

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

**MAGNETİK YÜKLÜ BAZI MANTARLAR KULLANILARAK TOKSİK
METALLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Siham Abdullah MOHAMEDSAID
(153104009)**

Biyoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sadin ÖZDEMİR

**MAYIS -2017
SİİRT**

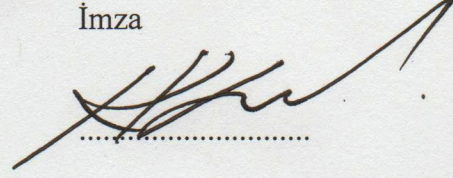
TEZ KABUL VE ONAYI

Siham Abdollah MOHAMED SAID tarafından hazırlanan "MAGNETİK YÜKLÜ BAZI MANTARLAR KULLANILARAK TOKSİK METALLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU" adlı tez çalışması 08/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

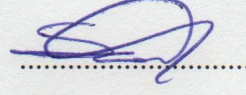
Jüri Üyeleri

İmza

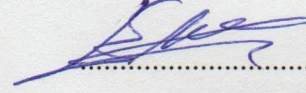
Başkan
Doç. Dr. Ersin KILINÇ



Danışman
Doç. Dr. Sadi ÖZDEMİR



Üye
Yrd. Doç. Dr. Emre EREZ

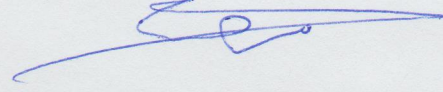


Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Doç. Dr. Koray ÖZRENK
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.



Siham Abdollah MOHAMEDSAID
İmza

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖNSÖZ

Uzman tavsiyeleri, yapıcı yorumları ve çalışmanın her aşamasında mümkün olan katkı ve desteğini esirgemeyen Danışmanım Doç.Dr. Sadi ÖZDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca rehberlik eden ve yardımcı olan Siirt Üniversitesi, Fen Fakültesi Dekanı, Prof.Dr. E. Sinan POYRAZOĞLU'na teşekkür ederim.

Sınav jürisi üyeleri Doç.Dr. Sadi ÖZDEMİR, Doç.Dr. Ersin KILINÇ ve Yrd.Doç.Dr. Emre EREZ'e detaylı incelemeleri, yapıcı eleştirisi ve tavsiyelerinden ötürü saygılarımı sunarım.

Yüksek Lisans eğitimimde bana verdikleri manevi destek, göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı eşim ve aileme teşekkür ederim.

Siham Abdullah MOHAMEDSAID
SİİRT-2017

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çevre Biyoteknolojisi	1
1.2. Toksik Metaller.....	5
1.3. Biyosorpsiyon.....	10
1.4. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	14
1.5. Nanopartiküller.....	18
1.6. <i>P. eryngii</i>	20
1.7. <i>C. micaceus</i>	21
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	23
3. MATERYAL VE METOT	29
3.1. Cihaz.....	29
3.2. Kimyasal ve Reaktifler.....	30
3.3. Örnekleme.....	30
3.4. Biyolojik Materyaller.....	31
3.5. Immobilizasyon için <i>P. eryngii</i> ve <i>Coprinus micaceus</i> 'un Hazırlanması...	31
3.6. Magnetik Demiroksit Nanopartiküllerin Sentezi.....	31
3.7. <i>P. eryngii</i> ve <i>C. micaceus</i> 'un Magnetik Demiroksit Nanopartiküllere İmmobilizasyonu	31
3.8. Magnetik Katı Faz Ekstraksiyonu İçin Kolon Hazırlanması.....	31
3.9. Genel Biyosorpsiyon Çalışması.....	32
3.10. <i>P. eryngii</i> ve <i>C. micaceus</i> 'un Yüklenmiş Magnetik Demiroksit Nanopartiküllerle Co(II) ve Hg(II)'nin Magnetik Katı Faz Ekstraksiyonu.	32
3.11. pH'm Etkisi.....	32
3.12. Akış Hızının Etkisi.....	32
3.13. <i>P. eryngii</i> ve <i>C. micaceus</i> Miktarının Etkisi	32
3.14. Magnetik Demiroksit Nanopartiküller Miktarı	33

3.15.	Eluentin Hacim, Tip ve Konsantrasyonu	33
3.16.	Örnek Hacmi	33
3.17.	Farklı İyonların Etkisi	33
3.18.	MSPE Kolonunun Tekrar Kullanımı	34
3.19.	Kolon Kapasitesi	34
3.20.	Mantar Yüklü Magnetik Biyosorbentlerin Yüzey Karakterizasyonu	34
3.21.	Metodun Analitik Parametrelerinin Değerlendirilmesi	35
3.22.	Metodun Doğruluğu	35
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1.	Yüzey İncelemeleri için FT-IR ve SEM Sonuçları	37
4.2.	Co (II) ve Hg (II) Geri Kazanımına pH Etkisi	47
4.3.	Akış Hızının Etkisi	47
4.4.	<i>P. eryngii</i> ve <i>C. micaceus</i> Miktarının Etkisi	50
4.5.	Demiroksit Nanopartikül Miktarının Etkisi	52
4.6.	Eluentin Tip, Hacim ve Konsantrasyonunun Etkisi	55
4.7.	Örnek Hacminin Etkisi	56
4.8.	Yabancı İyonların Etkisi	59
4.9.	Co(II) ve Hg(II) Verimine Kolonun Tekrar Kullanımının Etkisi	60
4.10.	Biyosorpsiyon Kapasitesi	63
4.11.	Analitik Özellikler	63
4.12.	Metodun Doğruluğu	67
4.13.	Metodun Uygulanması	67
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	69
5.1.	Sonuçlar	67
5.2.	Öneriler	73
6.	KAYNAKLAR	75
	ÖZGEÇMİŞ	

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1	Fotoremediasyon Metodunun Avantaj ve Dezavantajları 2
Tablo 1.2.	Organizmaların Organik Kirleticilerle Parçalanması 3
Tablo 1.3.	Ticari Biyosorbent Örnekleri (Park et al., 2010) 4
Tablo 1.4.	Biyosorpsiyon Üzerine Proses Değişenlerinin Etkisi 5
Tablo 1.5.	Co'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 6
Tablo 1.6.	Hg'nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 8
Tablo 1.7.	Ortalama Tahmini Hg Alım Miktarları 8
Tablo 1.8.	Biyosorpsiyon için Biyosorbentler 10
Tablo 1.9.	Metal iyonlarının KFE için Yüzeyi Fonksiyonalize Edilmiş İnorganik Sorbentler 17
Tablo 1.10.	KFE İçin Sorbent Detayları 18
Tablo 3.1.	ICP-OES ile Co ve Hg Tayini için Enstrümental Şartlar 29
Tablo 3.2.	Mikrodalga Fırın için Sıcaklık Programı 30
Tablo 3.3.	Olası İnterferik İyonlar ve Seviyeleri 33
Tablo 4.1a.	<i>P. eryngii</i> İmmobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ ile Co(II) ve Hg(II) Geri Kazanımına Eluent Tip, Hacim ve Konsantrasyonunun Etkisi 55
Tablo 4.1b.	<i>C.micaceus</i> İmmobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ ile Co(II) ve Hg(II) Geri Kazanımına Eluent Tip, Hacim ve Konsantrasyonunun Etkisi 55
Tablo 4.2a.	<i>P. eryngii</i> İmmobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ ile Co(II) ve Hg(II) Geri Kazanımına İnterferik İyonların Etkisi 59
Tablo 4.2b.	<i>C.micaceus</i> İmmobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ ile Co(II) ve Hg(II) Geri Kazanımına İnterferik İyonların Etkisi 60
Tablo 4.3.	<i>P. eryngii</i> İmmobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ sorbent için KFE Metodunun Analitiksel Özellikleri 66
Tablo 4.4.	<i>C.micaceus</i> İmmobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Sorbent için KFE Metodunun Analitiksel Özellikleri 66
Tablo 4.5.	<i>P. eryngii</i> İmmobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Sorbent için Metodun Doğruluğu 67
Tablo 4.6.	<i>C.micaceus</i> İmmobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Sorbent için Metodun Doğruluğu 67
Tablo 4.7.	Geliştirilen Metotların Gerçek Örneklere Uygulanabilirliği 68
Tablo 4.8.	Co(II) ve Hg(II) Tayini için Zenginleştirme Metotların Analitiksel Özelliklerinin Karşılaştırılması..... 70
Tablo 4.9.	Co Zenginleştirilmesi için KFE Sorbentlerinin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması 71

Tablo 4.10.	Hg Zenginleştirilmesi için KFE Sorbentlerinin Adsorpyion Kapasitelerinin Karşılaştırılması	72
-------------	--	----



ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Biyosorbent Yüzey Gruplarının Metal İyonların Affinitesi 12
Şekil 1.2.	Langmuir (a), Freundlich (b) ve BET (c) İzotermleri 13
Şekil 1.3.	Biyosorbentler için Yüzey Modifikasyon Alternatifleri 14
Şekil 1.4.	Atomik Spektrometrik Tekniklerin Duyarlılıklarının Karşılaştırılması 15
Şekil 1.5.	KFE İşleminin Şematik Gösterimi 16
Şekil 1.6.	Nanomateriyallerin Sınıflandırılması 19
Şekil 1.7.	Magnetik Ayırma için Temsili Bir Gösterim 20
Şekil 1.8.	<i>Pleurotus eryngii</i> 21
Şekil 1.9.	<i>Coprinus micaceus</i> 22
Şekil 4.1.	FT-IR Spectral Karşılaştırması a. <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül b. <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül-Co 37
Şekil 4.2.	FT-IR Spectral Karşılaştırması a. <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül b. <i>Pleurotus eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül-Hg 38
Şekil 4.3.	FT-IR Spectral Karşılaştırması a. <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül b. <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül-Co 39
Şekil 4.4.	FT-IR Spectral Karşılaştırması a. <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül b. <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül-Hg 40
Şekil 4.5.	SEM Görüntüleri a. <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül, b. <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül-Co, c. <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül-Hg 42
Şekil 4.6.	SEM Görüntüleri a. <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül, b. <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül-Co, c. <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül-Hg 43
Şekil 4.7.	pH Etkisi a) <i>P. eryngii</i> immobilize edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ magnetik nanopartikül ile Co Tayini b) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini 46
Şekil 4.8.	Akış Hızı Etkisi a) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini b) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) <i>C.</i>

	<i>micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini	49
Şekil 4.9.	Biyosorbent Miktarının Etkisi a) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini b) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini	52
Şekil 4.10.	Demiroksit Nanopartikül Miktarının Etkisi a) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini b) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini	54
Şekil 4.11.	Örnek Hacminin Etkisi a) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini b) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini	58
Şekil 4.12.	MKFE Kolonun Yeniden Kullanımı a) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini b) <i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) <i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini	62
Şekil 4.13.	Co için ICP-OES ile Zenginleştirme Olmaksızın Lineer Kalibrasyon Grafiği	63
Şekil 4.14.	Hg için ICP-OES ile Zenginleştirme Olmaksızın Lineer Kalibrasyon Grafiği	64
Şekil 4.15.	<i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini için ICP-OES Lineer Kalibrasyon Grafiği	64
Şekil 4.16.	<i>P. eryngii</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini için ICP-OES Lineer Kalibrasyon Grafiği	65
Şekil 4.17.	<i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini için ICP-OES Lineer Kalibrasyon Grafiği	65
Şekil 4.18.	<i>C. micaceus</i> Immobilize Edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini için ICP-OES Lineer Kalibrasyon Grafiği	66

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
ATSDR	:Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BET	:Brunauer-Emmett-Teller
CAS	:Chemical Abstract Service
DLLME	:Dispersive Liquid-Liquid Microextraction- Dispersive Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
DNA	:Deoksiribonükleik Asit
FAAS	:Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
FT-IR	:Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
GFAAS	:Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri
HG-AFS	:Hidrür Oluşturmalı Atomik Floresans Spektrometri
ICP-OES	:İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri
ICP-MS	:İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri
IUPAC	:International Union of Pure and Applied Chemistry
LLE	:Liquid-Liquid Extraction-Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
MWCNT	:Multi Walled Carbon Nano Tube-Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NTP	:National Toxicology Program
PF	:Preconcentration Factor-Zenginleştirme Faktörü
SEM	:Scanning Electron Microscopy-Taramalı Elektron Mikroskopu
SPE	:Solid Phase Extraction-Katı Faz Ekstraksiyonu
USA	:United States of America
WHO	:World Health Organisation
<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
As	:Arsenik
Pb	:Kurşun
Hg	:Civa
Cd	:Kadmiyum
Be	:Berilyum
Co	:Kobalt
Ni	:Nikel
Zn	:Çinko
Cr	:Krom
U	:Uranyum
Th	:Toryum
Cu	:Bakır
Ba	:Baryum
Mn	:Mangan
Se	:Selenyum
Pd	:Palladyum
V	:Vanadyum

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

MAGNETİK YÜKLÜ BAZI MANTARLAR KULLANILARAK TOKSİK METALLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Siham Abdullah MOHAMEDSAID

Siirt Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Bölümü

Danışman : Doç.Dr. Sadin ÖZDEMİR

2017, 84 Sayfa

Pleurotus eryngii ve *Coprinus micaceus* yüklü γ -Fe₂O₃ manyetik nanopartikül, gerçek örneklerden Co(II) ve Hg(II) prekonsantrasyonunu ve ekstraksiyonu için yeni bir manyetik katı faz bio-ekstraktörleri olarak geliştirilmiştir. Hazırlanan manyetik katı faz bio-ekstraktörlerin metal bağlayıcı yüzey grupları FT-IR spektrometresi ve SEM ile analiz edilmiştir. Co(II) ve Hg(II)'nın manyetik ekstraksiyonu ve prekonsantrasyonunu etkileyen pH, akış hızı, *P. eryngii* ve *C. micaceus* miktarı, γ -Fe₂O₃ manyetik nanopartikül miktarı, eluent türü, konsantrasyon ve hacmi, örnek hacmi ve yabancı iyonları da kapsayan farklı parametreler çalışılmış ve optimize edilmiştir. Her iki manyetik katı faz bio-ekstraktörleri için ≤ 5.0 göreceli standart sapması (RSD) ile iyi bir yeniden kullanım (35 kez) elde edilmiştir. *P. eryngii* yüklü γ -Fe₂O₃ manyetik nanopartikül kolonu kullanıldığında Co(II) ve Hg(II) için biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25.4 mg g⁻¹ ve 30.3 mg g⁻¹ olarak belirlendi ve Co(II) ve Hg(II) için biyosorpsiyon kapasiteleri *C. micaceus* yüklü γ -Fe₂O₃ manyetik kolon kullanıldığında ise sırasıyla 24.7 mg g⁻¹ ve 26.2 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. *P. eryngii* yüklü γ -Fe₂O₃ manyetik nanopartikül kolonu kullanıldığında, Co(II) ve Hg(II) için prekonsantrasyon faktörleri sırasıyla 80 ve 100 olarak bulunmuş ve yüklü γ -Fe₂O₃ manyetik nanopartikül kolonu kullanıldığında ise Co(II) ve Hg(II) için prekonsantrasyon faktörleri 80 bulunmuştur. Optimize edilmiş prosedürler sertifikalı referans materyallerin analizi ile doğrulanmış ve gerçek numunelerde Co(II) ve Hg(II) tayininde tatmin edici sonuçlarla başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Pleurotus eryngii*, *Coprinus micaceus*, Co(II) ve Hg(II), γ -Fe₂O₃ nanopartikül, manyetik katı faz ekstraksiyonu

ABSTRACT

MS THESIS

SOLID PHASE EXTRACTION OF TOXIC METALS BY USING SOME MAGNETIC FUNGUS

Siham Abdullah MOHAMEDSAID

Siirt University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Biology

Supervisor : Assoc.Proff. Sadin ÖZDEMİR

2017, 84 Pages

Pleurotus eryngii and *Coprinus micaceus* loaded γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticle were developed as a novel magnetic solid phase bio-extractors for the preconcentration and extraction of Co(II) and Hg(II) from real samples. The metal binding surface groups of the prepared magnetic solid phase bio-extractors were analyzed by FT-IR spectrometry and SEM. The several parameters influenced the magnetic extraction and preconcentration of Co(II) and Hg(II) examined and optimized, including pH, flow rate, quantity of *P. eryngii* and *C. micaceus*, quantity of γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticle, eluent type, concentration and volume, sample volume, and foreign ions. A good reusage (35 times) was obtained with the relative standard deviation (RSD) of <5.0% for both magnetic solid phase bio-extractor. The biosorption capacities were determined for Co(II) and Hg(II) as 25.4 mg g⁻¹ and 30.3 mg g⁻¹, respectively, when using *P. eryngii* loaded γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticle column and the biosorption capacities were also determined for Co(II) and Hg(II) as 24.7 mg g⁻¹ and 26.2 mg g⁻¹, respectively when using *C. micaceus* loaded Fe₂O₃ magnetic column. The preconcentration factors for Co(II) and Hg(II) were found as 80 and 100, respectively, when using *P. eryngii* loaded γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticle column and the preconcentration factors for Co(II) and Hg(II) were also found as 80 when using *C. micaceus* loaded γ -Fe₂O₃ magnetic column. The optimized procedures was validated through analysis of the certified reference materials and successfully performed to the determination of Co(II) and Hg(II) in real samples with satisfactory results.

Keywords: *Pleurotus eryngii*, *Coprinus micaceus*, Co(II) ve Hg(II), γ -Fe₂O₃ nanoparticle, magnetic solid phase extraction



1. GİRİŞ

1.1. Çevre Biyoteknolojisi

Endüstri, mekanik ve elektronikteki gelişmeleri ile birlikte çevresel kirlilik deşarjın kaçınılmaz bir sonucu olmaktadır. Bununla birlikte, bu olaydan birince dereceden etkilenen canlılardır. Su arıtma için koagülasyon, filtrasyon, kimyasal arıtma gibi, hava ve toprak kirliliği için toprak buhar ekstraksiyonu, sürdürülebilir tarım için elektrik dirençli ısıtma gibi kimyasal ve fiziksel metotlar kirliliği azaltmak için kullanılmaktadır (George ve ark., 2014). Fakat bu metotlar nispeten pahalıdır. Biyoteknolojik kaynaklı metotlara son 20 yılda özel bir ilgi yönelmiştir. Biyoteknolojinin bir dalı olarak çevre biyoteknolojisi bu metotları kapsamaktadır.

