

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

**KİRLETİLMİŞ SULARIN CANSIZ BİTKİLERLE BİYOARITIMININ
İNCELENMESİ**

Proje No: FBA-07-32

Proje Türü
Normal Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. FATİH DUMAN
Fen Fakültesi/Biyoloji Bölümü

Araştırmacı:
Yrd.Doç.Dr. Didem AYDIN
Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi
Biyoloji Bölümü
ARŞ.GÖR. HAKAN ÇOLAK
Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi
Kimya Bölümü

Nisan 2012

KAYSERİ

ÖZET

Günümüzde en önemli çevresel problemlerden biri su kirliliğidir. Fitoremediasyon, çevre dostu bir teknolojidir ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu araştırmada, sulak alanlarda yaygın olarak bulunan 8 farklı bitki türünün cansız bitki kısımlarının (*Chara canescens*, *Groenlandia densa*, *Schoenoplectus lacustris*, *Tamarix tetrandra*, *Salix alba*, *Myriophyllum verticillatum*, *Butomus umbellatus*, *Ranunculus sphaerospermum*) endüstriyel atık sular için biyoarıtıcı olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmış, ayrıca potansiyel biyoarıtıcıların asidik ya da bazik ön işleme tabi tutulmalarının metal alınımını etkileyip etkilemediği belirlenmeye çalışılmıştır. Kurutulmuş bitki örnekleri, asidik ve bazik ön işlemlere tabi tutulmuş, daha sonra endüstriyel atık sulardaki farklı ağır metalleri uzaklaştırma yüzdeleri hesaplanmıştır. Genel olarak, asit ile ön işleme tutulmuş bitki örneklerinin bazik ön işleme tabii tutulan örneklere göre ağır metal uzaklaştırma yeteneklerinin önemli oranda yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bitkilerin Cu, Pb, Cd, Zn, Cr, Co ve Ni uzaklaştırma yeteneklerinin en fazla sırasıyla *S. alba*, *S. lacustris*, *T. tetrandra*, *B. umbellatus*, *R. Sphaerospermum*, *S. alba* ve *C. canescens* olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın bulguları daha sonra yapılacak fitoremediasyon ve biyoteknoloji çalışmalarında faydalı olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Sucul bitki, fitoremediasyon, ön işlem, ağır metal

ABSTRACT

One of the most important environmental problem is water pollution. Phytoremediation is an environmentally friendly and common method of purifying the contaminated water. In this study, eight different aquatic plants (*Chara canescens*, *Groenlandia densa*, *Schoenoplectus lacustris*, *Tamarix tetrandra*, *Salix alba*, *Myriophyllum verticillatum*, *Butomus umbellatus*, *Ranunculus sphaerospermum*) which is common in wetlands were studied to determine these species are useful for bioremediation for polluted water, and effectiveness of pre-treatment with acid or base on metal uptake was studied. Dried plant samples were pretreated with acid and base, and then removal rates of dried plant samples were calculated for industrial polluted water. It was determined that generally plant which pretreated with acid has high accumulation capacity for heavy metal than treated with base one. In addition to this, ability of dried plant samples from high to low for Cu, Pb, Cd, Zn, Cr, Co ve Ni was *S. alba*, *S. lacustris*, *T. tetrandra*, *B. umbellatus*, *R. sphaerospermum*, *S. alba* ve *C. canescens* respectively. Finding of this study may be useful for further phytoremediation on biotechnology studies.

Keywords: Aquatic plant, phytoremediation, pre-treatment, heavy metal

TEŐEKKÖR

Bu alıőma kapsamında saėlamıő olduğu maddi destekten dolayı Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teőekkörü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
ABSTRACT	2
TEŞEKKÜR	3
İÇİNDEKİLER	5
Figürler Listesi	6
Şekiller Listesi	7
Ekler Listesi	8
1. GİRİŞ	9
1.1 Adsorpsiyon	12
1.2 Biyosorpsiyon	13
1.3 Biyosorpsiyon Mekanizması	15
1.4 Literatür Özeti	20
2. MATERYAL ve METOD	24
3. BULGULAR	26
3.1 Cu	26
3.2. Pb	27
3.3 Cd	29
3.4 Zn	30
3.5 Cr	32
3.6 Co	34
3.7 Ni	36
4. TARTIŞMA	37
5. KAYNAKLAR	40

Figürler Listesi

Fig 1 Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Cu yüzdeleri.	27
Fig 2 Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Pb yüzdeleri.....	28
Fig 3 Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Cd yüzdeleri.	30
Fig 4 Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Zn yüzdeleri.....	31
Fig 5 Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Cr yüzdeleri.	33
Fig 6 Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Co yüzdeleri.	35
Fig 7Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Ni yüzdeleri.	37

Şekiller Listesi

Şekil 1. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi	15
Şekil 2. Biyosorpsiyon mekanizması	19

Ekler Listesi

Ek 1.....	43
Ek 2 <i>Chara canescens</i>	44
Ek 3 <i>Groenlandia densa</i>	45
Ek 4 <i>Schoenoplectus lacustris</i>	46
Ek 5 <i>Tamarix tetrandra</i>	47
Ek 6 <i>Salix alba</i>	48
Ek 7 <i>Myriophyllum verticillatum</i>	49
Ek 8 <i>Butomus umbellatus</i>	50
Ek 9 <i>Ranunculus sphaerospermum</i>	51

1.GİRİŞ

Kirliliğin basit fakat doğru bir tarifi herhangi bir şeyin yanlış alanda çok fazla olması” durumudur. Bu tarif sucul ekosistemlerdeki kirleticilere uygulandığında; bir kirleticinin olması gerekenin üstünde bir konsantrasyonda bulunmasıdır. Artan nüfus yoğunluğu ve teknolojik gelişme sonucu suya olan ihtiyaç gün geçtikçe artarken, su ekosistemleri hem evsel hem de endüstriyel atıklar ile gittikçe kirlenmektedir. Ağır metaller birçok kaynaktan ekosisteme dahil olmaktadır. Bu metallerin artan konsantrasyonları ciddi sağlık problemlerine ve geri dönüşü olmayan hasarlara neden olabilir. Akut toksik etkileri nedeniyle, hem ucuz hem de uygun metotlarla çevreden uzaklaştırılmaları veya daha az toksik formlara dönüştürülmeleri gerekmektedir. Fitoremediasyon (bitkilerle temizleme), özel olarak belli metalleri bağlayan ve biriktiren bitkilerin çevresel temizlik için kullanılması olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılması için iyon değişimi, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon gibi gelişmiş teknolojiler kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemlerin hiçbirisi ekonomik görünmemektedir. Bu yüzden, ucuz ve etkili alternatif teknoloji arama zorunluluğu doğmuştur. Bakteri, mantar, alg ve yüksek bitkilerin kirlenmiş sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılması potansiyel alternatif bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Bitkilerin düşük maliyet, kendi kendini yenileyebilme, birçok metal ve radyonüklite uygulanabilirlik, çevreye zararsız olması gibi avantajları vardır.

Ağır metalleri absorblama yeteneği yüksek birçok biyokütle tipi önerilmiştir. Bunlar arasında kahverengi algler, kızılçam ve anız bile vardır. *Pistia stratiotes* ve *Lemna minor* yüksek büyüme oranı nedeniyle ilgi çekmektedir. Ancak, ağır metallerin canlı bitkiler üzerine fitotoksik etkileri vardır. Klorofil sentezini ve biyomass üretimini engeller, bitki ölümüne neden olur. Dahası, bu bitkilerin atık su arıtımında kullanılması ile çok fazla miktarda kirlenmiş bitki ortaya çıkar. Basit bir biosorbent olarak ölmüş ve kurumuş sucul bitkilerin kullanımının birçok avantajları vardır. Cansız bitkilerin besin gereksinimi yoktur. Toplanmaları, taşınmaları çok kolaydır ve çok ucuzdurlar. Biomass asit ve hidroksit solüsyonlarından geçirilerek tekrar tekrar kullanılabilir. Bu alınan metallerde konsantre edilerek atılabilir.

Metal iyonlarının sulu ortamlardan, biyokütle tarafından alınarak uzaklaştırılmasına biyosorpsiyon” denir. Metal iyonlarının biyosorpsiyonu genel olarak adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleksiyon ve mikroçökelme olaylarını ihtiva etmekte olup, hızlı ve tersine

döndürülebilir bir olaydır. Metallerin biyosorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar, biyosorpsiyonun adsorpsiyon izotermelerini takip ettiğini göstermiştir. Adsorpsiyon tatbikatlarında deneysel izoterm datalarını değerlendirmek için genel olarak kullanılan denklemler, Freundlich, Langmuir, Brunauer- Emet- Teller (BET) tarafından geliştirilmiş olup kendi isimleriyle anılırlar.

Teknolojik gelişmeler ve sanayileşme bir yandan insanların yaşamlarını daha rahat sürdürmesine katkıda bulunurken, diğer yandan önemli çevre problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Hızlı sanayileşme, nüfus artışı ve yeterli atık arıtma tesislerinin bulunmayışı sonucu oluşan çevre kirliliği tüm dünyada olduğu gibi artan boyutlarıyla ülkemizde de önemini iyice hissettirmeye başlamıştır (Özer ve ark., 1996;Ucun, 2001).

Günümüzde dünya nüfusunun hızlı artışı çeşitli çevre sorunlarının oluşmasına yol açmakta ve nüfus artısına bağlı olarak artan ihtiyaç ve talepler doğal kaynakların hızla tükenmesine neden olmaktadır. Bunun sonucunda doğal kaynakların insanlar tarafından işletilmesi ve düzenlenmesi bir süre sonra var olan doğal dengenin bozulmasına yol açmakta ve çeşitli çevre sorunları ortaya çıkmaktadır. Canlılar ve çevre arasındaki etkileşim 4 aşamada özetlenmiştir. Bu aşamalar;

1. Çeşitli kirleticilerin doğal ortamlara veya ekosistemlere alım gücünden fazla yüklenerek çevre kirliliğinin oluşturulması,
2. Yaşam ortamlarındaki kirleticilerden etkilenecek canlıların çeşitli hastalıklara yakalanması ve bir kısım bireyin ölmesi,
3. Kirliliğin aşırı ilerlemesi halinde hassas canlı türlerinin yok olarak nesillerinin tükenmesi,
4. Ekosistemleri oluşturan birçok canlı türünün neslinin tükenmesiyle, ekosistemlerin fonksiyonel gerilemesi ve zamanla yok olması, şeklinde sıralanabilir (Sağ, 2002). Ekosistemdeki denge için en çok tehlike oluşturan unsur; çevre kirliliğidir. Kirliliğe neden olan zararlı maddeleri bazı araştırmacılar 3 grup altında toplamışlardır:

1. Biyolojik bakımdan ayrıştırılabilenler; kanalizasyon suları ve organik maddelerden oluşan çöpler.
2. Ayrıştırılamayan maddeler; çöplerdeki metaller, cam maddeler, sentetik maddeler ve deterjanlar.
3. Zehirler; gazlar, ağır metaller, pestisitler, radyoaktif maddeler (Sağ, 2002).

Bu kirleticilerden en önem kazananları ise doğada uzun süre bozunmadan kalabilen ve canlılara doğrudan veya besin zinciri aracılığıyla zarar verenlerdir. Ağır metal kirliliği, canlılarda hem doğrudan hem de besin zinciri aracılığıyla telafisi neredeyse imkansız tahribat yaratan bir kirlilik tipidir. Ağır metaller endüstrileşmiş ülkelerde toprak ve suların önemli ölçüde kirlenmesine neden olmaktadır. Yoğun endüstriyel kullanım, kadmiyum, kurşun, civa, bakır, nikel, krom ve demir gibi yüksek toksisiteye sahip metallerin çevrede doğal jeokimyasal döngülerin tolere edebileceğinden yüksek oranda birikmesine neden olmaktadır.

Bazı kirleticilerin hava, su ve toprakta düşük miktarlarda bulunmalarına karşın, besin zincirlerinin birbirini izleyen halkalarındaki tüketicilerde giderek artan yoğunluklarda bulunması olayına "biyolojik birikim" denir. Biyolojik birikimi olan maddelerin başlıcaları DDT, PCB gibi sentetik organik kimyasallar, bazı radyoaktif maddeler ve ağır metallerdir.

