su arıtımındaki en reaktif oksitleyicidir. Organik ve inorganik bileşiklerin oksidasyonunda ve dezenfeksiyon proseslerinde kullanılmaktadır.

İçme sularının dezenfeksiyonunda H₂O₂ tek başına kullanıldığında, mikroorganizmaların inaktivasyonu aşağıdaki reaksiyon ile meydana gelen serbest oksijen radikalleri sayesinde gerçekleşmektedir.



Ancak etkili bir bakteri ve virüs inaktivasyonu için yüksek konsantrasyonlar ve uzun temas süreleri gerektirmektedir. Bu sebeple H₂O₂, içme suyu arıtımında daha çok UV radyasyonu ile birlikte kullanılmaktadır (Anonymous 1999).

Hümik asit varlığında, UV/H₂O₂ prosesi ile suda aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir (Wang ve ark. 2000).



Yüksek dozlardaki UV radyasyonu, sulardaki hümik maddeleri ayrıştırabilmekte ve böylece sulardaki çözünmüş organik karbon (ÇOK) miktarı da azalmaktadır (Lehtola ve ark. 2003). Fakat dezenfeksiyon amacıyla çok daha düşük dozlarda uygulanan UV radyasyonu, tek başına içme sularının ÇOK miktarında herhangi bir değişikliğe sebep olmamaktadır (Anonymous 2001a). Oysa hümik karakterdeki sulara, UV dezenfeksiyonu sırasında H₂O₂ ilave edilmesiyle meydana gelen OH \cdot radikalleri ile kısa temas sürelerinde bile ÇOK dolayısı ile renk ve UV absorbanı giderimi sağlanabilmektedir. Böylece dezenfeksiyon verimi arttırılabilmektedir (Backlund, 1992).

Bu çalışma ile, içme sularının UV/H₂O₂ ile dezenfeksiyonu sırasında hümik maddelerin etkisi incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hümik asit içeren sularda UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu sonucunda gerçekleştirilen toplam koliformların giderim değerleri belirlenmiştir. Ayrıca farklı konsantrasyonlarda hümik asit içeren suların, UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu sonrası oluşabilecek yeniden bakte-

riyel çoğalma potansiyeli araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Toplam Koliformların İzolasyonu, Doğrulanması ve Saklanması

Toplam koliformlar membran filtrasyon yöntemi kullanılarak kanalizasyon suyundan izole edilmiştir. 35°C de 24 saat inkübasyon sonunda M-Endo agar (Merck, Darmstadt, Germany) üzerinde gelişen metalik parlaklığa sahip pembe-koyu kırmızı koloniler öze yardımı ile alınarak lauril triptoz broth (Oxoid, Hampshire, England) besiyerine aşılanmış ve 35°C de 24-48 saat inkübe edilmiştir. Pozitif olan lauril triptoz broth tüplerinden öze yardımı ile brilliant green bile broth (Oxoid, Hampshire, England) tüplerine aşılama yapılmıştır. 35°C de 24-48 saat inkübasyon sonunda meydana gelen gaz üretimi koliform varlığını doğrulamıştır (Csuros and Csuros 1999). Daha sonra koliform kültürü yatık nutrient agara transfer edilmiştir. İzolatlar 4°C'de saklanmış ve ayda bir yeni besiyerine aktarılmıştır.

Mikroorganizma Süspansiyonlarının Hazırlanışı

Yatık nutrient agar üzerindeki koloniler, 100 mL steril nutrient broth'a (Oxoid, Hampshire) aktarılmış ve 35°C'de orbital karıştırıcılı inkübatörde 18 saat tutularak çoğaltılmıştır. Mikroorganizmaların logaritmik çoğalma fazının ortasına (mid-log fazı) ulaşabilmeleri için kültürler, 1:7 oranında steril ılık nutrient broth ile seyreltilmiş ve orbital inkübatörde 35°C'de 2 saat 45 dakika inkübe edilmiştir. Mid-log fazı, örneklerin 595 nm'deki optik yoğunluk (OY) değerleri kullanılarak çizilen çoğalma eğrisi yardımı ile belirlenmiştir. Daha sonra toplam koliformlar 4000 rpm'de 20 dakika boyunca santrifüjlenmiş, steril ringer çözeltisi ile iki kez yıkanmış ve ringer içerisinde bulunan bakteri yumaklarının dağılması için 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon yaklaşık 106 CFU/100 mL bakteri içerecek şekilde seyreltilerek 4°C'de saklanmıştır. Toplam koliform sayısını kontrol edebilmek amacıyla her deney öncesinde süspansiyon çözeltinin OY değeri ölçülmüştür (Hassen ve ark. 2000, Fujikowa ve ark. 2004, Rauprich ve ark. 2004).