Uluslararası Çevre Biyoteknolojisi Birliği tarafından önerilen ‘Çevre biyoteknolojisi’ terimi kirlenmiş çevrenin remediasyonu için biyolojik sistemlerin kullanımı, geliştirilmesi ve ilgili regülasyonları kapsar ve çevre dostu işlemleri kapsamaktadır (<http://www3.inecol.edu.mx/iseb/>). Bu yaklaşım daha temiz bir çevre oluşmasına katkıda bulunur.

Çevre biyolojisi, toprak, su, hava gibi çevresel örneklerden toksik ve tehlikeli metal iyonlarının uzaklaştırılması için sürdürülebilir, çevre dostu, ekonomik, hızlı ve verimli çözümler de sunmaktadır. Biyosorpsiyon, biodegradasyon, fotoremediasyon ve bioremediasyon organik ve inorganik kirlleticilerin uzaklaştırılması için popüler metotlardır (Özdemir ve ark., 2013; Archana and Jaitly 2014; Dixit ve ark., 2015). Mikro ve makro yüzey yapılarından dolayı yüksek verimlilikleri, kolayca bulunabilmeleri-üretilebilmeleri, ve düşük maliyetlerinden dolayı bakteriler, algler, mantarlar, meyve-sebze atıkları ve evsel atıklar çevre biyoteknolojisine dayanan metotların temel kaynaklarıdır (Kratochvil and Volesky 1998).

Kirlenmiş örneklerden yukarıda belirtilen kaynaklarla (veya ölü hücrelerle) organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Yaşayan hücrelerin kullanımı ise biyoakümülyasyon olarak tanımlanmaktadır. Yaşayan hücreler kullanarak kirlenmiş örneklerin remediasyonu ise bioremediasyon olarak tanımlanır (Özdemir ve ark., 2013). Çevresel kirleticilerin uzaklaştırılması için bitkilerin kullanımı ise fitoremediasyon olarak tanımlanır (Abioye 2011; Capuana 2011). Fitoremediasyon tekniğinin avantaj ve dezavantajları Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1. Fitoremediasyon Metodunun Avantaj ve Dezavantajları (Abioye, 2011)

Avantajlar	Dezavantajlar
Nispeten düşük maliyet	Daha uzun remediasyon zamanı
Kolaylıkla uygulanabilir ve sürdürülebilir	İklim bağımlı
Uzaklaştırma için pekçok mekanizma	Gıdalara etkisi bilinemeyebilir
Çevre dostu	Sonuçlar değişkendir
Daha estetik	Mekanik işlemlerden daha yavaştır
Daha az atık	Sadece hidrofobik bileşiklerde etkilidir
Hasatedilebilir bitki kaynakları	Bölgenin toprak ve iklim değişikliklerinden etkilenir
Mekanik işlemlerin %10-20 maliyeti	Kirleticiler yeraltı suların karışabilir
Toplum tarafından kabul görülebilir	Biyodegradasyon ürünlerinin toksikliği ve biyolojik olarak kullanılabilirliği tam olarak bilinmiyor
Daha az su ve hava emisyonu, Doğal kaynakların korunumu	

Pestisit, herbisit ve insektisitlerin parçalanmasının uzun zaman aldığı iyi bilinmektedir. Bunların yüksek toksisitesi göz önüne alındığında, biyodegradasyon önemli bir alternative olarak kullanım alanı bulmaktadır. Tablo 1.2’de biyodegradasyon ile ilgili bazı örnekler verilmiştir.

Tablo 1.2. Organizmaların Organik Kirleticilerle Parçalanması (Sinha ve ark., 2009)

Organizma	Kimyasal olarak parçalanan
<i>Flavobacterium spp.</i>	Organofosfatlar
<i>Cunntughamela elegans, Candida tropicalis</i>	PCB'ler
<i>Alcaligenes spp, Pseudomonas spp.</i>	PCB'ler, halojenlenmiş hidrokarbonlar ve alkilbenzenler, organofosfatlar, benzene, antrasen, fenolik bileşikler, 2,4-D, DDT, 2,4,5-triklorofenoksi asetik asit
<i>Actinomycetes</i>	Ham kauçuk
<i>Nocardio tartaricans</i>	Kimyasal deterjanlar (etilbenzen)
<i>Closteridium</i>	Lindan
<i>Arthrobacter, Bacillus</i>	Endrin
<i>Trichoderma, Pseudomonas</i>	Malatyon

Bunların pekçoğu organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için patentlidir (Park ve ark., 2010; Michalak ve ark., 2013). Biyosorpsiyon da ticari uygulamalara sahiptir, bunların bazıları Tablo 1.3'de verilmiştir.

Tablo 1.3. Ticari Biyosorbent Örnekleri (Park ve ark., 2010)

Ürün	Notlar
AlgoSORB™	<i>Chlorella vulgaris</i> immobilize edilmiş silica
B.V. Sorbex	<i>Sargassum natans, Ascophyllum nodosum, Halimeda opuntia, Palmyra pamada, Chondrus crispus, C. vulgairs</i> gibi biyolojik kaynaklardan
AMT-Bioclaim™	<i>Bacillus sp.</i> immobilize edilmiş polietilenimin ve glutaraldehit
Bio-Fix	Gözenekli polipropilen üzerine immobilize edilmiş değişik algler
RAHCO Bio-Beads	Organik polimer üzerine immobilize edilmiş turba yosunu gibi değişik biosorbentler

Ticari sorbentler genellikle deneysel batch metodu için geliştirilmiştir. Çözeltinin pH'I, sıcaklık, iyonik güç, başlangıç kirletici konsantrasyonu, biyosorbentin miktarı ve boyutu, karıştırma hızı, temas süresi, matriks bileşenlerinin konsantrasyonları gibi önemli deneysel parametreler etkili bir biyosorpsiyon için optimize edilmelidir. Biyosorpsiyon üzerine deneysel parametrelerin etkisi Tablo 1.4.'de özetlenmiştir.

Tablo 1.4. Biyosorpsiyon Üzerine Proses Değişenlerinin Etkisi (Park ve ark., 2010)

İşlem değişkeni	Kirletici biyosorpsiyonuna etkisi
Çözelti pH'ının artması	Katyonik metal ve bazı boyaların biyosorptiviteyi artırırken anyonik metal ve asidik boyalarınki azalır
Sıcaklığın artması	Adsorbatın yüzey aktivitesi ve kinetik enerjisini arttırarak kirleticilerin biyosorptivitesini arttırır, fakat biyosorbentın fiziksel yapısına zarar verir
İyonik kuvvetin artması	Biyosorbentın yüzeyine yarışmalı bağlanma olacağı için kirleticilerin biyosorptivitesi azalır
Başlangıç kirletici konsantrasyonunun artması	Biyosorbentın birim ağırlığı başına biyosorplanan kirletici miktarı artarken uzaklaştırma verimi azalır
Biyosorbent miktarının artması	Biyosorbentın birim ağırlığı başına biyosorplanan kirletici miktarı azalırken uzaklaştırma verimi artar
Biyosorbent boyutunun küçülmesi	Biyosorbentın yüzey alanı artacağından batch işleminde istenir, fakat kolon işleminde tıkanma gözlenir
Karıştırma hızının artması	Kütle transfer direncini azaltır ve biyosorpsiyon artar fakat biyosorbent yüzeyi zarar görür
Diğer kirleticilerin konsantrasyonunun artması	Diğer kirleticiler hedef analit ile kompleksleşir veya bağlanma yüzeyi için yarışa girerse, hedef analitin biyosorpsiyonu azalır

1.2. Toksik Metaller

Yer kabuğunda metallerin doğal olarak bulunduğu iyi bilinmektedir. Periyodik tablonun önemli bir grubu olarak metaller elektronik, mühendislik, tıp ve yapı malzemelerinde oldukça kullanılmaktadır. Metaller, sertlik, işlenebilirlik, parlaklık, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik gibi özellikler ile karakterize edilmektedir. Çevrede bulunabilirliği ve endüstride yoğun bir şekilde kullanımından ötürü, metal konsantrasyonlarının ölçülmesi gerekmektedir.

Metaller arasında, yoğunluğu suyun yoğunluğundan 5 kat büyük olan 23 element ağır metal olarak tanımlanmaktadır (Zawierucha ve ark., 2015). IUPAC'ın güncel teknik raporuna göre ağır metal terimi geçerli bir tanım değildir ve metal iyonlarının toksisitesi ile ilgili alternatif tanımlamalar gereklidir. ATSDR, toksisite ve zararlı etkilerine göre kimyasalları sınıflandırmıştır. As, Pb, Hg, Cd, Be, Co, Ni, Zn, Cr, U, Th, Cu, Ba, Mn, Se, Pd ve V, ATSDR tarafından tehlikeli maddeler arasındaki

metaller olarak listelenmiştir (<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/>). Bununla birlikte, bu metallerin bazıları bir enzimin parçası olarak, beslenme ile, metabolizmanın bir parçası olan biyokimyasal yollar ve reaksiyonlarla insan vücuduna girmektedir.