Biyolojik birikimin en önemli nedenleri şunlardır;

- Bu maddelerin suda çözünmeyip, yağda çözünür olması ve böylece hayvanların yağ dokularında birikmesi.
- Bu tür maddelerin doğada kimyasal yada biyolojik ayrışımının olmaması veya çok geç olması.
- Besin zincirlerinde enerji aktarımının verimsiz olması.

Bu nedenlerle besin piramitlerinde enerji aktarımının aksine olarak tabandan tepeye doğru çıkıldıkça bu tür maddelerin birikimi artmakta ve üst basamaklardaki canlılar daha çok etkilenmektedir.

Çevreden ağır metal uzaklaştırmak için kullanılan geleneksel metotların yeni çevresel sorunlar yarattığı, yetersiz ve pahalı olduğu bilinmektedir. Atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için uygulanan oksidasyon, indirgeme, çöktürme, filtrasyon, buharlaştırma, iyon değiştirme, ters osmos gibi elektro-kimyasal, fiziksel ve kimyasal metotlar genellikle yüksek işletme masrafları gerektirmeleri ve oluşan katı atık çamurlarının zor işlenir olmasından dolayı ticari olarak pratik değildir. Çok miktarda kimyasal gereksinimi ve önceden öngörülemeyen metal giderimi bu teknikler için söz konusu olan bazı dezavantajlardır. Ayrıca, desorpsiyon için güçlü ve kontamine olmuş kimyasalların kullanımı, oluşan toksik çamurların depolanacağı özel bölgelerin gerekmesi, ikincil çevre kirlenmesine neden olmaktadır. Bu dezavantajlar özellikle kompleks yapıcı organik madde ve düşük metal kontaminasyonu içeren büyük hacimli endüstriyel atık suların işlenmesi sırasında daha

belirgin olmaktadır ve proses maliyetini arttırmaktadır (Thezos ve Volesky 1982). Ayrıca seyreltik çözeltilerden (1-100 mg/L) ağır metallerin uzaklaştırılması açısından da yeni metotların geliştirilmesi önemlidir (Gavrilescu 2004). Biyoteknolojik yaklaşımlar bu gibi sorunları halletmek için, 1980 lerden sonra ortaya çıkmıştır.

Ağır metallerin ve onların zehirli etkilerinin su arıtım tesislerinin atık sularında ve çamurlarında varlığını sürdürebilmesi, ağır metaller için özel olarak tasarlanmış kirlilik kaynağından uzaklaştırma seçeneklerini gündeme getirebilir. Bu özel işlem, çok miktarda atık su işleneceğinden ucuz olmalıdır. Ayrıca diğer geleneksel yöntemlerin etkisiz kaldığı, seyreltik çözeltilerden metal uzaklaştırılması açısından da yeni metodların geliştirilmesi önemlidir. Bu gibi sorunların halledilmesi için biyolojik yöntemlerin kullanılması söz konusu olmuştur.

Biyoremediasyon (biyoarıtım) su, hava ve topraktaki kirliliğin, bir ortamdan başka bir ortama transfer edilmeden, mikroorganizmalar veya biyolojik kökenli maddeler kullanılarak bir grup uygulama ile yok edilmesidir. Ağır metallerin canlı veya ölü mikroorganizmalarla biyoarıtımı son yıllarda yalnızca yeni olmasıyla değil aynı zamanda endüstrideki potansiyel uygulamaları ile oldukça dikkat çekmiştir (Malik, 2004; Donmez ve Aksu, 1999). İlk olarak radyoaktif elementlerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplandığı gözlenmiş ve bu özelliğin mikroorganizmaların yaşamsal fonksiyonlarından bağımsız olduğu iddia edilmiştir (Thezos ve Volesky 1982). Bu yöntemlerin en çekici yönü maliyetlerinin ucuz olması ve bu amaçla kullanılabilecek malzeme için seçeneklerin çok çeşitli olmasıdır. Biyomateriyallerin fermantasyon, ilaç ve gıda sanayi sektörlerinden kolayca ve atık olarak temin edilebilmesi, bunların biyolojik arıtma sistemlerinde kullanımlarını ekonomik hale getirmektedir.

1.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar, çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbant denir. Adsorbantlar bir ya da birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. İyi bir adsorbentin temel özelliği, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

Günümüzde adsorpsiyon bir çok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

- i. Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir.
- ii. Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur.
- iii. İyonik Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür.

Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

- i. pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.
- ii. Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.
- iii. Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (yunus.hacettepe.edu.tr).

1.2 Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddeleri hücre yüzeyi veya içinde akümüle etmesidir. Bu biyolojik materyaller; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb.

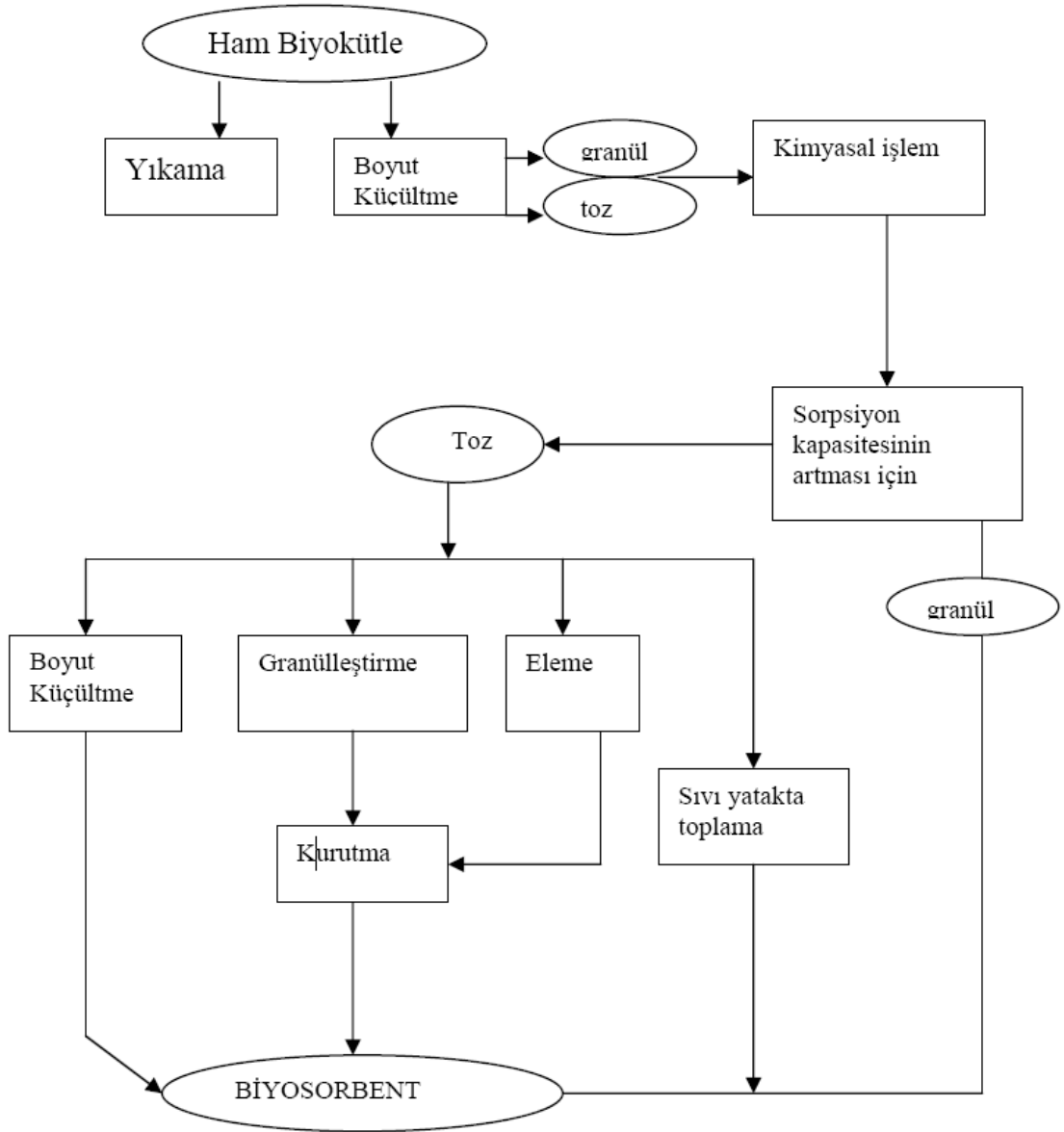
canlılardır (Sternberg ve Dorn, 2002). Bunun yanında son yirmi yıldır birçok biyokütle sorpsiyon karakteristikleri bakımından incelenmiştir. Bu biyoküteller karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu biyoküteller arasında mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkan biyoküteller, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları vb maddeler yer almaktadır (Chubar ve ark, 2004).

Canlı hücrelerin, sulu çevrelerinden metal katyonlarını toplayarak hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özellik olmasına rağmen, mikroorganizmaların ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliği üzerindeki çalışmalar yenidir (Sağ ve ark, 1998).

Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta ve bu endüstrilerden gelen atık sular kalıcı toksik etkiye sahip ağır metal iyonlarını önemli miktarlarda içermektedirler. Bu ağır metaller doğal konsantrasyonlarının üzerinde metal temizleme, metal işleme, elektronik kaplama, deri, boya, tekstil, seramik, cam ve fotoğrafçılık gibi çeşitli endüstriyel faaliyetlerden çevreye geçmektedir. Suyu çeşitli yollarla giren birçok kimyasal madde ve ağır metal, suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkileyerek doğanın dengesini bozmaktadır. Bu nedenle atık sularda mevcut ağır metal iyonlarının biyolojik arıtma öncesi giderilmesi gerekmektedir (Thezos ve Volesky 1982).

Su kalite kontrolleri çerçevesinde seyreltilerek çevreye verilen bu kirletici maddeler toprakta ve sulak alanlarda doğal yollarla tekrar konsantre olurlar ve bu yüksek konsantrasyon doğal ekosistemi olumsuz yönde etkiler. Metal bağlama kapasitesine sahip biyokütle türleri üzerindeki çalışmalar 1985 ten beri hız kazanmıştır. Bazı biyokütle türleri gerçekten ağır metal akümülyasyonunda çok etkilidirler. Arıtma amacıyla kullanılan biyokütellerin seçiminde kolay elde edilebilirlik önemli bir faktördür. Biyokütlenin doğada kolay bulunabilen hatta atık maddelerde bulunan türleri tercih edilmelidir. Bazı biyosorbentler herhangi bir öncelik olmaksızın ağır metalleri bağlayabilmesine rağmen bazıları sadece belli tip metalleri bağlayabilmektedir.

Metal biyosorpsiyonunda kullanılacak biyoküteller seçilirken göz önünde bulundurulması gereken en önemli faktör biyokütlenin kökenidir. Endüstriyel atıklardan veya doğadan elde edilebilen, ve hızlı üreyen mikroorganizmalar seçilmelidir. Alg, fungi, ya da bakteri gibi doğada çok bulunan biyokütellerin asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürülmesi, daha sonra kurutulup elenmesiyle biyosorbentler elde edilir (Volesky ve Vieira, 2000). (Şekil 1)



Şekil 1. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi

1.3 Biyosorpsiyon Mekanizması

Bazı biyokütleler ile ağır metal giderimi çalışmalarında, ölü (ısıtılarak öldürülmüş, asit/baz veya kimyasal işlemlerle öldürülmüş) veya canlı hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırılmış, çoğu kez ölü durumdaki mikroorganizmanın daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin de kirleticilerin hücreye taşınması sırasında engelleyici herhangi bir metabolik olayın gerçekleşmemesi, ölü hücre membranının

geçirgenliğinin artması ve mikroorganizmanın ölümünü takiben hücre yüzey özelliklerinin değişmesi olduğu açıklanmıştır.

Isıl işlem ile öldürme, formaldehit, deterjan gibi organik kimyasalların kullanımı, inorganik kimyasalların (NaOH, HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaHCO₃, CaCl₂) kullanımı gibi mikroorganizma hücrelerini öldüren bazı ön işlemler yapılmaktadır. Bu ön işlemlerin, kurutma ve granül hale getirme işlemlerinin biyosorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. (Thezos ve Volesky 1982).

Fazla miktarda biyosorbent kullanmak suretiyle oldukça fazla miktarda atıksu arıtmanın yanında mikroorganizmanın geri kullanımı da mümkündür. Desorpsiyon adı verilen bu işlem ile, mikroorganizmaların çeşitli asit çözeltileriyle yıkanması sonucu mikroorganizma tarafından alınan metal iyonlarının geri kazanımı bu metodun önemli avantajlarından. Desorpsiyon sonucu mikroorganizma bünyesinden geri alınan metal iyonlarının, metal geri kazanımını gerçekleştiren endüstrilere satılması ve böylece metalin yeniden kullanımı mümkündür (Volesky ve Vieira, 2000).