Toplam Koliform Sayısının Belirlenmesi

Toplam koliform sayısı Standart Metotlar'da belirtilen membran filtrasyon yöntemi ile M-Endo Agar kullanılarak belirlenmiştir (Anonymous 1998).

Petriler, 35°C'de 24 saat inkübe edildikten sonra besiyeri üzerinde gelişen pembe-koyu kırmızı renkli metalik parlaklığa sahip koloniler sayılmıştır.

Hümik Asit Ekstraksiyonu

Hümik asit; Bursa İli'nin en büyük içme suyu kaynağı olan Doğançlı Barajı yakınlarından alınan toprak örneklerinden ekstrakte edilmiştir. Toprak örnekleri laboratuvar ortamında 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. 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 çözünebilen 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. Hümik asitler 0,1 N NaOH'de çözülerek deneylerde kullanılmak üzere stok çözelti olarak saklanmıştır (Başkaya 1975). Bu stok çözeltinin çözünmüş organik karbon değeri, Shimadzu TOC-V CSH Toplam Karbon Analizörü ile 1107 mg/L olarak belirlenmiştir. 1, 5 ve 10 mg/L ÇOK konsantrasyonlarındaki humik asit çözeltileri bu stoktan seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

Deney Planı

Çalışmada örnek olarak iyi kalitede şişe suyu kullanılmış, humik asit ve bakteri sonradan ilave edilmiştir. Örnekler eklenen humik asit konsantrasyonları 1, 5 ve 10 ÇOK mg/L'dir. 600 mL'lik örnekler 0,125 mg/L hidrojen peroksit (%3'lük Merck) ilavesinden sonra 30 saniye karıştırılıp fotoreaktöre koyulmuş daha sonra 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 ve 300 saniye UV radyasyonu uygulanmıştır. Her uygulama iki tekrarlı olup toplam 64 deney yapılmıştır.

UV/H₂O₂ Uygulanması

UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu; 254 nm dalga boyunda UV ışını yayan düşük basınçlı civa lamba (Ligtech) ve H₂O₂ ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Silindir şeklindeki UV fotoreaktörünün iç çapı 7 cm ve uzunluğu 45 cm olup pyreks camdan yapılmıştır. UV254 lambası, kuvars cam kılıf içerisinde reaktörün ortasına yerleştirilmiştir. UV yoğunluğu, Lutron UV ışınmetresi (UVC-254) kullanılarak ölçülmüş ve 2,27 mW/cm² olarak belirlenmiştir. Her uygulama öncesinde UV lambası sabit ışık çıkışının elde edilebilmesi ve cam silindirin sterilizasyonunu sağlanabilmesi için en az 10 dakika boş çalıştırılmıştır. Sırasıyla toplam koliform, hümik asit ve H₂O₂ ilave edilmiş olan su numunelerine 68, 136, 204, 272, 341, 409, 545, 681 mWs/cm² dozlarında UV radyasyonu uygulanmıştır. Daha sonra toplam koliform ve UV-abs'nın belirlenebilmesi için örnekler alınmıştır.

Yeniden Çoğalma Potansiyelinin Belirlenmesi

UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu yapılmış olan örneklerin yeniden çoğalma potansiyellerinin belirlenmesi için örnekler 250 mL lik kahverengi steril şişelere konulmuş, 24 saat boyunca 28°C'de inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında örneklerin toplam koliform sayıları belirlenmiştir.

Kimyasal ve Fiziksel Analizler

ÇOK konsantrasyonları, örnekler 0,45 mm Millipore filtrelerden geçirildikten sonra Shimadzu TOC-V CSH Toplam Karbon Analizörü ile belirlenmiştir. 254 nm dalga boyundaki UV absorbansı ölçümü için örnekler 0,45 mm Millipore filtrelerden süzölmüş ve Jenway marka UV/Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Örneklerin 595 nm deki Optik Yoğunluğu Jenway marka UV/Vis spektrofotometre ile belirlenmiştir.