Toksik metal iyonlarının DNA'ya zarar verdiği, lipid peroksidasyonuna, protein hasarına neden olan reaktif radikalleri oluşturduğu bilinmektedir (Valko ve ark., 2005). İnsanlar ve hayvanlar antropojenik faaliyetler ve günlük diyetle toksik metallere maruz kalmaktadırlar. Bununla birlikte toksik metal iyonlarına uzun süre maruz kalmanın bir sonucu olarak da kanserin kaçınılmaz olduğunu belirtmek gerekmektedir (Jaishankar ve ark., 2014)

Doğal bir element olan kobalt (Co) (yer kabuğunda %0.0025 bolluk, 33. en çok bulunan element) toprak, su, kaya gibi çevresel örneklerde gıda ve yemlerde doğal olarak bulunur (Tablo 1.5). Radyoaktif izotopu Co-60 uzun süredir nükleer tıpta kullanılmaktadır. Bunun etkisi kullanılan doza bağlıdır. 50 rad değerinin üzerinde kullanıldığında akut semptomlar rapor edilmiştir. Akut ve tekrar eden maruziyetlerde ise erkek fertilesinde azalma rapor edilmiştir (US Department of Health and Human Service, 2004). Co, B12 vitaminin yapısında da yer almaktadır (Valko ve ark., 2005). Erezyon, volkanlar, orman yangınları ve endüstriyel emisyon Co kirlilik kaynakları arasında sayılabilir.

Tablo 1.5. Co'nun Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri (<https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>),

Özellik	Co
Atom numarası	27
Grup, blok	Grup 9, d blok
Electron configuration	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Element kategorisi	Geçiş metali
Standart atomic ağırlık	58.933194
Erime noktası	1768 K
Kaynama noktası	3200 K
Yoğunluk	8.9 g cm ⁻³
Faz	Katı
Molar ısı kapasitesi	24.81 J/ (mol.k)
Oksidasyon basamakları	-3, -1, +1, +2, +3, +4, +5
Elektronegatiflik	1.88 (Pauling)
Magnetik özellik	Ferromagnetik
CAS numarası	7440-48-4

Co'nun partikül formu ve bileşikleri atmosferde bulunmaktadır (Co<1–2 ng m⁻³ kirlenmemiş bölgelerde). Nüfus popülasyonunun olmadığı ve olduğu yerlerdeki yüzey ve

yeraltı sularındaki Co konsantrasyonları sırasıyla $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $1-10 \mu\text{g L}^{-1}$ 'den düşük olarak belirlenmiştir. Karayip denizi, Hint okyanusu, yağmur suyu, içme suyu, kirlenmemiş temiz su, karasal bitkiler, balık ve Antartika amfipodları, ham petrol, tütünde Co konsantrasyonu sırasıyla $0.078 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.17-0.39 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.3-1.7 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.1-5 \mu\text{g L}^{-1}$, $<20 \text{ mg kg}^{-1}$, $0.48 \mu\text{g g}^{-1}$, $0.11-0.14 \mu\text{g g}^{-1}$, $0.001-10 \text{ mg kg}^{-1}$, $0.3-2.3 \mu\text{g g}^{-1}$ belirlenmiştir (WHO, Concise International Chemical Assessment Document 69). Şeker, rafine ve taze tahıl, yeşil sebzeler, balık en büyük kCo alım kaynaklarıdır. Japon beslenmesinde alınan Co'nun %88'i bitkisel ürünlerden olmaktadır.

B12 vitaminin bir parçası da olduğundan dolayı Co kalp, akciğer ve karaciğer gibi dokularda bulunmaktadır. Boşaltım idrarla olduğundan dolayı idrardaki Co seviyesi biyolojik bir gösterge olarak kabul edilmektedir. Co'nun DNA onarımını inhibe ettiği, protein- DNA etkileşimini bozduğu ve direk olarak DNA'ya zarar verdiği rapor edilmiştir. Co'a maruz kalmış A-549 hücrelerinde oksidatif stress gözlemlendiği de belirlenmiştir (Valko ve ark., 2005).

Köpük stabilizieri olarak kobalt sülfatın kullanımından dolayı kalp dokularında Co birikmesi ile ortaya çıkan kardiompati bira içenlerde ölümlerin nedenlerinden biridir. Toksisitesinden dolayı anemi tedavisinde Co'nun kullanımına son verilmiştir. (Paustenbach ve ark., 2013). Anemi tedavisinde Co'a maruz kalmış kişilerde görme bozukluğu ve tiroid tespit edilmiştir (US Department of Health and Human Service, 2004). Co madeninde ve işlenmesinde çalışan işçilerin daha fazla Co'a maruz kaldığı bilinmektedir. Örneğin, 0.038 ng m^{-3} Co soluyanlarda solunum problemleri gözlemlenmiştir (US Department of Health and Human Service, 2004). Co'a maruz kalan insan ve ratlarda eritrosit ve hemoglobin miktarında artış tespit edilmiştir. Deri üzerinden Co'a maruz kalma durumunda dermatitis gözlenmiştir.

Hema oksidasyonunun Co tarafından uyarıldığı da belirlenmiştir (Sheikh, 2016). Fareler üzerinde karsinojenite ve uzun süreli maruz kalma çalışmaları göz önüne alındığında, Co'nun fareler üzerinde karsinojenik olduğu ortaya koyulmuştur. CoCl_2 olarak CoA inhalasyon yolu ile maruz kalan 19 aylık erkek çocuğunda ölüm rapor edilmiştir. 6 yaşında bir çocukta plazma ve kandaki Co konsantrasyonu maruziyet sonrası 426 ve $237 \mu\text{g L}^{-1}$, olarak ölçülmüştür. Co'a maruz kalma ile ilgili çalışmalar sonucunda Co'nun karaciğer ve akciğere zararlı olduğu anlaşılmıştır (Paustenbach ve ark., 2013).

Hg ve bileşiklerinin canlılar üzerinde oldukça toksik olduğu kabul edilmektedir. Hg'nin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.6'da verilmiştir. Yer

kabuğunun doğal bir elementi olan Hg'nin konsantrasyonu $80 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'dir. Hg ve bileşiklerinin major kaynakları volkanik aktiviteler ve okyanus seviyesindeki yükselmelerdir. Bununla birlikte antropojenik aktiviteler de Hg ve bileşikleri için kaynak olarak kabul edilebilir.

Tablo 1.6. Hg'nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ([https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_\(element\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_(element)))

Özellik	Hg
Atom numarası	80
Grup, blok	Grup 12, d blok
Elektron konfigürasyonu	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$
Element kategorisi	Geçiş metali
Standart atomik ağırlık	200.592
Erime noktası	234.3210 K
Kaynama noktası	629.88 K
Yoğunluk	15.534 g cm^{-3}
Faz	Sıvı
Molar ısı kapasitesi	27.983 J/ (mol.k)
Oksidasyon basamakları	-2, 1, 2
Elektronegatiflik	2.0 (Pauling)
Magnetik özellik	Diamagnetik
CAS numarası	7439-97-6

USA'da havadaki Hg konsantrasyonu $10\text{-}20 \text{ ng m}^{-3}$, İsveç'te ise $2\text{-}6 \text{ ng m}^{-3}$, olarak ölçülmüştür. Kaliforniyada su (Wisconsin), göl ve nehir sularında ise sırasıyla 2-4, 0.5, 104 ng L^{-1} , olarak ölçülmüştür (WHO, Concise International Chemical Assessment Document 50). Tablo 1.7'de ortalama Hg alım değerleri verilmiştir.

Tablo 1.7. Ortalama Tahmini Hg Alım Miktarları (WHO, Concise International Chemical Assessment Document 50)

Kaynak	$\mu\text{g Hg}$ alımı
Atmosfer	0
Balık	0.6
Diğer gıdalar	3.6
İçme suyu	0.05
Diş amalgamı	0
Toplam	4.3

Toksik etkilerinden dolayı amalgamlarda Hg kullanımına son verilmiştir. 1990'da USA'da 100 milyon diş amalgamı yapıldığı tahmin edilmektedir. Dental amalgamlar %50 Hg içerirken, geri kalanı ise Ag ve küçük miktarlarda Cu, Sn ve Zn'dır (Soni ve ark., 2012). Diğer taraftan, dental amalgam atıkları da ayrı bir problem oluşturmaktadır. Amalgam dolguların Alzheimer hastalığı, antibiyotik direnci, otizm, kardiyovasküler sistem rahatsızlığı gibi sorunların da nedenlerinden olduğu düşünülmektedir (The International Academy of Oral Medicine and Toxicology, Report 2016).

Buhar basıncının düşük olmasından dolayı ilginç bir şekilde kırılan termometrelerden dolayı da Hg'ya maruz kalma söz konusudur. WHO Hg'nin olumsuz etkilerini göz önüne alarak hamile ve çocukları Hg maruziyeti noktasında özellikle uyarmaktadır (The International Academy of Oral Medicine and Toxicology, Report 2016).

Kan, idrar ve tırnakta Hg konsantrasyonu sırasıyla $<2 \mu\text{g L}^{-1}$, $<10 \mu\text{g L}^{-1}$, $<1\mu\text{g g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Yadav ve ark., 2014). İnorganik Hg biyoakümüle olmazken, metillenmiş formu MeHg bitki ve hayvanlarda birikebilmektedir. Ratlar üzerinde oral LD50s değeri 25.9-77 mg Hg/kg olarak belirlenmiştir. Kısa ve orta süreli Hg maruziyetinde hepatic lipid peroksidasyonunda artış ve glutatyon peroksidaz seviyesinde azalma tespit edilmiştir. Günde kg başına 1.9 mg Hg alan ratlarda mortalitede artış gözlemlenmiştir (WHO, Concise International Chemical Assessment Document 50). Merkezi sinir sistemi ve görme inorganik Hg'nin öncelikli hedefleri arasında iken MeHg membranlardan adsorplanmaktadır (Mining and Mineral Sciences Laboratories Report 2002). Tavşanlarda orta süreli maruziyette hücrel dejenerasyon ve bazı nerozlar tespit edilmiştir (WHO, Concise International Chemical Assessment Document 50).