Biyosorpsiyon konusunda yapılan birçok çalışma, metal iyonlarından arındırılmış mikroorganizmaların da tekrar kullanımının mümkün olduğunu ve tekrar kullanılan mikroorganizmanın metal alım kapasitesinde önemli bir azalma olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte endüstriyel uygulamalarda toz halde kullanılan biyokütlenin, arıtma işleminin ardından ayrıştırılmasının zor olması, büyük miktarlarda biyokütle kaybı gibi sorunların yaşanması olasıdır. Buna çözüm olarak araştırmacılar biyokütlenin, biyopolimerik ya da polimerik matris içerisinde sabitlenmesini denemişlerdir. Mikrobiyal biyokütle düşük yoğunluklu, zayıf mekanik dayanıklılığa sahip ve sert olmayan küçük partiküllerden oluşur. Bu yüzden mikroorganizmalar serbest halde kullanıldıkları gibi immobilize edilerek de kullanılabilirler. İmmobilizasyon sistemi biyokütle; doğru boyut, mekanik dayanıklılık, sertlik ve gözenekli yapı sağlar. İmmobilizasyonda silika jel, sepiolit, gözenekli cam, poliüretan köpük gibi destek maddeleri kullanılmaktadır. İmmobilize edilmiş mikroorganizmaların serbest mikroorganizmalara göre kullanım süresi, mekanik dayanıklılık ve çözelti ortamından kolay ayrılması gibi üstünlükleri vardır. Tabi ki bu yöntemin önemli dezavantajları da vardır. Biyokütleye uygulanan bu ön işlem, maliyeti arttırdığı gibi organik kütle transfer kinetiklerini de ters yönde etkilemektedir. Bunun yanında biyokütlenin bir kısmı immobilize edildiği yatağın içinde kalacağından molekül bağlama verimliliği düşmektedir. (Aksu, 2005)

Desorpsiyon işleminin ardından metal iyonlarından arındırılmış olan mikroorganizmaların, gömülerek ya da yakılarak bertaraf edilmesi mümkün olmakla birlikte (Volesky ve Vieira, 2000), biyosorpsiyon metodunun henüz endüstriyel uygulamalarda kullanılmıyor olması nedeniyle bu konu hakkında detaylı bilgiler mevcut değildir. Ağır metal giderimi için kullanılacak biyosorbentin özellikle selülozik yapıda olması önerilmektedir. Biyokütlenin metalleri bağlayan bölümü, kimyasal bileşikler içeren biyokütle hücreleridir. Bazı mikrobiyal biyokütlelerin metalik iyonlara karşı gösterdiği güçlü biyosorbent davranışı, mikroorganizma hücrelerinin kimyasal yapısının bir fonksiyonudur. Birçok mikroorganizmanın hücre duvarları negatif yüklüdür ve hücre duvarındaki kimyasal fonksiyonel gruplar çözeltideki metal iyonları ile birleşme eğilimi gösterirler. Metalleri biyokütleyle bağlayan kimyasal gruplar arasında; kitinin acetamido grubu; mantarın polisakkarit yapısı; nükleik asitlerdeki amino ve fosfat grupları; proteinlerdeki amido, amino, karboksil gruplar; polisakkaritlerdeki hidroksiller; alglerdeki polisakkaritler içinde bulunan karboksil ve sülfatlar yer alır.

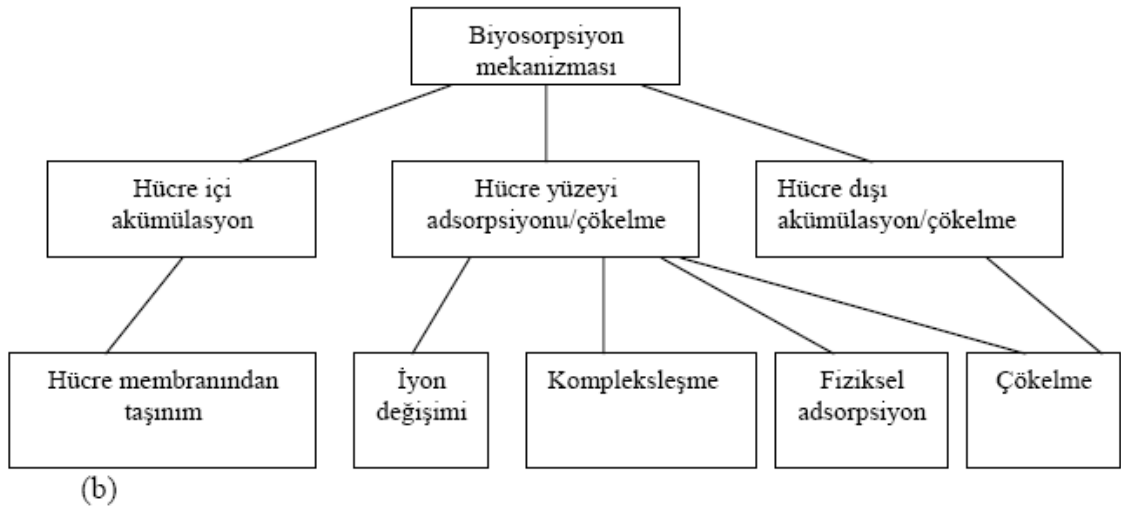
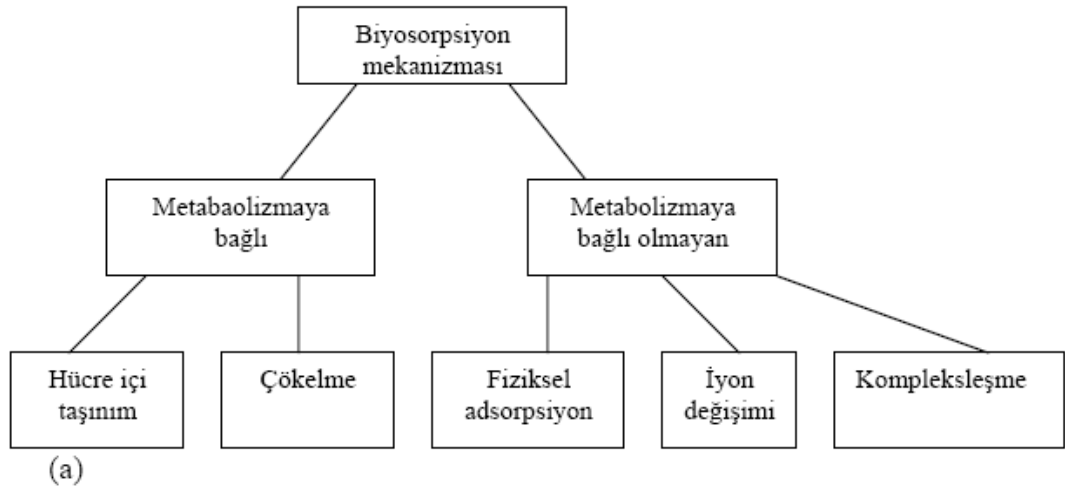
Mikroorganizmalarla metal adsorpsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur: (Şekil 2)

1.basamak; organizma yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamağa genellikle pasif giderim denir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten sonra dengeye ulaşılır. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucudur. Mikroorganizmanın, sulu ortamlardan hücre yüzeyine metal adsorplamasını açıklamaya çalışan çeşitli hipotezler ileri sürülmektedir:

- Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak ve/veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorplanabilir. Bu olaya iyonik adsorpsiyon adı da verilir. Hücre duvarındaki polisakkaritler; sülfat, amino, ve karboksil gruplarını içerir. Alkal polisakkaritlerin çoğu, örneğin kahverengi ve kırmızı deniz alglerinin yapısal bileşeni sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşmaktadır. Çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirir.
- İkinci hipotez ise, bazı mikroorganizmaların hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyebildikleri, bu polimerlerin çözeltiden metal iyonlarını bağlayabilme yeteneğine sahip olduklarıdır.
- Hücre duvarındaki proteinler metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluştururlar. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot ve oksijeni; hidroksil, amino, fosfat gibi grupları, iyonların metal iyonları ile yer değiştirmesi

için uygundur. Amfolit karakterde olan proteinlerde, molekülün türüne göre belirli bir izoelektrik pH'sı vardır. Pozitif yüklü metal iyonlarının izoelektrik noktanın altında katyonik bir karakter taşıyan protein moleküllerinin içerdiği grupların aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirdikleri, izoelektrik noktanın üstündeki pH'larda ise negatif yüklü reaksiyon alanlarıyla kompleksler oluşturarak adsorplandıkları düşünülebilir. Dolayısıyla ortam pH'sının ağır metal adsorpsiyonunda etkin bir parametre olması öngörülebilir.

- Bazı mikroorganizmaların yüzeylerinde yüksek molekül ağırlıklı polifosfatlar veya kimyasal olarak bunlara benzeyen gruplar, metali kompleksleri şeklinde kendilerine bağlarlar. Örneğin *Citrobacter cp.* hücrelerinde bulunan organik fosfattan, inorganik fosfatı serbest bırakan fosfataz enzimi ağır metalin, hücreye bağlı metal fosfat olarak çökmesini sağlar (Thezos ve Volesky 1982). 2.basamak; metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır. Bu basamağa aktif giderim denir. (Veglio ve Beolchini, 1997)



Şekil 2. Biyosorpsiyon mekanizması

Bu araştırmada sulak alanlarda yaygın olarak bulunan 5 farklı bitki türünün cansız bitki kısımlarının (*Chara canescens*, *Groenlandia densa*, *Schoenoplectus lacustris*, *Tamarix tetrandra*, *Salix alba*, *Myriophyllum verticillatum*, *Butomus umbellatus*, *Ranunculus sphaerospermum*) endüstriyel atık sular için biyoarıtıcı olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır. Ayrıca bitkilerin farklı metalleri soğurma yetenekleri istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır. Potansiyel biyoarıtıcıların asidik ya da bazik ön işleme tabi tutulmalarının metal alınımını etkileyip etkilemediği belirlenmiştir.

1.4 Literatür Özeti

Özer ve arkadaşları, ağır metallerin yeşil yosun üzerine biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının, *Cladophora crispata* üzerine adsorpsiyonu için optimum pH ve sıcaklık değerlerini saptamışlardır. Pb(II) için en uygun pH 5, sıcaklık 25⁰C, Cr(VI) için optimum pH 1 ve sıcaklık 25⁰C olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve adsorpsiyon denge verisinin çalışılan metal konsantrasyonları için Freundlich ve Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Özer ve ark, 1994).

Nourbaksh ve arkadaşları, Cr(VI) iyonunun cansız *Chlorella vulgaris*, *Cladophora crispata*, *Zoogloea ramigera*, *Rhizopus arrhizus* ve *Saccharomyces cerevisia* ile biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Başlangıç pH değerinin, biyokütlenin metal giderim kapasitesini etkilediği, bütün mikroorganizmalar için optimum başlangıç pH değerinin 1–2 olduğunu saptamışlardır. Adsorpsiyon hızının, artan başlangıç iyon konsantrasyonu ile arttığını gözlemişler ve bütün mikroorganizmalar için Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitlerini bulmuşlardır (Nourbaksh ve ark 1994).

Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının birlikte, ikili iyon karışımından C. Vulgaris hücrelerine biyosorpsiyonu Aksu ve Açıkel (1999) tarafından tek basamaklı kesikli reaktörde ağır metalleri içeren atık su hacmi / biyosorbent miktarının fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sorpsiyon olayı yarışmalı, çok bileşenli Freundlich adsorpsiyon izotermi ile ifade edilmiştir (Aksu ve Açıkel, 1999).