İnaktivasyon Katsayısının (k) Belirlenmesi

İnaktivasyon katsayıları UV dezenfeksiyonuna göre modifiye edilmiş Chick-Watson Modeli kullanılarak aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır (Hassen ve ark. 2000).

Burada; N bakteri sayısını, I UV radyasyonu yoğunluğunu, k spesifik inaktivasyon katsayısını, T temas süresini ve n suyun kalitesine bağlı katsayıyı (n=1) ifade etmektedir.

BULGULAR

Üç farklı konsantrasyonda hümik asit içeren ve hümik asit içermeyen su örneklerine farklı temas sürelerinde UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu uygulanması sonucu elde edilen logaritmik bakteri giderimleri Şekil 1'de görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar temas süresi arttıkça bakteri

gideriminin de arttığını göstermektedir. Özellikle hümik madde içermeyen suların yüksek UV dozlarında dezenfeksiyonu ile elde edilen giderim oldukça yüksek değerlere ulaşmıştır. Buna karşın, hümik asit konsantrasyonunun artışı ile UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu sonrası elde edilen giderimler azalmıştır. 1, 5 ve 10 mg ÇOK/L konsantrasyonlarında hümik asit içeren ve hümik asit içermeyen sularda 68 mWs/cm² UV dozunun kullanılması ile elde edilen bakteri giderimleri sırasıyla 1,11, 1,18, 1,03 ve 1,68 log olarak belirlenmiştir. 681 mWs/cm² UV dozunun kullanılması ile elde edilen bakteri giderimleri ise sırasıyla 4,31, 4,15, 3,57 ve 7,17 log'dur. Hümik asit içermeyen suda en yüksek UV dozu uygulaması sonrası belirlenen bakteri giderimi, en düşük UV dozu uygulaması sonucu elde edilen bakteri gideriminden 4.5 kat daha fazladır. Ancak 1, 5 ve 10 mg ÇOK/L konsantrasyonlarında hümik asit içeren sularda bu oran sırasıyla 3,8, 3,5 ve 3,4 kattır.

Ayrıca çalışmada hümik asitlerin UV/H₂O₂ dezenfeksiyonuna etkilerinin belirlenebilmesi için, Chick-Watson modeli kullanılarak inaktivasyon katsayıları (k) hesaplanmıştır. Değerlerin hassasiyeti, determinasyon katsayısına (R²) göre belirlenmiştir. Şekil 2'de hümik asit içeren ve içermeyen sularda hesaplanan k ve R² değerleri gösterilmektedir. İnaktivasyon katsayıları 0, 1, 5 ve 10 mg ÇOK/L hümik asit konsantrasyonlarında sırasıyla 0,0232, 0,0162, 0,0151 ve 0,0135'dir. k değerleri, hümik asit konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır. Hümik asitlerin inaktivasyon katsayısı üzerindeki etkisi Şekil 3'de daha ayrıntılı olarak görülmektedir.

İçme sularının dezenfeksiyonunda UV radyasyonu kullanılmasının birçok avantajı olmasına rağmen, dağıtım sistemlerinde dezenfeksiyon sürekliliğinin sağlanamaması suya ilave kimyasalların eklenmesini gerektirmektedir. Bu çalışmada UV radyasyonu ile birlikte H₂O₂ kullanılarak dezenfeksiyon sürekliliğinin sağlanması amaçlanmış, bu nedenle dezenfeksiyondan sonra oluşabilecek yeniden çoğalma potansiyeli belirlenmiştir. Şekil 4'te farklı UV ışını dozları ve H₂O₂ uygulaması sonrasında suda kalan bakteri sayıları görülmektedir. Dezenfeksiyon işleminin hümik asit içeren sularda daha az etkili olduğu açıkça görülmektedir. Hümik asit içermeyen sularda ise 681 mWs/cm² UV/H₂O₂ uygulaması ile log bakteri sayısı 1 log'un altına düşmüştür. 28°C'de 24 saat inkübasyon sonrasında ise örneklerin hiç birinde toplam koliform tespit

edilememiştir. Başka bir deyişle Şekil 4'te görülen UV/H₂O₂ uygulaması sonucu örneklerde çeşitli sayılarda bulunan bakteriler inkübasyon sonrası sıfırlanmıştır.