Maruz kalma sonrası Hg ve bileşiklerinin pek çok hastalığın nedeni olduğu bilinmektedir. 27 mg m^{-3} , Hg'ya maruz kaldıktan 2 saat sonra farelerde ölüm ortaya çıktığı belirlenmiştir. Ratlarda düşük konsantrasyonlarda ise pulmoner tıkanma gözlemlenmiştir. Tavşanlarda ise maruziyetten 20 saat sonra ölümler rapor edilmiştir.

Çalışma şartlarında Hg'ya maruz kalan işçilerde nefes nefese soluma ve göğüs sıkışması olduğu gözlemlenmiştir. 5 yıllık bir süre boyunca lamba soketi üretiminde çalışan 29 yaşındaki erkek bir işçide Hg maruziyeti sonrası zihinsel tepkilerde yavaşlama, bulanık görme, dysarthria, diş eti hastalığı ve bunama olduğu

kaydedilmiştir. Solunum ile ilgili semptomların kısa sürede gözlenmesi yüksek miktarda Hg'ya maruz kalmanın bir sonucudur. Hg kullanarak yapılan bir intihar teşebbüsünde sistolik ve diastolic kan basıncında artış olduğu belirlenmiştir (WHO, Concise International Chemical Assessment Document 50).

1.3. Biyosorpsiyon

Endüstride gelişme ve antropojenik faaliyetlerdeki artışla birlikte metal kirliliği ciddi bir problem olmaya başlamıştır. Bu bakımdan, metal kirliliğinin yönetimi, metal konsantrasyonlarının mücadele edilen seviyelerin altında olmasının kontrolü için kritik bir öneme sahiptir. Aksi takdirde, çevresel ölçüde kirlilik ve canlılarda oluşturacağı sağlık problemleri çözülemeyecektir (Alluri ve ark., 2007). Metal kirliliğinin yönetimi açısından biyosorpsiyon tekniği özel bir öneme sahiptir (Sağ, 2001). Çok kullanılan biyosorbent tipleri Tablo 1.8'de özetlenmiştir.

Tablo 1.8. Biyosorpsiyon İçin Biyosorbentler (Abbas ve ark., 2014)

Tip	Örnek
Bakteri	<i>Bacillus sp.</i> , <i>Corynebacterium sp.</i>
Mantar	<i>Pseudomonas sp.</i>
Alg	<i>Aspergillus sp.</i> , <i>Agaricus sp.</i>
Endüstriyel atık	Gıda atıkalrı, aktif çamur
Zirai atık	Çörek out, buğday kepeği
Doğal kalıntı	Bitki kalıntısı

Biyolojik materyallerin kullanımı ile metal iyonlarının uzaklaştırılması mümkündür. Biyosorpsiyon olayının mekanizması karmaşık olmakla birlikte, bu olay kompleksleşme ve koordinasyon reaksiyonları ile gerçekleşmekte ve süreç biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Das ve ark., 2008). Aşağıda özetlendiği gibi biyosorpsiyon tekniği geleneksel tekniklere göre bazı avantajlara sahiptir;

- Biyosorpsiyon için kullanılan materyaller ucuzdur
- Biyometeryaller kullanılarak büyük miktarlarda örnekler temizlenebilir
- Biyomateryallerin seçicilikleri yüksektir
- Bazı biyomateryaller birden fazla metal iyonuna affinite göstermektedir.
- Biyosorpsiyon işlem süreçleri düşük maliyetlidir

Biyosorpsiyon işleminin verimliliği bazı deneysel parametrelere bağlıdır. Bu parametreler, deneysel tasarım metotları kullanılarak optimize edilebilir. Bu açıdan, çok değişkenli istatistiksel teknikler deney sayısının azaltılması ve biyosorpsiyon işleminin verimliliğinin artırılması için kullanılabilir. Au(III), Cr(IV), Ni(II), Zn(II), As(III), Pb(II), Cu(II), Ti(IV), Fe(II), Se(IV), Se(VI) gibi elementlerin biyosorpsiyonu için yüzey cevap metotları da kullanılmıştır (Witek-Krowiak et al., 2014).