Sağ ve Kutsal (2000), Fe(II), Cr(VI), Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının *Zoogloea ramigera* (aktive edilmiş aktif çamur bakterisi) ve *Rhizopus arrhizus* (filament fungus) ile biyosorpsiyonunu, başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda Langmuir modelinin, metal-mikroorganizma sistemlerine uygulanabilirliğini kontrol etmişlerdir. Termodinamik veriler Cu(II), Ni(II) biyosorpsiyonunun ekzotermik, Fe(III), Cr(VI) ve Pb(II) biyosorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir (Sağ ve Kutsal 2000)

Aksu ve Dönmez (2001), sulu çözeltilerden Cu(II) iyonu giderimini, canlı (işlem görmemiş) ve işlem görmüş (kurutulmuş, otoklav edilmiş, perklorik asit ile yıkanmış, etanol ile yıkanmış, formaldehit ile işlem görmüş) *Candida sp.* ile incelemişlerdir. Canlı ve işlem görmüş mikroorganizma için optimum pH 5 olarak bulunmuştur. Mikroorganizmayı öldürmek için kullanılan bütün metotlar, formaldehit ile işlem dışında *Candida* hücrelerin biyosorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Canlı, otoklav edilmiş ve formaldehit ile işlem görmüş hücrelerde

önce hızlı yüzeye bağlanma, ikinci basamakta daha yavaş hücre içine Cu(II) iyonunun alınmasıyla devam etmektedir. Diğer türlü işlem görmüş hücrelerde, sadece yüzeye tutunma meydana gelmektedir. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modelleri işlem görmüş ve görmemiş hücrelerle kısa süreli biyosorpsiyonu tanımlamaya yeterlidir (Aksu ve Donmez, 2001)

Nuhoğlu ve arkadaşları, Cu (II) iyonunun *Ulothrix zonala* alg üzerine adsorpsiyonunu kesikli sistemde incelemiştir. Denge biyosorpsiyon seviyesi üzerine temas süresi ve başlangıç metal konsantrasyonu etkisi saptanmıştır. Ayrıca adsorbent konsantrasyonunun etkisinde incelenmiştir. Deneysel veriler Langmuir modele uyarlanmıştır. Adsorpsiyon prosesi için serbest enerji - 12.60 kJ / mol olarak bulunmuştur. *Ulothrix zonala* nın atık sulardan metal giderimi için ve metallerin geri kazanılması için uygun bir biyosorbent olduğuna karar verilmiştir (Nuhoğlu ve ark, 2002).

Özer ve Özer, Pb (II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının inaktif *Saccharomyces cerevisiae* üzerine biyosorpsiyonunu başlangıç pH, başlangıç iyon konsantrasyonu ve sıcaklık fonksiyonu olarak incelemiştir. Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) biyosorpsiyonuna ait deneysel denge verisine Langmuir modeli uygulanmış, 25⁰C da maksimum metal tutulması sırasıyla 270.3, 46.3 ve 32.6 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca biyosorpsiyon ısıları da hesaplanmıştır. Sonuçlar Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) biyosorpsiyonunun karakter olarak fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve ekzotermik özellik taşıdığını göstermektedir (Özer ve Özer, 2003)

Hawari Ve Mulligon peynir üretimine ait atıksu arıtım tesisinin aneorobik reaktöründen elde ettikleri aneorobik granüler çamuru kuruturak elde ettikleri biyokütleyi, Ca(OH)₂ ile işlem sonrası biosorbent olarak kullanım olanaklarını araştırmışlardır. Biyokütlenin Ca formunun, kation değiştirme kapasitesi 111 meşdeğer / 100g olarak saptanmış olup bu değer ticari iyon değiştirici reçinelerin kapasitesine yaklaşmaktadır. Pb(II), C d(II), Cu(II) ve Ni(II) için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırayla 255, 60, 55 ve 26 mg/g olarak bulunmuştur (Hawari Ve Mulligon, 2006).

Sağ ve ark (1995 a) tarafından yapılan bir çalışmada immobilize *Zooglea ramigera* ile Ca-aljinatın Cu (II) giderimi karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Immobilize *Z. ramigera* ile % 94.3 Cu (II) giderimine ulaşılırken, Ca-aljinatın Cu (II) giderim kapasitesi % 63.8 olarak belirlenmiştir (Sağ ve ark, 1995)

Sağ ve ark (1995 b) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, *Zooglea ramigera* ve *Rhizopus arrhizus*'un Pb (II) giderim kapasiteleri üzerine pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Her iki

mikroorganizma için en iyi giderim pH 4.5-5.0 aralığında ve 25-45 °C sıcaklığında elde edilmiştir (Sağ ve ark, 1995)

Sing ve Yu (1998) tarafından yapılan bir çalışmada sucul solüsyonlardaki Cu(II) katyonlarının canlı *Phanerochaete chrysosporium* misel peletlerine adsorbsiyonunda metal konsantrasyonunun, pH'nın, organik solventlerin ve yaygın bazı katyonların etkisi araştırılmıştır. *P. chrysosporium* tarafından en iyi Cu (II) gideriminin pH 6.0'da olduğu ve pH'nın metal adsorbsiyonunda ve desorbsiyonunda önemli bir rolü olduğu vurgulanmıştır (Sing ve Yu, 1998).

Sağ vd.(1998) *Rhizopus arrhizus* ve *Chlorella vulgaris* ile ikili metal karışımlarından Cr (VI), Fe (III) ve Cu (II)' in eş zamanlı adsorbsiyonunu araştırmış ve tek bileşenli sistemler ile karşılaştırılmıştır. Cr (VI) ve Fe (III) biyosorbsiyonu için optimum pH 2.0 olarak saptanmış, buna karşın Cu (II)' in daha yüksek biyosorbtif giderimi pH 4.0'de elde edilmiştir. Her iki mikroorganizma üzerinde Cr (VI)-Fe (III) ve Cr (VI)-Cu (II)'ın karşılıklı etkileşimlerinin antagonistik olduğu tespit edilmiştir (Sağ ve ark, 1998)

Yetiş vd. (2000) tarafından yapılan çalışmada lignolitik bir beyaz-çürükçül fungus olan *Phanerochaete chrysosporium*'un canlı ve ölü hücreleri ile Pb (II)'un giderimi çalışılmıştır. Kinetik çalışmalar ilk bir saat içerisinde çok hızlı bir yüzey adsorbsiyonunun olduğu ve ikinci saatte metalin yavaş intrasellüler difüzyonunun meydana geldiği iki basamaklı bir işlemi göstermektedir. Farklı üreme fazlarından alınan biyokütlelerin Pb (II) için farklı adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmış ve genç hücrelerin Pb (II) için en yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur (Yetiş ve ark, 2000).

Say ve ark (2001) *Phanerochaete chrysosporium* kuru fungal biyomasına 5-500 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda ağır metallerin (Cd (II), Pb(II) ve Cu (II)) biyosorbsiyonunu araştırmış ve fungal biyomasa ağır metal biyosorbsiyonunun deneysel koşullara özellikle de ortamın pH'sına ve ağır metal iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu gösterilmiştir (say ve ark, 2001).

Bayramoğlu ve ark. (2003) bir beyaz çürükçül fungus olan tutuklanmış *Trametes versicolor*'u ağır metal iyonlarının biyosorbsiyonunda kullanmıştır. *T. Versicolor* miselleri karboksimetilsellüloz (CMC) boncuklarına tutuklanarak, fungus sporları 30oC'de 3 gün inkübasyona bırakılmış ve inkübasyondan sonra Cu (II), Pb (II) ve Zn (II) iyonlarının biyosorbsiyonu için kullanılmıştır. Tutuklanmış *T. versicolor*'un Cu (II), Pb (II) ve Zn (II) iyonlarının gideriminde başarılı olduğu bulunmuş ve biyosorbsiyonunun ortam pH'sı ve

ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu gibi deney koşullara bağlı olduğu gösterilmiştir (Bayramoğlu ve ark, 2003).

Yan ve Viraraghavan (2003) NaOH ile işlem görmüş canlı ve ölü *Mucor rouxii* biyomasının kurşun, kadmiyum, nikel ve çinkonun biyosorbsiyonunda kullanılabilirliğini farklı pH aralıklarında araştırmışlardır. Çalışmada düşük pH'nın ölü biyomasın biyosorbsiyon kapasitesini düşürdüğü bulunmuştur. pH 3.0'ten düşük pH'nın metal iyonlarının biyosorbsiyonu inhibe ettiği ve pH 4.0 ve üzerinde biyosorbsiyonda kesin olarak bir artış olduğu tespit edilmiştir. Canlı biyomasın ise pH 5.0'te en iyi biyosorbsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Metal iyonlarının ölü biyomas tarafından alınımların sırası Pb (II), Zn (II), Cd (II) ve Ni (II)'dir. Sonuç olarak NaOH ile işlem görmüş *Mucor rouxii* biyomaslarının çalışılan ağır metalleri gidermede yüksek adsorbsiyon kapasitesi gösterdiği ve pH'nın biyosorbsiyonda önemli bir parametre olduğu bulunmuştur (Yan ve Viraraghavan 2003).

Iqbal ve Edyvean (2003) Pb (II), Cu (II) ve Zn (II) gibi ağır metallerin sucul solüsyonlardan gideriminde yeni bir biyosorbent sistemi olarak banyo süngeri içinde tutuklanmış fungus biyomasının performansını test etmiştir. Banyo süngeri içinde tutuklanmış fungus biyomasının (BSİİFB) seçimli olarak bu ağır metalleri etkili bir şekilde giderdiği rapor edilmiştir. Ağır metal iyonlarının giderim sırası Pb (II)> Cu (II)>Zn (II) olarak bulunmuştur. BSİİFB'nin rejenerasyon çalışması 50 mM HCl ile yapılmış ve desorbsiyon veriminin %98'e kadar yükseldiği görülmüştür. Adsorbentin beş adsorbsiyon-desorbsiyon döngüsü için önemli bir kayıp olmadan verimli olduğu bulunmuştur (Iqbal ve Edyvean, 2003).

Sheng ve Ting. (2004) tarafından yapılan çalışmada ise *Sargassum sp.*, *Padina sp.*, *Ulva sp.* ve *Gracillaria sp.*'nin kurşun, bakır, kadmiyum, çinko ve nikel için biyosorbsiyon performansları araştırılmıştır. pH'nın biyosorbsiyon kapasitesini önemli derecede etkilediği ve verimli bir ağır metal giderimi için yüksek pH'nın avantaj olduğu bulunmuştur. Deneylerde 60 dakika içerisinde % 90 ve üstünde giderim olduğu saptanmıştır. Her bir algin çalışılan ağır metaller için farklı adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur (Sheng ve Ting, 2004).

2. MATERİYAL ve METOD

5 farklı bitki türüne ait örnekler (*Chara canescens* (Ek 1), *Groenlandia densa* (Ek 2), *Schoenoplectus lacustris* (Ek 3), *Tamarix tetrandra* (Ek 4), *Salix alba* (Ek 5), *Myriophyllum verticillatum* (Ek 6), *Butomus umbellatus* (Ek 7), *Ranunculus sphaerospermum* (Ek 8)) Sultan Sazlığı'ndaki farklı istasyonlardan toplandı. Örnekler laboratuara getirilerek, önce çeşme suyuyla sonra saf su ile yıkandı. Daha sonra 60°C'de 24 saat etüvde kurutuldu. Yıkanıp kurutulan bitki örnekleri 2 gruba ayrıldı. 1. grup 0.1 M HCl'de 1 saat bekletildi ve tekrar yıkandı. 2. grup 0.1 M NaOH'de 1 saat bekletilerek sonra tekrar yıkandı. Farklı ön işlemlere tabi tutulan bitki örnekleri 60 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu ve kurutulan materyal paslanmaz çelik gövdeli öğütücüde öğütüldü. Örnekler 2 mm lik eleklerle elendikten sonra selüloz zarflar içerisinde saklandı.

Endüstriyel atık su numuneleri, organize sanayi bölgesi atık su deşarj kanalından alındı. Su örneklerinin alınmasında su alma kapları kullanıldı. Alınan su örnekleri polietilen kaplar içerisinde en kısa sürede laboratuvara getirildi. Laboratuvara getirilen su numuneleri süspansiyon haldeki maddelerin uzaklaştırılması için süzüldü. Süzüntüden 50 ml alınarak HNO₃ ile asidifiye edildi ve analize kadar buzdolabında bekletildi. Geriye kalan süzüntüden 3 adet 300 ml lik erlen mayere aktarıldı. Öğütülmüş bitki örneklerinden 100 gram tartılarak her bir su numunesine atıldı. Erlen mayerler ısıtmalı karıştırıcıda (120 rpm ve 60 °C) 2 saat bekletildi. Karışım filtre kağıdıyla süzüldü, süzüntüden 50 ml alınarak analiz işlemine kadar polietilen saklama kaplarında buzdolabında bekletildi.