UV ışını absorblayıcı bir bileşik olan H₂O₂'in suya eklenmesi ile, farklı konsantrasyonlarda hümik asit içeren ve hümik asit içermeyen örneklerin hepsinde UV-abs değerleri artmıştır. Bu artış 0 ve 1 mg ÇOK/L hümik asit içeren su örneklerinde oldukça yüksek iken 5 ve 10 mg ÇOK/L konsantrasyonlarında hümik asit içeren örneklerde daha azdır (Şekil 5). UV radyasyonu uygulandıktan sonra ise örneklerin UV-abs değerleri UV dozuna bağlı olarak azalmıştır. Hümik asit içermeyen ve 1 mg ÇOK/L hümik asit içeren su numunelerindeki UV-abs değerleri, UV dozunun artışı ile önemli bir azalma göstermemiştir. Ancak 5 ve 10 mg ÇOK/L konsantrasyonlarında hümik asit içeren su numunelerinde UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu sonrasında UV-abs değerleri UV dozunun artışıyla belirgin oranda azalmıştır. En yüksek UV dozunun uygulanması sonucunda UV-abs değerlerinde meydana gelen azalma sırası ile %57 ve %60 olarak belirlenmiştir.

TARTIŞMA ve SONUÇLAR

İçme sularının UV ışını ile dezenfeksiyonunda ham suyun özellikleri büyük önem taşımaktadır. Özellikle AKM ve hümik madde içeriği dezenfeksiyon veriminin düşmesine neden olmaktadır (Anonymous 2001a, Anonymous 2004). Hümik asit içeren sulara UV radyasyonu uygulanmasıyla UV ışınının büyük bir kısmı humus molekülleri tarafından absorblanmaktadır (Backlund 1992). Dolayısı ile humik asit varlığında mikroorganizmaları inaktive eden UV ışını yoğunluğu azalmaktadır. Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4 hümik asitlerin UV/H₂O₂ dezenfeksiyonuna etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Hümik asit içermeyen suda, bakteri giderimi ve inaktivasyon katsayısı (k) oldukça yüksek değerlerdeyken hümik asitlerin suya eklenmesiyle birlikte bakteri giderimleri ve k değeri hümik asit konsantrasyonuna bağlı olarak azalmıştır. Benzer şekilde Rincón ve ark. (2001) da organik madde varlığında UV ışınının dezenfeksiyon etkisinin azaldığını tespit etmişlerdir. Suya aromatik yapıya sahip olan dihidroksi benzen izomerlerini ilave ettiklerinde, bu izomerlerin UV fotonlarının büyük bir kısmını absorbladıklarını dolayısı ile bakterilerin UV ışınından korunduğunu ve dezenfeksiyonun olumsuz etkilendiğini vurgulamışlardır.

UV/H₂O₂ uygulamalarında hidrojen peroksit ilavesi ile elde edilen OH· radikallerinin sudaki davranışı dezenfeksiyon açısından önem kazanmaktadır. Wang ve ark. (2000) yapmış oldukları çalışmada hidrojen peroksitin meydana getirdiği OH· radikallerinin hümkik asitlerin oksidasyonunda kullanıldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada hümkik asit içeren örneklerde bakteri giderimlerinin nispeten düşük bulunması, UV ışınının hümkik asit tarafından absorplanmasının yanısıra OH· radikallerinin hem hümkik asit oksidasyonunda hem de bakteri inaktivasyonunda kullanıldığını ortaya koymaktadır. Bu çalışmada hümkik madde içermeyen suda H₂O₂'in direkt fotolizi sonucu meydana gelen OH· radikallerinin tamamı toplam koliformların inaktivasyonunda kullanıldığı için bakteri giderimleri hümkik madde içerenlere göre daha yüksek bulunmuştur. Literatürde hidrojen peroksit bozunması ile oluşan OH· radikallerinin yağ peroksidasyonuna ve DNA'da hasara yol açarak bakterileri inaktive ettiği bildirilmiştir (Anonymous 2001b). Rincón ve ark. (2001) ise OH· radikallerinin koenzim A dimerizasyonuna neden olarak solunumu engellediğini ve hücre ölümüne yol açtığını bildirmiştir.