-Sıcaklık

-Biyokütle miktarı

-Biyokütlenin yüzey alanı

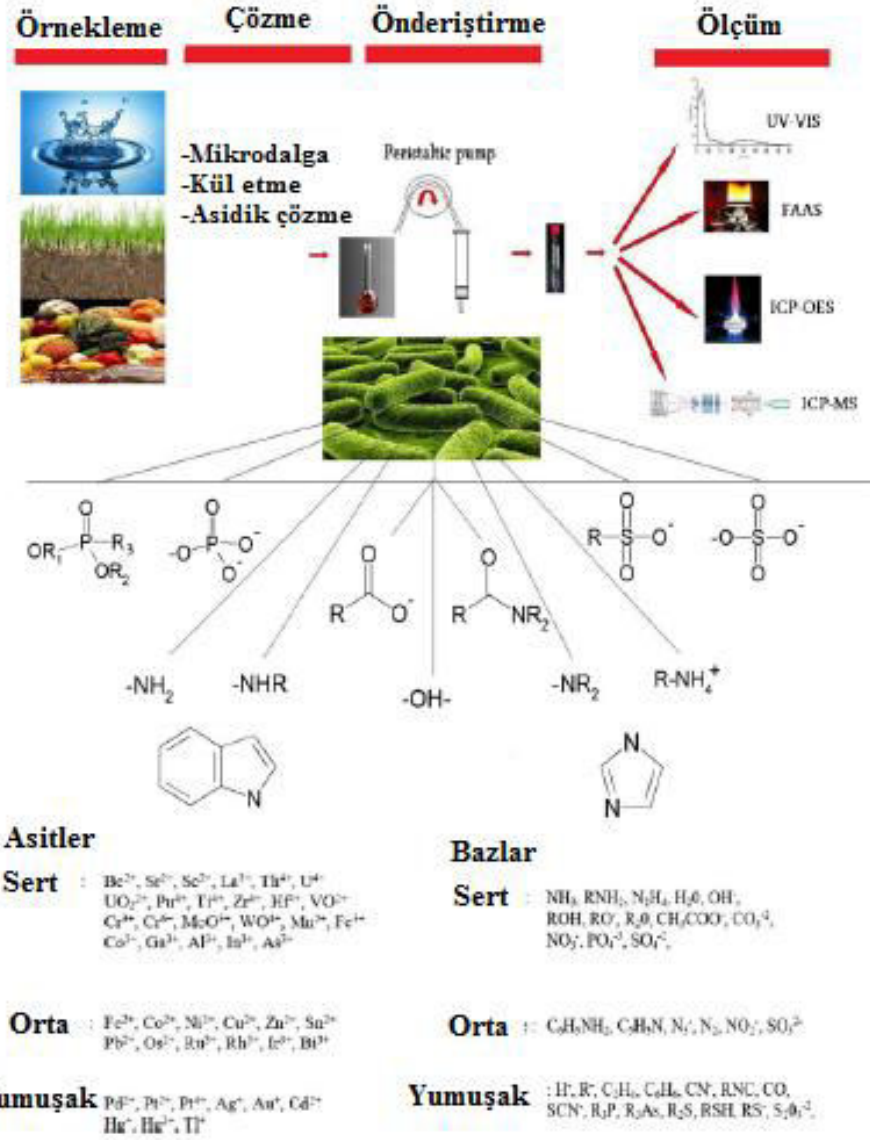
-Örneğin pH'ı

-İyonik kuvvet

-Metal iyonunun konsantrasyonu

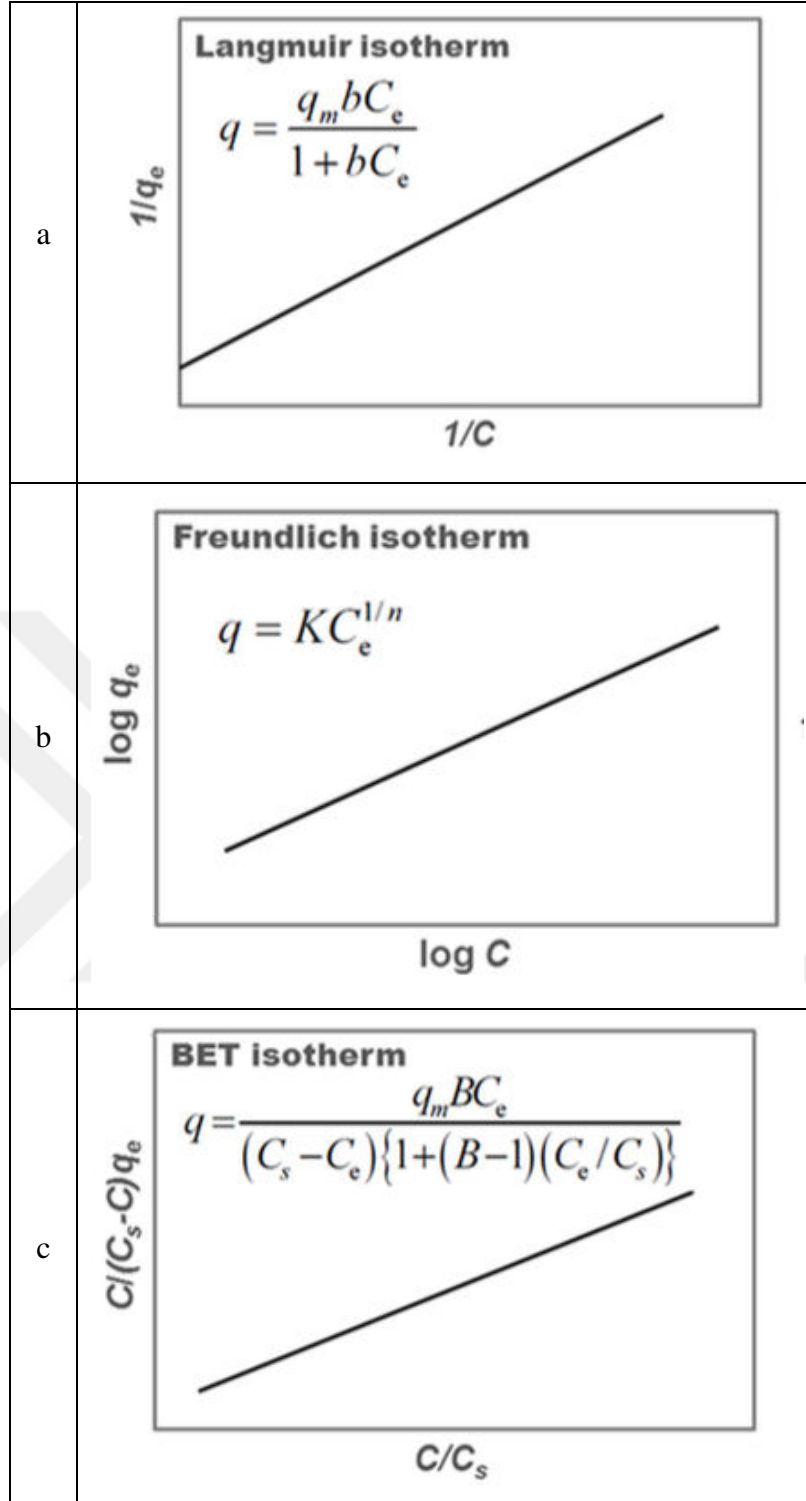
-Metal iyonunun biyosorbente affinitesi

Biyomateryallerin metal iyonuna affinitesi biyosorbentin yüzey fonksiyonallitesine bağlıdır. Ozdemir ve ark. et al. sert asit baz teorisini kullanarak bu olayı detaylarıyla derlemişlerdir. Şekil 1.1.'de bu olay şematik olarak özetlenmiştir. Bu teoride, metal iyonları Lewis aside olarak, ligandlar ise Lewis bazı olarak kabul edilir. Sert asitler sert bazlara karşı affinite gösterirken, yumuşak asitler yumuşak bazlara affinite göstermektedir.



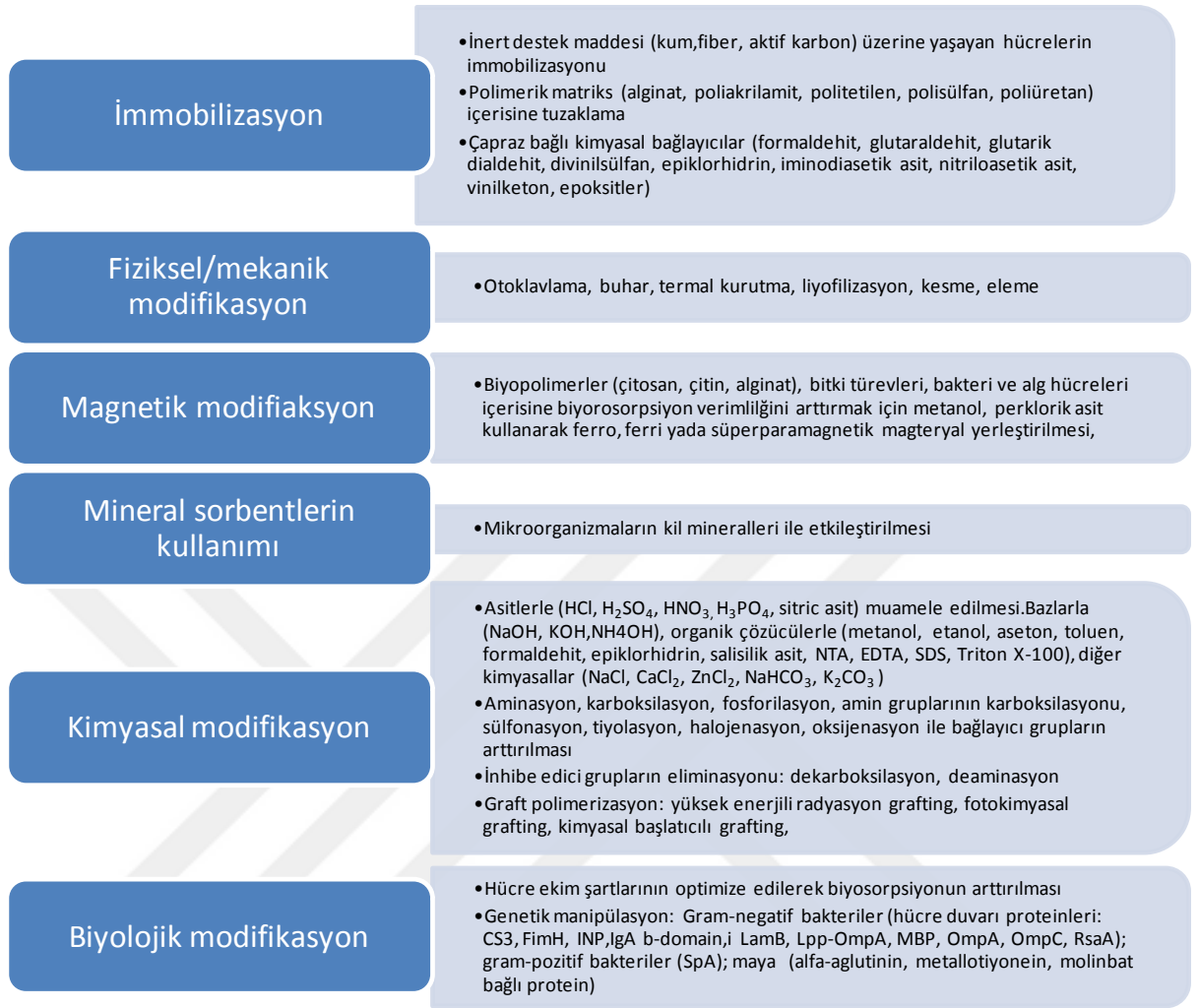
Şekil 1.1. Biyosorbent Yüzey Gruplarının Metal İyonların Affinitesi (Ozdemir ve ark., 2013)

Gadd, batch yönteminde biyosorpsiyon olayının fizikokimyasal mekanizmasının anlaşılması için kullanılan izoterm modellerini özetlemiştir. Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller izoterm modelleri Şekil 1.2.'de verilmiştir (Gadd 2009, Fomina and Gadd 2014). Batch metodunda, katı biyosorbent metal iyonu içeren çözelti ile karıştırılır ve metal iyonları söz konusu olunca bu yöntem oldukça etkilidir. Diğer taraftan, KFE metodu çok geniş bir aralıkta numuneler için metal iyonlarının ölçüm öncesi zenginleştirilmesi amacıyla daha etkilidir. KFE ile önderiştirme ölçüm basamağında duyarlılık artışı sağlanmaktadır. Böylece, KFE metodu uygulandıktan sonra eser düzeydeki metal iyonları ölçülebilecek seviyeye gelecektir.



Şekil 1.2. Langmuir (a), Freundlich (b) ve BET (c) İzotermi (Fomina and Gadd 2014)

İmmobilizasyon, fiziksel-mekanik modifikasyon, magnetik modifikasyon, mineral sorbentlerle modifikasyon, kimyasal ve biyolojik modifikasyon gibi metotlar (Şekil 1.3) yüzey fonksiyonlitesini arttırmak amacıyla kullanılan yüzey manipülasyon yöntemleridir. Bu metotlar metal iyonu uzaklaştırmak için kullanılan biyosorbentlerin verimliliğin artırılmasına katkıda bulunmaktadır.

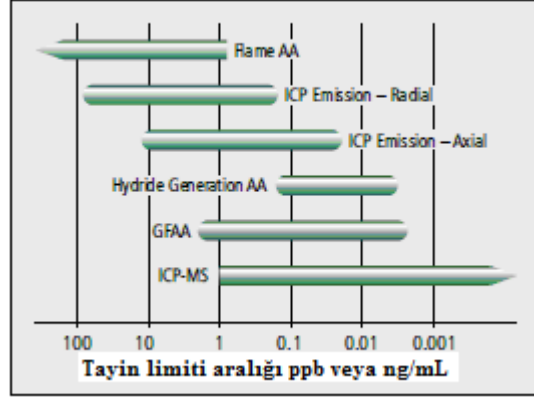


Şekil 1.3. Biyosorbentler İçin Yüzey Modifikasyon Alternatifleri (Fomina and Gadd 2014)

1.4. Katı Faz Ekstraksiyonu

Metal iyonlarının olası toksisitesi göz önüne alındığında, bunların konsantrasyonlarının rutin olarak ölçülmesi gerekmektedir. Çevresel, biyolojik ve gıda örneklerinde metal iyonlarının eser düzeyde bulunduğu bilinmektedir. Çok geniş bir aralıktaki numunelerde bulunan metal iyonlarının konsantrasyonlarının ölçümü için genellikle F-AAS, ICP-OES, GF-AAS, ICP-MS gibi atomik spektrometrik teknikler kullanılmaktadır. Metal iyonlarının konsantrasyonlarının enstrümental olarak ölçülmesinden önce katı veya sıvı örneğin yüksek sıcaklıkta kül etme veya kuvvetli asitlerle mikrodalga fırında çözünürleştirme gibi tekniklerle çözünürleştirilerek sıvı hale getirilmesi gerekmektedir. Fakat belirtilen bu tekniklerin duyarlılıkları birbirinden farklılık göstermektedir (Şekil 1.4.) GF-AAS ve ICP-MS teknikleri ile eser ve eser düzey altındaki metal iyon konsantasyonları kolaylıkla ölçülebilir. Fakat bu cihazlarla

karşılaştırılınca FAAS ve ICP-OES cihazlarının duyarlılığı daha kötüdür. Gözönüne alınması gereken diğer bir konu da bu cihazların maliyetleridir. FAAS ve ICP-OES cihazlarının fiyatları GF-AAS ve ICP-MS cihazlarından oldukça düşüktür. Finansal problemler de göz önüne alındığında her laboratuvarında bu cihazlarının kolayca bulunamayacağı da açıktır.