Örneklerin metal analizleri Agilent 7500a Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) ile yapıldı. Analizler üç tekrarlı olacak şekilde yapıldı (n=3). Ön işleme tabi tutulmuş bitkilerin metalleri yüzde olarak uzaklaştırma oranları $X=(a-b)/a \times 100$ formülü ile hesaplandı. Formülde a;işleme tabi tutulmamış atık sudaki metal konsantrasyonu, b; ön işlem sonrası atık sudaki metal konsantrasyonunu ifade etmektedir. Dataların normal dağılıp dağılmadığını ve varyansların homojenliğini test etmek için Kolmogorov-Smirnov ve Levene testleri kullanıldı. Varyansların heterojenitesi durumunda ise datalara ln (x+1) dönüşümü uygulandı. Asit baz uygulamaları arasındaki farklılığın önemliliğini test etmek için t-testleri yapıldı. Uygulama ve bitki çeşitliliğinin absorpsiyon üzerine etki büyüklüklerini ve önemliliği test etmek için iki yönlü varyans analizi (Two-way ANOVA) yapıldı. Süre ve konsantrasyonun sinerjistik veya antagonistik etkilerini belirlemek için kısmi eta kare (partial η^2) değeri

hesaplandı. İstatistiksel önemlilik eşik değeri olarak 0.05 kabul edildi. Tüm istatistiksel analizler SPSS 15.0 paket programı ile yapıldı.

3. BULGULAR

3.1 Cu

Tablo 1'e göre hem ön işlem hem de kullanılan bitki türü atık sulardan Cu absorpsiyonundaki varyansı açıklamada etkilidir. Ancak, bitki türü değişiminin ön uygulamaya göre daha etkin olduğu görülmektedir. Ayrıca, ön uygulama ve bitki türünün sinerjistik etkisi de belirlenmiştir ($\eta^2=0,95$; $p<0.001$).

Tablo 1. Cu absorpsiyonu üzerine asit-baz uygulaması ile çalışılan bitkilerin etki büyüklüklerinin iki yönlü varyans analizi (Two-way ANOVA) sonuçları

	df	F	Sig.	Kısmi η^2 değeri
Reaktif	1	9,222	0,005	0,224
Tur	7	87,295	<0,001	0,950
Reaktif * Tur	7	83,340	<0,001	0,948
Error	32			

*df; serbestlik derecesi

Fig. 1. incelendiğinde *G. densa*, *T. tetrandra*, *C. canescens* ve *R. Sphaerospermum*'un kurutulmuş bitki kısımları asitle ön işleme tabi tutulduğunda, bazla muamele edilen örneklerle göre Cu'ın atık sudan uzaklaştırılmasında daha etkili olduğu görülmektedir. Fakat *B. umbellatus*, *M. verticillatum* ve *S. alba* için ise bazik muamelelerin asidik muameleye göre daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

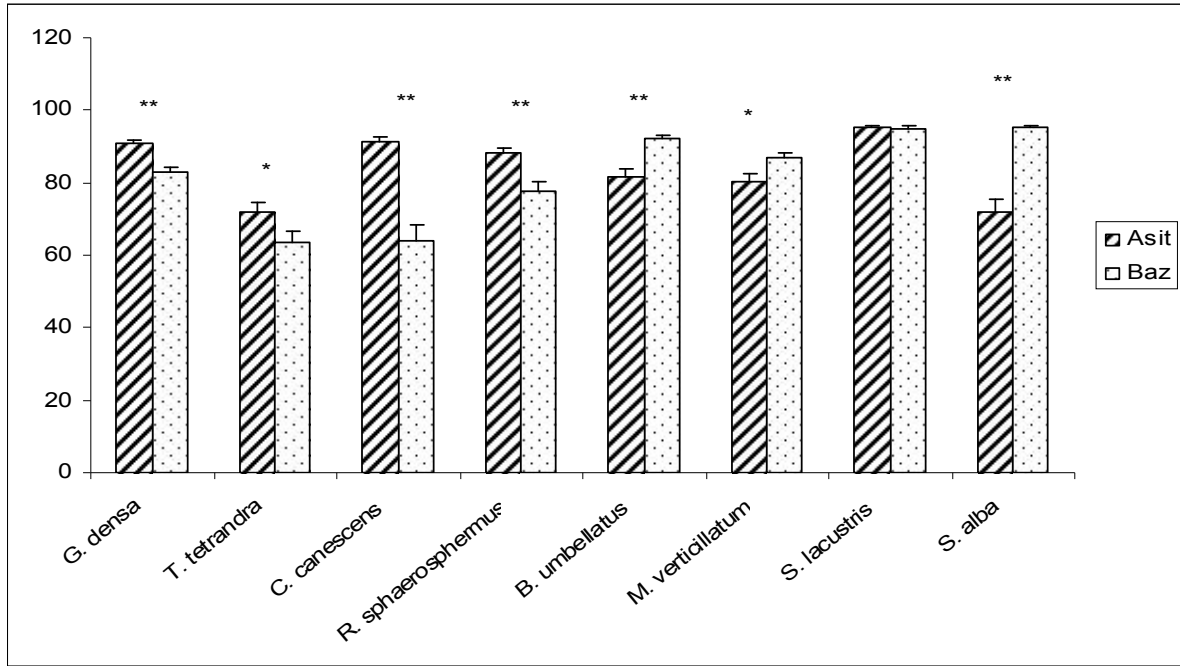


Fig 1 . Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Cu yüzdeleri. Çubuklar standart hata değerlerini göstermektedir. * $p<0.05$; ** $p<0.01$ düzeyinde asit ve baz uygulamaları arasındaki farkın anlamlı olduğunu göstermektedir.

3.2. Pb

Bu çalışmada, endüstriyel atık sulardan Pb uzaklaştırması için *G. densa*, *C. canescens* ve *R. sphaerospermum* ve *M. verticillatum*'da asidik ön işlemin bazik ön işleme göre daha etkili olduğu belirlenmiştir. Diğer bitki örnekleri için istatistiksel bir fark belirlenememiştir. Kurutulmuş bitki örneklerini ön işleme tabi tutmanın Pb absorpsiyonunu önemli derecede etkilediği ($\eta^2=0,609$; $p<0.001$), ayrıca bitki türü farklılığının da Pb akümülyasyonunu açıklamada etkili olduğu görülmüştür ($\eta^2=0,865$; $p<0.001$) (Tablo 2). Bunlara ek olarak, reaktif-tür interaksiyonunun Pb absorpsiyonunu açıklamada istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir.

Tablo 2. Pb absorpsiyonu üzerine asit-baz uygulaması ile çalışılan bitkilerin etki büyüklüklerinin iki yönlü varyans analizi (Two-way ANOVA) sonuçları

	df	F	Sig.	Kısmi η^2 değeri
Reaktif	1	49,764	<0,001	0,609
Tur	7	29,314	<0,001	0,865
Reaktif * Tur	7	12,503	<0,001	0,732
Error	32			

*df, serbestlik derecesi

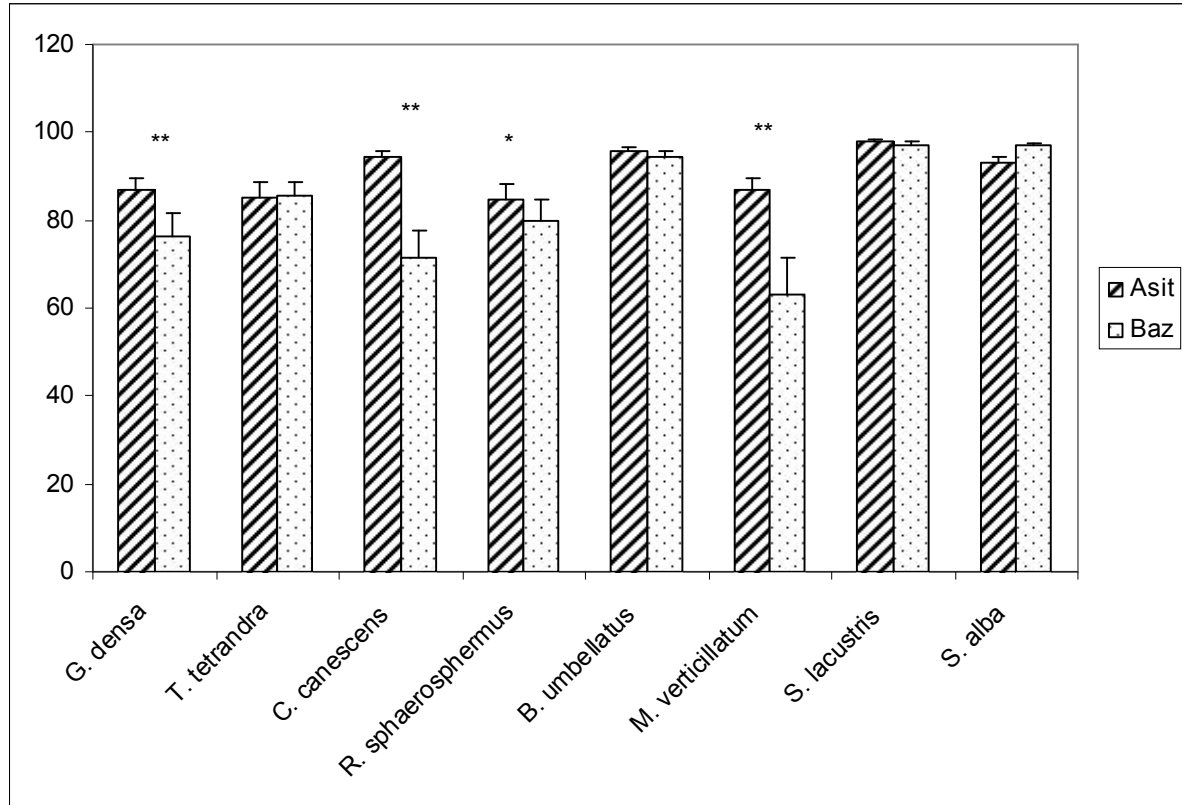


Fig 2. Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Pb yüzdeleri. Çubuklar standart hata değerlerini göstermektedir. * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$ düzeyinde asit ve baz uygulamaları arasındaki farkın anlamlı olduğunu göstermektedir.

3.3 Cd

Tablo 3 incelendiğinde ise Cd absorpsiyonundaki varyansı açıklamada ön işlemin istatistiksel olarak önemli olduğu fakat varyansı açıklamada bitki türünün daha etkili olduğu görülmektedir($p<0,001$). Bütün bunlara ek olarak reaktif ve türün sinerjistik etkisinde istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($\eta^2=0,467$).

Tablo 3. Cd absorpsiyonu üzerine asit-baz uygulaması ile çalışılan bitkilerin etki büyüklüklerinin iki yönlü varyans analizi (Two-way ANOVA) sonuçları

Tablo 3. Cd absorpsiyonu üzerine asit-baz uygulaması ile çalışılan bitkilerin etki büyüklüklerinin iki yönlü varyans analizi (Two-way ANOVA) sonuçları

	df	F	Sig.	Kısmi η^2 değeri
Reaktif	1	6,259	0,018	0,164
Tur	7	5,617	<0,001	0,551
Reaktif * Tur	7	4,005	0,003	0,467
Error	32			

*df; serbestlik derecesi

Cd akümüasyonu incelendiğinde asit ile ön işleme tabi tutulan *G. densa*, *T. tetrandra*, *R. sphaerospermum*, *B. umbellatus*, *S.lacustris* ve *S.alba* örnekleri bazla muamale edilen örneklerle göre Cd'nın atık sudan uzaklaştırılmasında daha etkin olduğu görülmektedir. Aksine *C. canescens* ve *M. Verticillatum* örneklerinde ise bazla ön işleme tabi tutulan örneklerin asitle muamale edilmiş örneklerle göre daha yüksek konsantrasyonda Cd alınımı olduğu belirlenmiştir (Fig. 3).