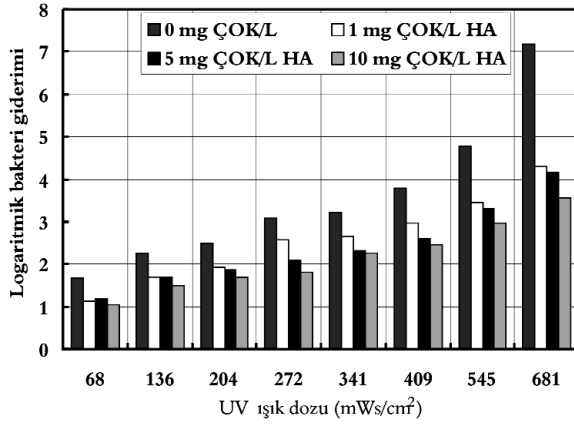
Çalışmadan elde edilen bulgular UV/H₂O₂ prosesinin hem organik madde oksidasyonunda hem de dezenfeksiyonda etkili olduğunu göstermektedir. Şekil 5'te verilen UV abs değerlerindeki azalma da organik madde oksidasyonunun gerçekleştiğini açıkça ortaya koymaktadır. Kruithof ve ark. (2002) yapmış oldukları çalışmada UV/H₂O₂ uygulaması ile *E. coli* ve *Clostridia*'yı tamamen *Bacillus* sporlarını ise 3.4 log oranında inaktive etmişlerdir. Aynı zamanda bu uygulama ile organik kirleticilerde %80'in üzerinde giderim elde etmişlerdir. Dolayısı ile bu prosesin hem organik kirletici kontrolünde hem de dezenfeksiyonda etkili olabildiğini ortaya koymuşlardır.

Mikroorganizmaların inaktivasyonunda, OH· radikallerinin yanı sıra UV ışınının ve H₂O₂ dekompozisyonu ile oluşan serbest oksijen radikalinin de etkisi söz konusudur. UV/H₂O₂ dezenfeksiyonunun hemen sonrasında örneklerde belirli sayılarda toplam koliform bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4). Ancak 24 saatlik karanlık inkübasyonu sonunda örneklerdeki bakterilerin tamamı inaktive olmuş ve su örneklerindeki toplam koliform tamamen kaybolmuştur. OH· radikalinin sudaki ömrünün

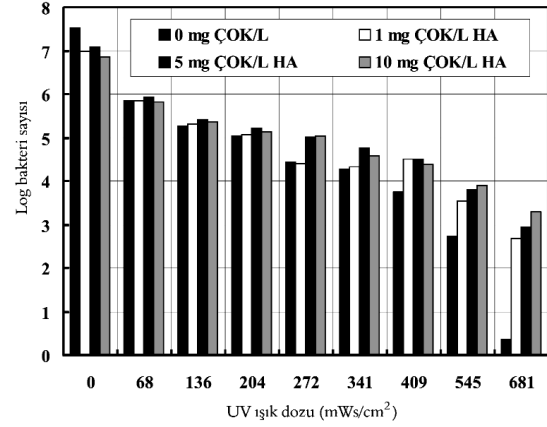
çok kısa olması (yarı ömrü 10-9 sn) buradaki inaktivasyonun hidrojen peroksidin dekompozisyonu sonucu oluşan serbest oksijen radikalleri ile gerçekleştiğini işaret etmektedir. Hidrojen peroksitin yarılanma ömrünün (1-8 saat) uzun olması (Lund ve Hongve 1994) ve dezenfeksiyon sonrasında da 1. denklem gereğince radikal oluşumunun devam etmesi inkübasyon süresince koliform inaktivasyonuna neden olmuştur. Drogué ve ark. (2001) elektrot kullanarak suda hidrojen peroksit elde ettikleri çalışmada, hidrojen peroksitin suda 20 saat kalabildiğini, bakterilerin ise 5 saatten az bir sürede önemli oranda azaldığını tespit etmişlerdir. Serbest oksijen radikalleri hücre membranından geçerek hayati merkezlere ulaşmış ve tamamen hücre yıkımına neden olmuştur (Drogué ve ark. 2001). Alam ve ark. (2000) hümkik karakterdeki suların UV radyasyonu uygulanması ile H₂O₂ meydana getirebildiklerini ve bu H₂O₂'nin alg kontrolünde kalıntı etkisinin bulunduğunu bildirmişlerdir. UV radyasyonun hemen ardından aşılama yapılan örnekler inkübe edildiğinde bu örneklerdeki test organizmalarının bir günden az bir sürede tamamen yok olduğunu tespit etmişlerdir.