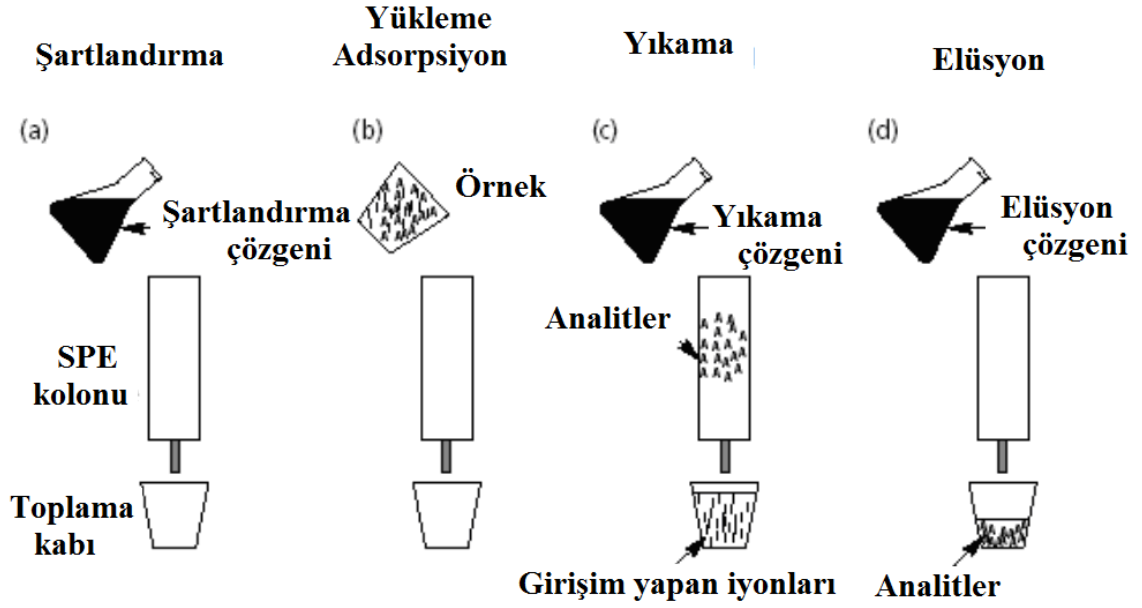


Şekil 1.4. Atomik Spektrometrik Tekniklerin Duyarlılıklarının Karşılaştırılması (Perkin Elmer, Guide)

FAAS ve/veya ICP-OES daha kolay bulunabilen cihazlardır. Fakat duyarlılıklarının yetersiz olmasından dolayı, metal iyon konsantrasyonlarının ölçümü öncesi bir önderiştirme basamağı gerektirmektedirler. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, KFE, birlikte çöktürme, magnetik KFE, dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyon, iyon değiştirme teknikleri, membrane filtrasyon teknikleri, sorpsiyon, ve elektrokimyasal biriktirme teknikleri analit metal iyonlarının daha küçük bir hacime alınarak zenginleştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Vas and Vekey 2004). Böylece bu metotlar kullanılarak duyarlılık artışı sağlanmaktadır (Doğan 2008; Özdemir ve ark., 2013).

KFE tekniği diğer tekniklere göre avantajlarından dolayı ön plana çıkmaktadır. KFE düşük işlem maliyeti, kısa ekstraksiyon süresi, organik ve inorganik geniş bir analit grubuna uygulanabilmesi, çevre dostu olması ve santrifüj işlemi ve toksik çözücülerin kullanımının azaltılması gibi avantajlar sunmaktadır. Bu teknikte sıvı örnek, biyosorbent doldurulmuş bir kolondan geçirilir. (Panagiotopoulou and Tsimidou 2002). Analit ve sorbent arasındaki affiniteye bağlı olarak analit sorbent üzerinde adsorporlanır. Tuzaklanan analit düşük hacimde seyreltik asit çözeltisi ile elue edilir. KFE işleminin şematik gösterimi Şekil 1.5.'de verilmiştir. Böylece yüksek hacimdeki analit, daha düşük bir hacim içerisinde toplanmaktadır (Liska ve ark., 1989). Aşağıda özetlenen bazı parametrelerin de optimize edilmesi gerekmektedir.

- Örnek çözeltisinin pH'ı
- Elüsyon çözeltisinin tipi ve hacmi
- Örnek çözeltisinin hacmi
- Elüsyon çözelti ve örneğin akış hızı
- Destek materyali ve biyomateryalin miktarı
- Olası girişim yapablen iyonlar
- Kolonun yeniden kullanımı
- Analitin konsantrasyonu



Şekil 1.5. KFE İşleminin Şematiğin Gösterimi

KFE tekniğinde sorbent olarak Amberlite XAD-4, XAD-2010, XAD-2, XAD-16, XAD-2000, Diaion SP-850 tipi ticari reçineler, silica jel, alumina, bentonit, sepiyolit, poliüretan köpük ve geniş bir aralıkta nanomateryaller gibi sorbentler destek materyali olarak kullanılmaktadır. Fakat analite affiniteyi arttırmak için yüzey fonksiyonallitesi de gerekmektedir. Tablo 1.9.'da metal iyonlarını hedefleyen inorganik sorbentler ve kompleksleşme reaktifleri özetlenmiştir.

Tablo 1.9. Metal İyonlarının Kfe İçin Yüzeyi Fonksiyonelize Edilmiş İnorganik Sorbentler (Turker 2007)

Sorbent	Kompleksleşme reaktifi	Element	Örnek	Teknik
Bentonit	Trioktil fosfin oksit	Cd, Mn, Sb, Ni, Fe,	Atık su, içme suyu	FAAS
Silika jel	DDE, DDS	Zn, Mn, Cr	Doğal su, buğday, insane saçı	FAAS
Sodyum dodesilsülfat kaplı alumina	BDO	Cu, Fe, Pb, Ni, Co	Atık su, nehir suyu, sebze, musluk suyu	FAAS
Fonksiyonelize silica jel	Morin	Ag, Au, Pd, Pt, Rh	Katkılı su	FAAS
Montmorinolit	TOA	Fe, Cd, Zn, Ni, Mn, Cr, Cu	Musluk ve nehir suyu	FAAS
Silika jel	N-(3-propil-fenilendiamin	Cd, Zn, Fe, Cu, Pb, Mn, Cr, Co, Ni	Doğal su, tıbbi vitaminin su	FAAS
Silika jel	Purpaid	Cd, Hg, Pb	Su	FAAS
Alumina	Bis(2-hidroksifenilamino) glioksim	Hg	Musluk suyu	CV-AAS
Silika jel	Merkaptopropil	Pb, Cd, Zn	Musluk suyu	XRF
Silika jel	Ksenol turuncusu	Hg	Yüzey ve musluk suyu	UV-vis
Silika jel	2,3-dihidroksi benzaldehit	Cd, Zn, Ni, Cu, Pb	Su ve katı gıdalar	FAAS
Silika jel	3,3-diaminobenzidin	Cu, Cd	Toprak	FAAS

Sorbentler için partikül boyutu, gözenek boyutu, yüzey alanı ve yüzey fonksiyonel yapısı gibi özellikler önemli parametreler olarak değerlendirilir. Organik ve inorganik olarak analitin seçimi sorbentin yüzeyine bağlıdır. Günümüzde KFE için çoklu materyallerin kullanımı ile teknik çoklu mod KFE olarak da tanımlanmaktadır. (Jenkins ve ark., 2004; Wang ve ark., 2015). Tablo 1.10’da bu amaçla kullanılan inorganik sorbentler, polimerik reçineler ve nanomateryaller listelenmiştir.