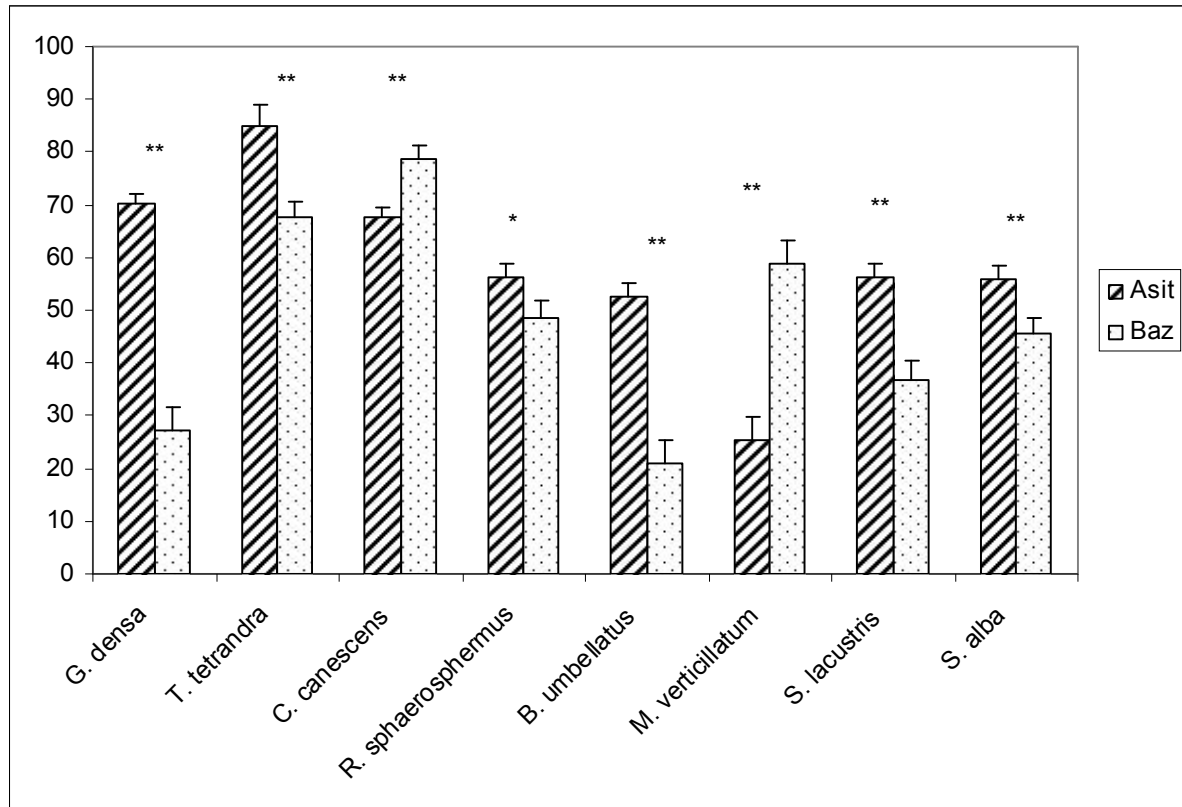


Fig 3. Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Cd yüzdeleri. Çubuklar standart hata değerlerini göstermektedir. * $p<0.05$; ** $p<0.01$ düzeyinde asit ve baz uygulamaları arasındaki farkın anlamlı olduğunu göstermektedir.

3.4 Zn

Tablo 4 incelendiğinde ise reaktif ve türün varyansı açıklamada ayrı ayrı oldukça önemli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ön uygulama ve bitki türünün birlikte etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu bulunmuş ($p < 0,001$), varyansı açıklamada etki büyüklüğü hesaplanmıştır ($\eta^2=0,862$).

Tablo 4. Zn absorpsiyonu üzerine asit-baz uygulaması ile çalışılan bitkilerin etki büyüklüklerinin iki yönlü varyans analizi (Two-way ANOVA) sonuçları

	df	F	Sig.	Kısmi η^2 değeri
Tur	7	247,744	<0,001	0,982
Reaktif	1	239,930	<0,001	0,882
Tur * Reaktif	7	28,547	<0,001	0,862
Error	32			

*df; serbestlik derecesi

Zn göz önüne alındığında ise ön muamele sonrası bioabsorpsiyonda *T. tetrandra* ve *M. verticillatum* için asit ve baz muameleleri arasında bir fark bulunamamış fakat *G. densa*, *C. canescens*, *R. sphaerospermum*, *B. umbellatus*, *S. lacustris* ve *S. alba* örneklerinde baz ile ön işleme tabi tutulan örneklerdeki bioabsorpsiyonun asitle muamale edilmiş örneklere göre oldukça etkili olduğu istatistiksel olarak belirlenmiştir (Fig. 4).

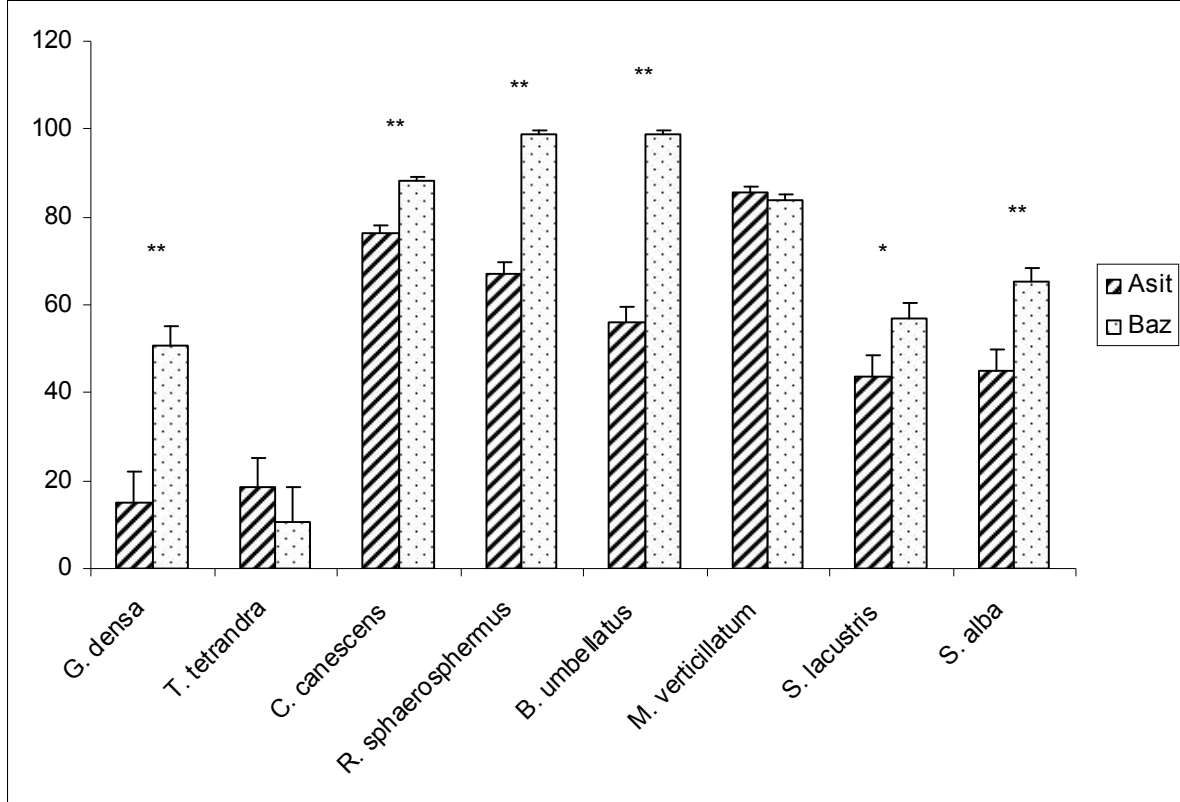


Fig 4. Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Zn yüzdeleri. Çubuklar standart hata değerlerini göstermektedir. * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$ düzeyinde asit ve baz uygulamaları arasındaki farkın anlamlı olduğunu göstermektedir

3.5 Cr

Fig. 5. incelendiğinde sadece *C. canescens* ve *S.lacustris* türlerinde asitle işlem görmüş örneklerin bazla muamale gören örneklere göre daha yüksek oranda Cr bioabsorpsiyonu yaptığı belirlenmiş diğer bütün numelerdedeki ön işlemler sonrası bioabsorpsiyonu arasında istatistiksel olarak bir fark bulunamamıştır. Tablo 5 incelendiğinde ise Cr absorpsiyonundaki varyansı açıklamada ön işlemin istatistiksel olarak önemli olduğu fakat varyansı açıklamada bitki türünün daha etkili olduğu görülmektedir($p<0,001$). Bütün bunlara ek olarak reaktif ve türün sinerjistik etkisinde istatistiksel olarak oldukça önemli olduğu belirlenmiş ve etki büyüklüğü hesaplanmıştır ($p<0,001$; $\eta^2=0,695$).

Tablo 5. Cr absorpsiyonu üzerine asit-baz uygulaması ile çalışılan bitkilerin etki büyüklüklerinin iki yönlü varyans analizi (Two-way ANOVA) sonuçları

	df	F	Sig.	Kısmi η^2 değeri
Reaktif	1	5,491	0,025	0,146
Tür	7	25,503	<0,001	0,848
Reaktif * Tür	7	10,395	<0,001	0,695
Error	32			

*df; serbestlik derecesi

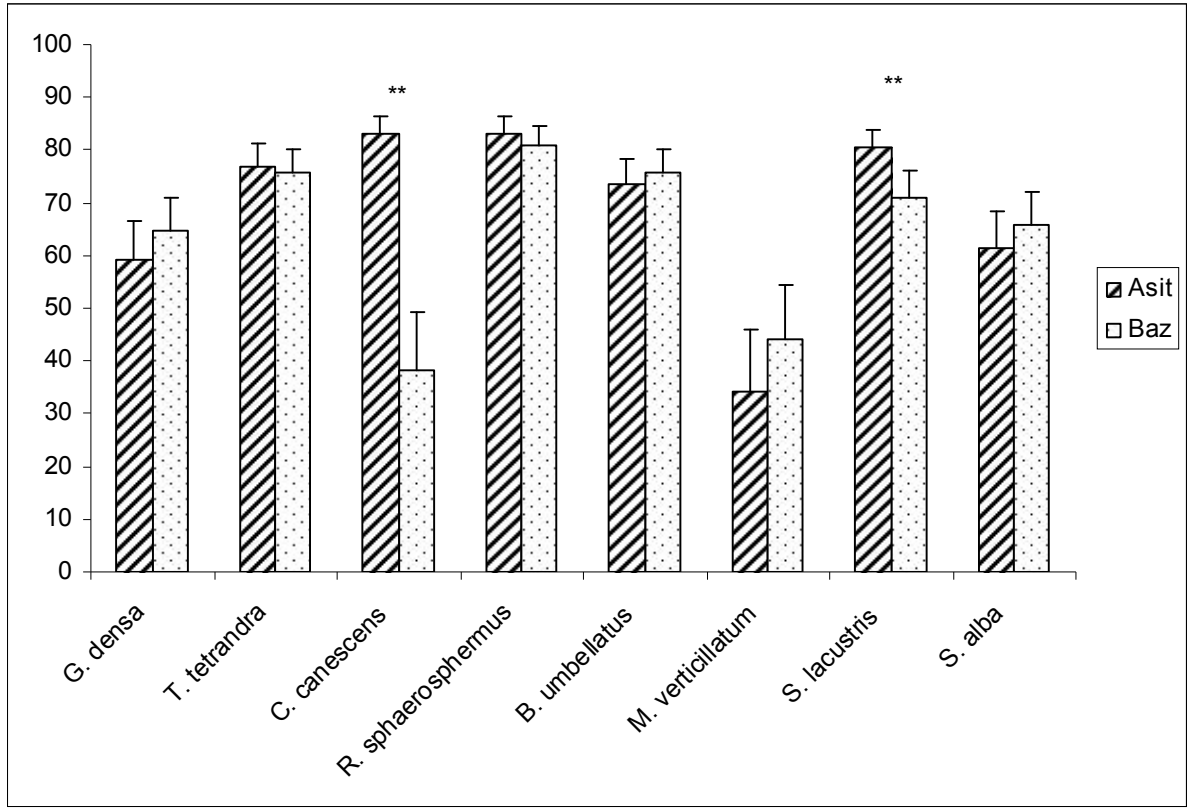


Fig 5. Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Cr yüzdeleri. Çubuklar standart hata değerlerini göstermektedir. * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$ düzeyinde asit ve baz uygulamaları arasındaki farkın anlamlı olduğunu göstermektedir

3.6 Co

Fig. 6. incelendiğinde *G. densa*, *C. canescens* ve *B. umbellatus*'un kurutulmuş bitki kısımları asitle ön işleme tabi tutulduğunda, bazla muamele edilen örneklerle Co'nun atık sudan uzaklaştırılmasında daha etkili olduğu görülmektedir. Fakat *S. alba* için ise bazla muamelelerin asidik muameleye göre daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer bitki örnekleri için ise ön işlemler arasında herhangi bir istatistiksel bir fark bulunamamıştır. Tablo 6'ya göre hem ön işlem hem de kullanılan bitki türü atık sulardan Co absorpsiyonundaki varyansı açıklamada etkilidir. Ayrıca, ön uygulama ve bitki türünün sinerjistik etkisi de belirlenmiştir ($\eta^2=0,95$; $p<0.001$).