UV radyasyonu sırasında H₂O₂ ilavesi ile gerçekleştirilen ileri oksidasyon prosesi sırasında hümkik karakterdeki sularda bir takım kimyasal değişiklikler meydana gelmektedir (Ahn ve ark. 2005). Backlund (1992) hidrojen peroksit varlığında gerçekleştirdiği UV radyasyonu ile, yüksek konsantrasyonlarda (17 mg ÇOK/L) hümkik madde içeren sularda UV- abs ve ÇOK içeriğinde sırası ile %96 ve %77 giderim elde etmiştir. Bu çalışmada da UV/H₂O₂ uygulaması sonucu oluşan hidroksil radikalleri nedeniyle organik bileşiklerin okside olduğu ve dolayısıyla UV-abs değerlerinin önemli oranda azaldığı saptanmıştır (Şekil 5).

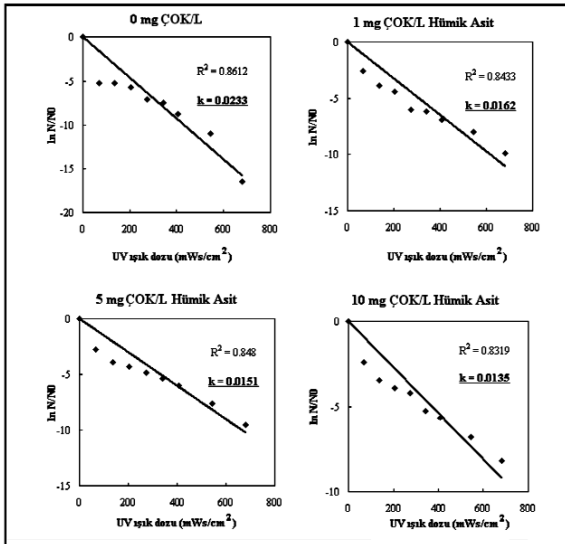
Hümkik asit içermeyen ve 1 mg ÇOK/L hümkik asit içeren sularda, hidrojen peroksit ilavesinden sonra artan UV-abs değerinin, uygulanan UV radyasyonu ile önemli değişim göstermediği belirlenmiştir. 1 mg ÇOK/L konsantrasyonunda hümkik asit içeren suda UV ışını dozunun artmasıyla ortaya çıkan radikaller hümkik asitleri parçalamaya başlamış ve suyun UV-abs değeri azalmıştır. 204 mWs/cm² UV dozundan sonra UV-abs değerleri hümkik asit içermeyen suyun UV-abs değerlerine yaklaşmıştır (Şekil 5). Bu durum suda UV ışınını absorblayıcı olarak sadece H₂O₂'in kaldığını,



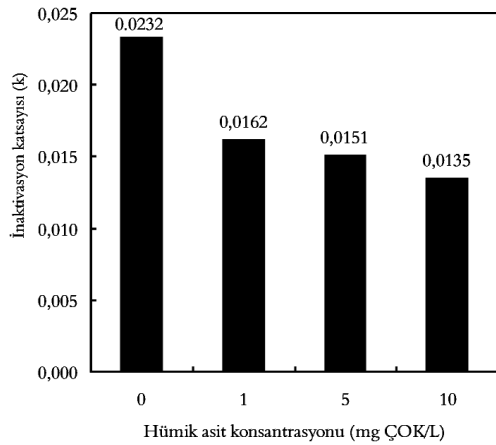
Şekil 1. Farklı konsantrasyonlarda hümik asit içeren sularda UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu ile elde edilen bakteri giderimleri.



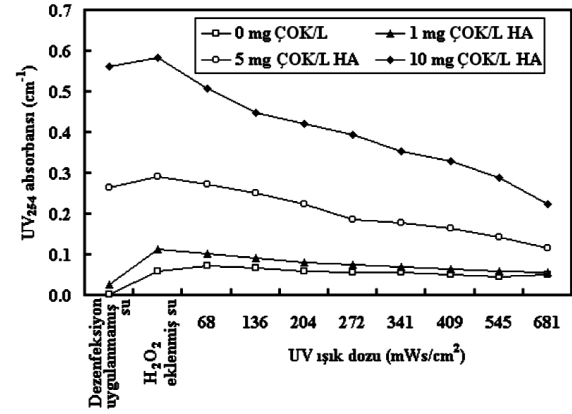
Şekil 4. UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu sonrası (karanlık inkübasyon öncesi) logaritmik bakteri sayıları.



Şekil 2. Ortalama ln N/N₀ değerlerine karşı UV ışını dozlarının çizimi ile inaktivasyon katsayılarının belirlenmesi.



Şekil 3. Farklı hümik asit konsantrasyonlarında elde edilen inaktivasyon katsayılarının karşılaştırılması.



Şekil 5. Farklı konsantrasyonlarda hümik asit içeren sularda UV/H₂O₂ dezenfeksiyonu sonrasında ölçülen UV absorbanası değerleri.

aromatik özelliğe sahip hümik asitin büyük oranda dekompozisyona uğradığını işaret etmektedir. Literatürde (Wang ve ark. 2000) daha yüksek H₂O₂ konsantrasyonları ile çalışılmış olsa da bu çalışmada hümik asitin belirli oranlarda dekompozisyonunun kullanılan H₂O₂ konsantrasyonunun (0,125 mg/L) hümik madde oksidasyonunu gerçekleştirici OH· radikali oluşumuna yol açtığını göstermektedir. Yüksek hümik asit konsantrasyonlarına sahip sularda (5 ve 10 mg ÇOK/L) hidrojen peroksit ilavesi ile yükselen UV- abs değerleri UV dozu artışına bağlı olarak belirgin bir şekilde azalmıştır. Humik maddelerin yalnız UV ışını ile mineralizasyonu için çok uzun temas sürelerine ihtiyaç duyulması nedeni ile bu azalmanın H₂O₂ katkısından dolayı oluşan OH· radikallerinin oksitleyici etkisinden kaynaklandığı şüphesizdir. OH· radikalleri çok yüksek oksidasyon potansiyeline sahip

olup (redoks potansiyeli 2,8 V), 106 ile 1010 M⁻¹s⁻¹ değerleri arasında değişen hız sabitlerinde organik maddeleri seçimsiz olarak okside etmektedirler (Wang ve ark. 2001).

UV/H₂O₂ uygulamasının, gerek etkin bakteri giderimi sağlaması gerekse kısa temas sürelerinde bile hidroksil radikalleri yardımıyla hümik asitleri okside etmesi bu prosesin ön dezenfeksiyonda kullanımını cazip hale getirmektedir. Böylelikle klorlama sonrasında meydana gelebilecek kanserojenik dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu kontrol altına alınabilecektir.

Bu çalışma sonucunda H₂O₂ varlığında gerçekleştirilen UV dezenfeksiyonu ile etkin bir bakteri gideriminin elde edildiği, ancak sudaki humik asitlerin özellikle yüksek konsantrasyonlarda toplam koliform giderimini olumsuz etkilediği

belirlenmiştir.