Tablo 6. Co absorpsiyonu üzerine asit-baz uygulaması ile çalışılan bitkilerin etki büyüklüklerinin iki yönlü varyans analizi (Two-way ANOVA) sonuçları

	df	F	Sig.	Kısmi η^2 değeri
Tur	7	373,288	<0,001	0,988
Reaktif	1	191,811	<0,001	0,857
Tur * Reaktif	7	101,257	<0,001	0,957
Error	32			

*df; serbestlik derecesi

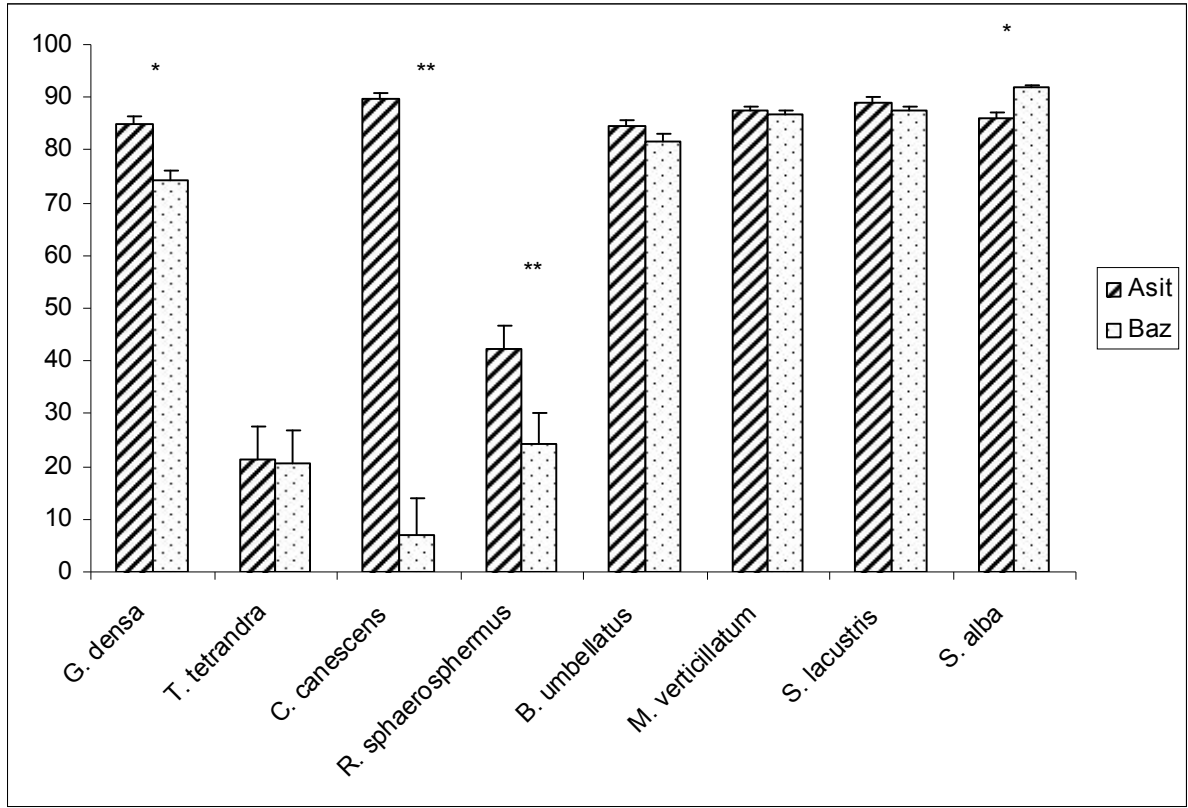


Fig 6. Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Co yüzdeleri. Çubuklar standart hata değerlerini göstermektedir. * $p<0.05$; ** $p<0.01$ düzeyinde asit ve baz uygulamaları arasındaki farkın anlamlı olduğunu göstermektedir

3.7 Ni

Ni akümülayonu incelendiğinde baz ile ön işleme tabi tutulan *G. densa*, *C. canescens* *R. sphaerospermum* *B. umbellatus* *M. verticillatum* ve *S. alba* örnekleri asitle muamale edilen örneklere göre Ni'in atık sudan uzaklaştırılmasında daha etkin olduğu görülmektedir. Buna karşılık sadece *T. tetrandra* örneklerinde asitle ön işleme tabi tutulan örneklerin bazla muamale edilmiş örneklere göre daha yüksek konsantrasyonda Ni alınımı olduğu belirlenmiştir (Fig 7). Tablo 7 incelendiğinde hem ön işlem hem de kullanılan bitki türü atık sulardan Ni absorpsiyonundaki varyansı açıklamada etkilidir ($p<0,001$). Ayrıca, reaktif ve türün sinerjistik etkisinde istatistiksel olarak oldukça önemli olduğu belirlenmiş ve etki büyüklüğü hesaplanmıştır ($p<0,001$; $\eta^2 = 0,966$).

Tablo 7. Ni absorpsiyonu üzerine asit-baz uygulaması ile çalışılan bitkilerin etki büyüklüklerinin iki yönlü varyans analizi (Two-way ANOVA) sonuçları

	df	F	Sig.	Kısmi η^2 değeri
Reaktif	1	556,616	<0,001	0,946
Tür	7	205,512	<0,001	0,978
Reaktif * Tür	7	131,124	<0,001	0,966
Error	32			

*df, serbestlik derecesi

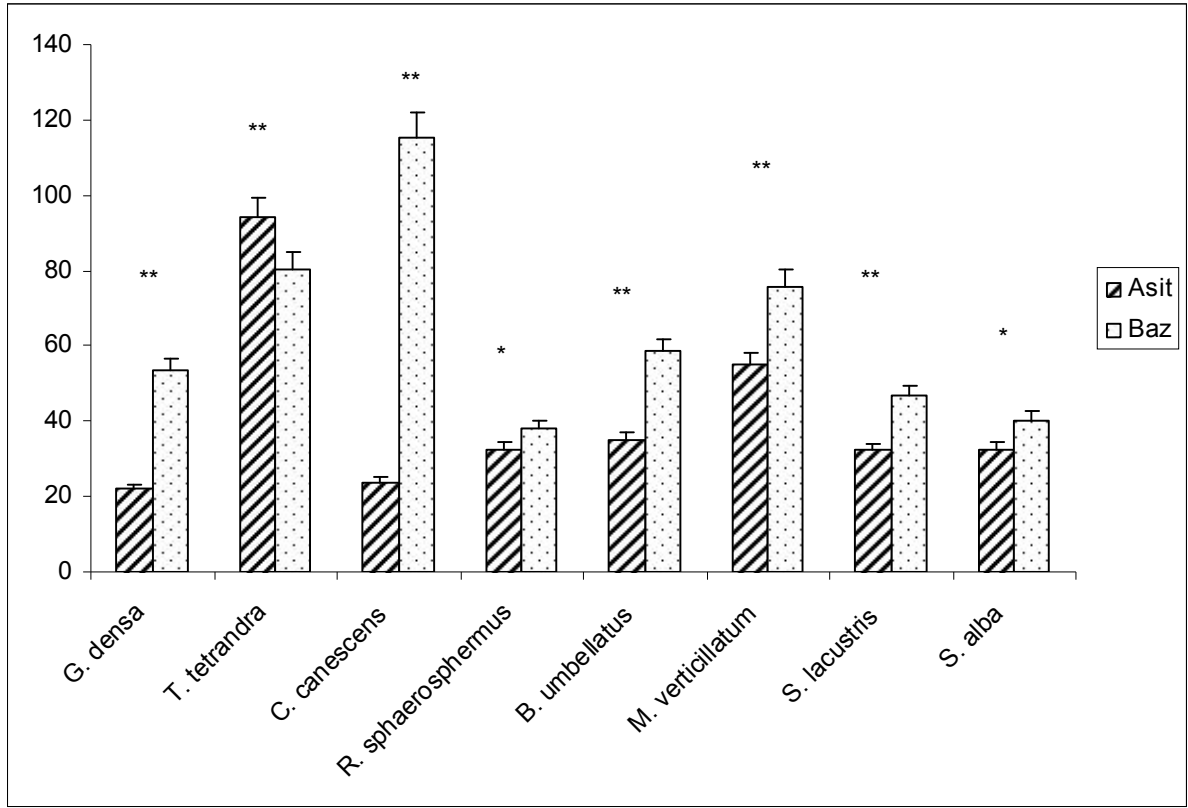


Fig 7. Her bir bitki tarafından atık sudan uzaklaştırılan Ni yüzdeleri. Çubuklar standart hata değerlerini göstermektedir. * $p<0.05$; ** $p<0.01$ düzeyinde asit ve baz uygulamaları arasındaki farkın anlamlı olduğunu göstermektedir

4.TARTIŞMA

Ağır metal biyosorbsiyonu ile ilgili çalışmalarda, metallerin desorbsiyonundan sonra biyosorbentin rejenerasyonunun etkinliği biyoteknolojik olarak uygulamanın başarılı olduğunu göstermektedir. Say vd. (2001) *Phanerochaete chrysosporium*'un Cd (II), Pb (II) ve Cu (II)'i atık sulardan giderimini çalışmıştır. Biyomasın biyosorbsiyon kapasitesi ilk olarak başlangıç metal konsantrasyonunun artışıyla artmış ve bir doyma derecesine ulaşmıştır. Garg vd. (2004) odun talaşı ile Cr (VI) adsorbsiyonu sonrası, odun talaşını 1 N NaOH.HCl ile desorbe edilmiş ve desorbsiyon sonrası toplam Cr (VI)'nın %66-72'si geri kazanılmıştır. Yan ve Viraraghavan (2003) tarafından *Mucor rouxii*'nin ölü biyoması kullanılarak yapılan biyosorbsiyon çalışmasında, ölü biyomas HCl ve HNO₃ ile rejenere edildikten sonra tekrar kullanımı araştırılmıştır. Pb, Cd, Ni ve Zn ağır metallerinin %90'dan daha fazla oranda desorbe edildiği ve biyomasın 5-6 defa tekrar adsorbsiyon-desorbsiyon çalışmalarında kullanılabileceği gösterilmiştir. Say vd. (2004) tarafından Cr (VI) adsorbsiyonunda *Penicillium purpurogenum*'un ölü biyoması 35 kullanılmış ve biyosorbsiyon sonrasında 0.5 M HCl ile rejenere edildikten sonra %90'dan fazla oranda desorbsiyon oranına ulaşılmıştır ve

biyomas 6 kez kullanılabilmiştir ve bu kullanımlarda biyomasın adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir kayıp gözlenmemiştir.

Ağır metal biyosorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden birisi çözeltinin pH'sıdır. pH 4.0'ün altındaki pH değerlerinde gözlenen düşük biyosorpsiyon oranının nedeni, ortamda yüksek oranda bulunan hidrojen iyonlarının metaller ile rekabete girmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer yandan, düşük pH değerlerinde yüksek proton konsantrasyonundan dolayı metal bağlanma bölgelerinde bir protonasyon meydana gelir ve sonuçta negatif yüklü bağlanma bölgeleri azaldığı için metal giderimi azalır yada inhibe olur. Ayrıca, pH'nın yükselmesi ile adsorpsiyon ortamındaki OH⁻¹ iyonlarının artışı, hücre yüzeyindeki negatif yüklerin ve amino, fosfat, karboksil gibi fonksiyonel grupların iyonlaşması sonucunda metal katyonları ile reaksiyon gerçekleşebileceğini söylemek mümkündür. İlerleyen zaman içinde ortam pH'ındaki azalma, yukarıda değinilen olayları tersine çevirmektedir. Ağır metallerin adapte edilmemiş biyokütle ile uzaklaştırılması sırasında, olayın tersinir olması fiziksel adsorpsiyonun yani yalnızca biyosorpsiyonun varlığını işaret etmektedir. pH değeri biyosorpsiyon prosesini etkileyen en önemli faktördür. Metallerin çözeltideki kimyasını, biyokütle içinde bulunan fonksiyonel grupların aktivitesini ve metalik iyonları arasındaki yarışmayı etkilemektedir. Birçok çalışmada, düşük pH değerlerinde adsorpsiyon hızının düşük olduğu; bunun da hücre yüzey yükünün pozitif olması ve H₃O⁺ iyonlarının hücreye bağlanmak için metal katyonlarıyla yarışmalarından kaynaklandığı görülmektedir. Hücrelerin izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde, hücre yüzeyi negatif yüklü olup; hücre duvarında bulunan kimyasal fonksiyonel gruplar metal katyonlarının hücreye bağlanmasını hızlandıracığından adsorpsiyon hızı yükselmektedir.

Biyokütlenin 0.1 M CaCl₂, 0.1 M HCl, 0.1 M H₂SO₄ ve 0.1 M HNO₃ gibi farklı çözeltilerle teması sağlanarak desorpsiyon çalışmaları yapılmış ve sonuç olarak 0.1 M CaCl₂ ile pH 3'de yapılan çalışmadan maximum desorpsiyon performansı elde edilmiştir. Bakır yüklü biyokütle, mineral asit ile yıkanmasının ardından bünyesine aldığı tüm metalleri serbest bırakmakla birlikte kırılgan bir yapıya sahip olmuş ve orijinal rengini kaybetmiştir. Desorpsiyondan sonra % 35'den fazla bir biyokütle kaybı söz konusu olmuştur. Bu biyokütle 3 biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde daha kullanılmış fakat 3. döngüde *U. reticulata*'nın sorpsiyon kapasitesinin % 13.2'lere düştüğü görülmüştür. Yapılan literatür taramasında, en yüksek metal alımlarının, Pb⁺² iyonları için 248.5 mg/g olarak *Sargassum* sp. biyokütlesi ile; Cu⁺² iyonları için 163.93 mg/g olarak *Pseudomonas* sp. biyokütlesi ile; Zn⁺² iyonları için 43.4

mg/g olarak *Phanerochaete chrysosporum* biyokütlesi ile; Cr+2 iyonlarının 180 mg/g olarak *Sargassum* sp biyokütlesi ile; Cd+2 iyonlarının 500 mg/g olarak *Pseudomonas sp* biyokütlesi ile; Ni⁺² iyonlarının 556 mg/g olarak *Pseudomonas sp.* biyokütlesi ile; Co+2 iyonlarının 62.84mg/g olarak *Chlorella sp.* biyokütlesi ile gerçekleştiği görülmektedir.

Sonuç olarak, endüstriyel atıksular birçok kirleticiyi bir arada ihtiva etmelerine rağmen, şimdiye kadar yapılan birçok çalışmada sadece tek tip kirleticinin biyosorpsiyonu üzerinde durulmuştur. Çoklu metal içeren atıksulardan biyosorpsiyon metoduyla ağır metal giderimi çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Biyosorpsiyon prosesinin en verimli şekilde işletilebilmesi için; akış hızı, kirletici başlangıç konsantrasyonu, partikül boyutu gibi faktörler göz önünde tutulmalı ve bunun yanında ucuz ve uygun immobilize araçları kullanılmalıdır. Sorpsiyon dengesinin bir fonksiyonu olan matematik modeller; kütle transferi, akış parametreleri sorpsiyon prosesinin performansını ölçmekte kullanılırlar. Literatür taramaları organik kirleticilerin biyosorpsiyonu hakkında modelleme çalışmalarının çok az olduğunu göstermektedir.

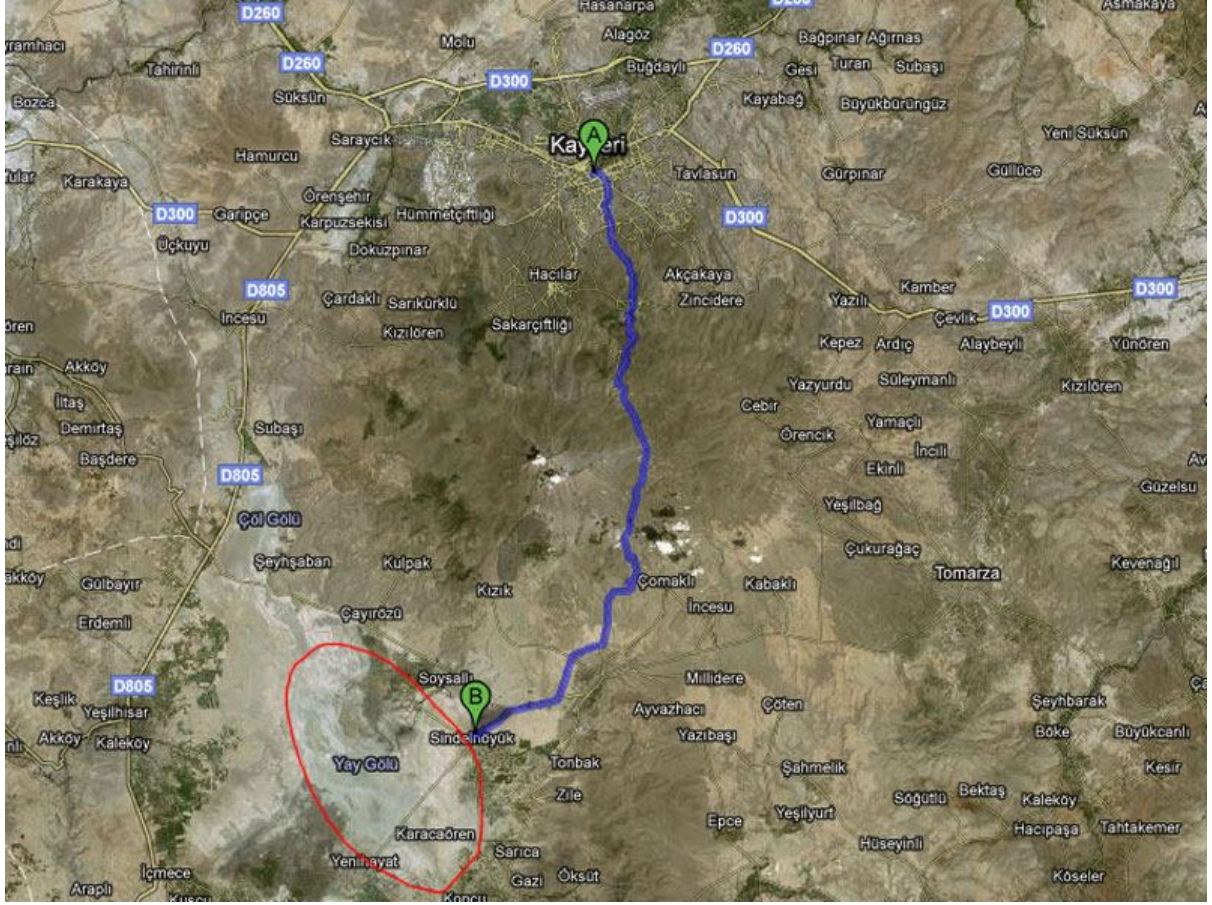
5.KAYNAKLAR

- Aksu Z, Dönmez G., Comparison of copper(II) biosorptive properties of live and treated *Candida sp*, **J Environ Sci Health** ; A36(3):367- 381(2001).
- Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review”, **Process Chemistry** 40:997-1026, 2005
- Aksu, Z., Açikel, Ü., A Single-Staged Bioseparation Process for Simultaneous Removal of Copper(II) and Chromium(VI) by Using *C. vulgaris*, **Process Biochemistry**, 34: p.589-599 (1999).
- Bayramoğlu, G., Bektaş, S., Arıca, M.Y., Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*, **J Hazard Mater**, 101: (2003) 285-300.
- Chubar N ; Carvalho J R. ; Correia M. J., N Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, **Physicochem. Eng. Aspects** 238:51-58, 2004
- Dönmez G, Aksu Z., The effect of copper(II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeast, **Process Biochemistry**, 35 : 135-143 (1999).
- Gavrilescu, M., Removal of heavy metals from environment by biosorption, **Eng. Life Sci.**, 3: 219-232 (2004).
- Hawari, AH., Mulligon, CN., Biosorption of Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) by aneorobic granular biomass, **Bioresource Technol**, 97 : 692-700 (2006)
- Iqbal, M., Edyvean, R.G.J., Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaeta chrysosporium*, **Minerals Engineering**, 17: (2004) 217-223.
- Malik, A., Metal bioremediation through growing cells, **Enviromental International** 30 261-278 (2004).
- Nourbakhsh, M., Sağ, Y., Özer, D., Aksu, Z., Kutsal, T. and Çağlar, A., A comparative study of various biosobents for removal of Cr (IV) ions from industrial waste water, **Process Biochemistry**, 29(1):1-5 (1994).
- Nuhoğlu, Y., Malkoç, E., Gürses,A., Canpolat, N., The removal of copper (II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonola*, **Bioresource Technol**, 85 (3) : 331 – 333 (2002).

- Özer A, Özer D., Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats, *J Hazard Mater.* , B100 : 219-229 (2003).
- Özer, A., Ekiz, H.İ., Özer, D., Kutsal, T. ve Çağlar, A., 1996. Kurşun (II) iyonlarının kesikli reaktörde *Rhizopus arrhizus*'a adsorpsiyonu, *Ekoloji ve Çevre Dergisi*, 21, 27- 31.
- Özer,D., Aksu,Z., Kutsal, T., Çağlar,A., Adsorption – isotherms of lead(II) and chromium (VI) on *Cladophora crispata*, *Environ Technol*, 15 (5) : 439 – 448 (1994).
- Sağ E., 2002, Eskisehir Merkez Çukurhisar Kasabası' nda çimento fabrikası ve trafik yoğunluğuna bağlı kurşun kirliliğinin belirlenmesi, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskisehir.
- Sağ Y, Açıkel Ü, Aksu Z, Kutsal T İkili metal karışımlarından Krom (VI), Demir (III), Bakır (II) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. Vulgaris*'e yarışmalı biyosorpsiyonu, *J. of Engineering and Environmental Sciences* 22:145-154, 1998
- Sağ, Y. and Kutsal, T., Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, *Biochem Eng J*, 6 :145-151(2000).
- Sağ, Y., Nourbakhsh, M., Aksu, Z., Kutsal, T., Comparison of Ca-alginate and immobilized *Zoogloea ramigera* as sorbents for copper(II) removal, *Process Biochemistry*, 30(2): (1995a) 175-181
- Sağ,Y., Özer, D., Kutsal, T., A comparative Study of the biosorption of Lead(II) ions to *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, *Process Biochemistry*, 30(2): (1995b) 169-174.
- Say, R., Denizli, A., Arıca, M.Y., Biosorption of Cadmium (II), Lead (II) and Copper (II) with the filamentous fungus *P. chrysosporium*, *Biores. Technol.*, 76; (2001) 67-70.
- Sheng, P.X., Ting, Y-P., Chen, J.P., Hong, L., Sorption of lead, copper, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J Colloid Interf Sci*, 275: (2004) 131-141.
- Sing, C., Yu, J., Copper adsorption and removal from water by living mycelium of white-rot fungus *Phanerochaeta chrysosporium*, *Wat. Res.*, 32(9): (1998) 2746-
- Sternberg ve Dorn, Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi batch and flow reactors. *Biosource Technology* 81, 2002

- Tsezos,M., Volesky, B., The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, ***Biotechnol Bioeng***, 24: 385- 401(1982).
- Ucun, H., 2001. Sarı Çam (*Pinus sylvestris*) kozalağı biyoması kullanılarak atıksulardaki ağır metallerin biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 54 s.
- Veglio F ve Beolchini F, Removal of metals by biosorption: a review”, ***Hydrometallurgy*** 44:301-316, 1997
- Volesky ve Vieira , Biosorption: a solution to pollution”, ***Internal Microbiology*** 3:17-24, 2000
- Yan, G., Viraraghavan, T., Heavy-metal removal from aqueous solutions by fungus *Mucor rouxii*. ***Water Res.*** 37: (2003) 4486-4496.
- Yetiş, Ü., Dölek,A., Dilek, F.B., Özcengiz, G., The removal of Pb(II) by *Phanerochaeta chrysosporium*, ***Water Res.***, Vol.34, 16: (2000) 4090-4100.

Ekler



Ek 1



Ek 2 *Chara canescens*



Ek 3 *Groenlandia densa*



Ek 4 *Schoenoplectus lacustris*



Ek 5 *Tamarix tetrandra*



Ek 6 *Salix alba*



Ek 7 *Myriophyllum verticillatum*



Ek 8 *Butomus umbellatus*



Ek 9 *Ranunculus sphaerospermum*