Bu tür dezenfeksiyon prosesleri sonrasında dezenfeksiyon etkisinin devam etmesi için klorun ikincil dezenfektan olarak kullanılması önerilmektedir. Ancak UV radyasyonu sırasında meydana getirdiği hidroksil radikalleri ile dezenfeksiyon ve organik madde oksidasyonuna neden olan H₂O₂'in, oluşturduğu oksijen radikallerinin yol açtığı etkili inaktivasyon ile dezenfeksiyon sonrasında da yeniden çoğalmayı engellediği görülmüştür. Bu durum dağıtım sisteminde mikroorganizmaların yeniden çoğalmasının kontrol altına alınması açısından önem taşımaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Uludağ Üniversitesi Rektörlüğü, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından 2002/77 nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahn KH, Park KY, Maeng SK, Song KG, Kim KP, Lee SH, Kweon JH (2005) Color Removal and Disinfection with UV/H₂O₂ System for Wastewater Reclamation and Reuse. *Wat. Sci. and Tech.* 5, 1, 51-57.
- Alam MZB, Otaki M, Furumai H, Ohgaki S (2000) Direct and Indirect Inactivation of *Microcystis aeruginosa* by UV-Radiation. *Wat. Res.* 35, 4, 1008-1014.
- Anonymous (1998) Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition, American Public Health Association (APHA), Washington D.C.
- Anonymous (1999) Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual, EPA 815-R-99-014, Cincinnati.
- Anonymous (2001a) Use of Ultraviolet Light for Disinfection of Drinking Water. Demonstration Project Summary. Small Systems Technical Assistance Center of Montana University, Montana.
- Anonymous (2001b) Hydrogen Peroxide Human Health Effects. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) Report, Brussels.
- Anonymous (2004) Evaluation of Ultraviolet (UV) Radiation Disinfection Technologies for Wastewater Treatment Plant Effluent. Report 04-07, URS Corporation, Buffalo, NY.
- Atlas RM (1986) Basic and Practical Microbiology. Macmillan Publishing Company, New York.
- Backlund P (1992) Degradation of Aquatic Humic Material by Ultraviolet Light. *Chemosphere* 25, 12, 1869-1878.
- Başkaya HS (1975) Untersuchungen Über die Organischen Stoffe in Türkischen Teeböden sowie Deutschen Basalt- und Lockerbraunerden. *Göttinger Bodenkundliche Berichte* 37, 1-182.
- Cairns WL (1994) UV Technology for Water Supply Treatment. 20th Annual Convention and Exhibition, Water Quality Association, 15-20 March 1994, Phoenix, Arizona, 20-23.
- Corin N, Backlund P, Kulovaara M (1996) Degradation Products Formed During UV-Irradiation of Humic Waters. *Chemosphere* 33, 2, 245-255.
- Csuros M, Csuros C (1999) Microbiological Examination of Water and Wastewater. Lewis Publishers, Florida.
- Drogui P, Elmaleh S, Rumei M, Bernard C, Rambaud A (2001) Oxidising and Disinfecting by Hydrogen Peroxide Produced in a Two-Electrode Cell. *Wat. Res.* 35,13, 3235-3241.
- Fujikawa H, Kai A, Morozumi S (2004) A New Logistic Model for *Escherichia coli* Growth at Constant and Dynamic Temperatures. *Food Microbiology* 21, 501-509.
- Hassen A, Mahrouk M, Ouzari H, Cherif M, Boudabous A, Damelin court JJ (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.

- Koivunen J, Tanski HH (2005) Inactivation of Enteric Microorganisms with Chemical Disinfectants, UV Irradiation and Combined Chemical/UV Treatments. *Wat. Res.* 39, 1519-1526.
- Kruithof JC, Kamp PC and Belosevic M (2002) UV/H₂O₂ Treatment: The Ultimate Solution for Pesticide Control and Disinfection. *Water Supply* 2, 1, 113-122.
- Lehtola MJ, Miettinen IT, Vartiainen T, Rantakokko P, Hirvonen A, Martikainen PJ (2003) Impact of UV Disinfection on Microbially Available Phosphorus, Organic Carbon, and Microbial Growth in Drinking Water. *Wat. Res.* 37, 5, 1064-1070.
- Lund V, Hongve D (1994) Ultraviolet Irradiated Water Containing Humic Substances Inhibits Bacterial Metabolism. *Wat. Res.* 28, 5, 1111-1116.
- Rauprich P, Walter G, Jarstrand C, Robertson B, Herting E (2004) Influence of Modified Natural and Synthetic Surfactant Preparations on Bacterial Killing by Polymorphonuclear Leucocytes. *Immunobiology* 209, 609-617.
- Rincón AG, Pulgarin C, Adler N, Peringer P (2001) Interaction Between E. coli Inactivation and DPB - Precursors- Dihydroxybenzene Isomers- in the Photocatalytic Process of Drinking-Water Disinfection with TiO₂. *J. Photobiology A: Chemistry* 139, 233-241.
- Shaw JP, Malley PM Jr, Willoughby SA (2000) Effects of UV Irradiation on Organic Matter. *Journal of AWWA* 92, 4, 157-167.
- Wang G-S, Hsieh S-T, Hong C-S (2000) Destruction of Humic Acid in Water by UV Light-Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide. *Wat. Res.* 34, 15, 3882-3887.
- Wang G-S, Chen H-W, Kang S-F (2001) Catalyzed UV Oxidation of Organic Pollutants in Biologically Treated Effluents. *The Science of the Total Environment* 277, 87-94.