Tablo 1.10. KFE İçin Sorbent Detayları

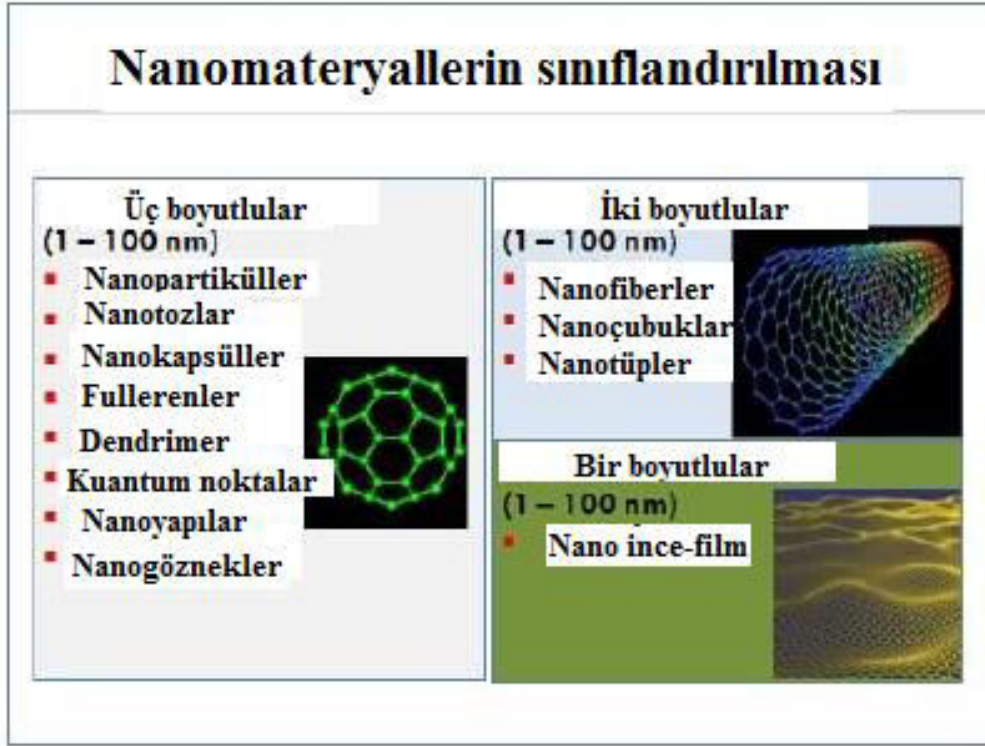
Destek materyali	Matriks	Partikül boyutu, mesh	Gözenek boyutu, A	Yüzey alanı, m ² g ⁻¹
Amberlite XAD-4	Stiren divinil benzen	20-60	100	750
Diaion HP-2MG	Polimetakrilat	20-50	170	500
Silika jel	Silika jel	35-70	40	675
Sepiolit	Magnezyum silikat	35-60	-	-
Chromosorb 101	Chromosorb 101	80-100	3500	50
Dowex optipore V-493	Stiren divinil benzen	20-50	46	1100
Diaion SP-850	-	20-60	45	1000
Titanyum dioksit nanopartikül	Titanyum dioksit nanopartikül	-	100	100-130
MWCNT	MWCNT	-	-	-
Pomza taşı	Pomza taşı	35-70	-	-
Sepaboads SP70	Stiren divinil benzen	20-60	65	700
Chromosorb 106	Chromosorb 106	100-800	50	750

1.5. Nanopartiküller

Son yıllarda, nm boyutundaki nanopartiküller yaşam bilimleri, mühendislik ve endüstride sıradışı özelliklerinden dolayı özel bir önem taşımaktadır (Silva ve ark., 2011). Bir nanomateryalin aşağıdaki özelliklerden en az birini taşıması gerekmektedir (Gaffet, web not):

- Bir veya daha fazla boyutu 1 nm - 100 nm aralığında olmalıdır
- Bir veya daha fazla boyutunda 1 nm - 100 nm aralığında iç-dış yüzey yapısı bulunmalıdır
- Spesifik hacimsel yüzey alanı 60 m² cm⁻³'den büyük olmalıdır

Şekil 1.6'da verildiği gibi nanomateryaller bir, iki ve üç boyutlu olarak sınıflandırılmaktadır.

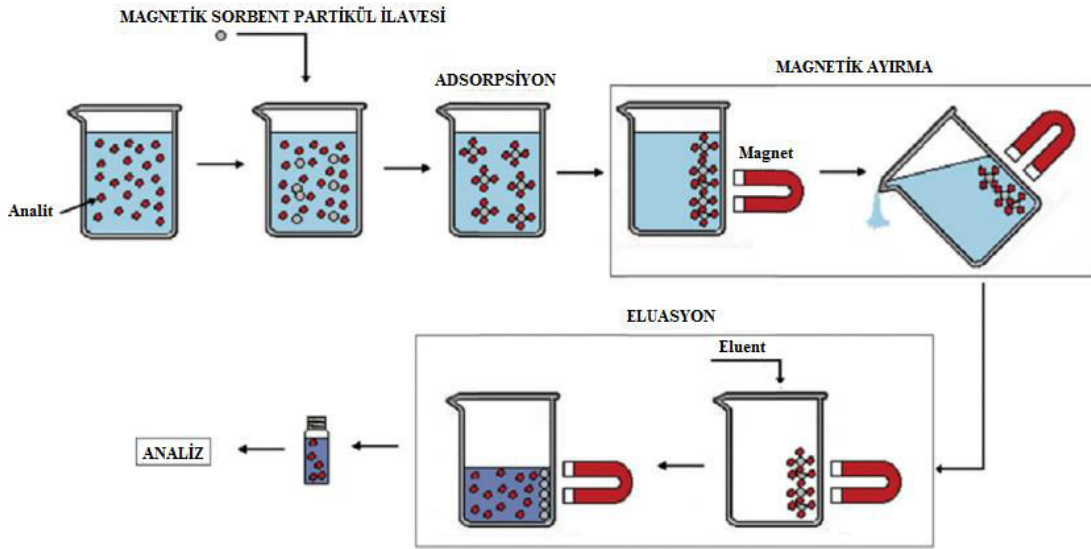


Şekil 1.6. Nanomateriyallerin Sınıflandırılması (<https://ehs.research.uiowa.edu/nanomaterials-handling-safety-guide-laboratories>)

Nanoküreler, nanotüpler, magnetik nanopartiküller, nanokafes ve nanohornlar tıpta da geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bunların arasında magnetite (Fe_3O_4) ve meghamite (Fe_2O_3) gibi süperparamagnetik demir oksit nanopartiküller (SPIONs), magnetik rezonans (MRI), magnetik hioptermi, kemoterapi, ilaç formülasyonu, radyoimmünoterapi, gen terapisi gibi alanlarda özel kullanım imkanı bulmuşlardır (Mohammed ve ark., 2017). *In vitro* kanser nanoteranostik alanında SPION'ların kullanımı ile ilgili güncel gelişmeler güncel bir derlemede detaylı bir şekilde tartışılmıştır (Kandasamy and Maity 2015).

Süperparamagnetik nanopartikül olarak Fe, Cu, Ni, Mn ve Mg oksitleri de kullanılmaktadır (Kandasamy and Maity 2015). Amorf silika, mezogözenekli silika, polietilen glikol, poliakrilik asit, polistiren, polivinil alkol, polivinil, polivinil prolidin, polimetil metakrilat, etil sellüloz, çitosan, dekstran, nişasta, lipozom, albumin, eritrositler ve jelatin biyomedikal uygulamalar için SPION'ların yüzey modifikasyonunda kaplama materyali olarak kullanılmaktadır (Mahmoudi ve ark., 2011).

Medikal uygulamalara ilave olarak, magnetik nanopartiküller batch ve kolon kullanılan KFE metotlarında metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla da kullanılmaktadır. Magnetik nanopartiküllerin bu tekniklerde kullanılmasının en büyük avantajları yüksek yüzey alanine sahip olmaları, tekrarlanabilen yüzey sunmaları, aktivasyon sonrası magnetik materyalin tekrar kullanılabilmesi ve santrifüj basamağının elimine edilmesidir. Magnetik ayırma işleminin şematik gösterimi Şekil 1.7’de verilmiştir.



Şekil 1.7. Magnetik Ayırma İçin Temsili Bir Gösterim (Faraji 2016)

TiO₂, Al₂O₃, FeS, MWCNT, ZrO₂, SiO₂, MnO ve CeO₂ enstrümental ölçüm öncesinde organik ve inorganik kirleticilerin zenginleştirilmesi amacıyla kullanılan nanopartiküllerdendir (Kaur and Gupta 2009).

1.6. *Pleurotus eryngii*

Pleurotus eryngii (Şekil 1.8.) Akdeniz kıyılarından orjinlidir. Bazen Trompet Royale, Kral Trompet Mantarı veya Bozkır Boletusu olarak da adlandırılır. İstiridye mantarıyla akrabadır ve o mantar ailesinde geniş bir yer tutar. *P. eryngii*'nin küçük bir şapkası vardır ancak gövdesi etli ve kalındır. Orta Doğu Afrika, Güney Kore, Japonya, Avustralya, İtalya, Türkiye, Güney Afrika ve ABD gibi çeşitli alanlardan toplanan yaygın bir mantar türüdür. *P. eryngii*, yenilebilir bir mantar ve iyi bir aromaya sahiptir. Bu mantar mutfakta bir şefin isteyebileceği bir malzemedir, çünkü hem büyük hem de çok lezzetlidir.

Protein, karbonhidrat, mineral, vitamin ve lif gibi besin maddeleri bakımından zengindir. Bu, *P. eryngii* 'nin insanları sağlıklı tutmakta çok dengeli bir diyet olmasını sağlamaktadır. Sahip olduğu antioksidanlar hastalıklardan korunmak için yardımcı olur. Bu mantar içeriğinin antioksidan bileşiminden biri, ergotoin olarak bilinen bir amino asittir. Ayrıca, hastalıklarla mücadele eden statinler içerir. Bu mantarda bulunan özel bir diğer bileşik, Lovastatin olarak adlandırılır. Bu bileşik insan dolaşım sisteminden kolesterolün uzaklaştırılmasına yardımcı olur. 2009'da fareler üzerinde yapılan bir araştırmada, *P. eryngii*'nin insan sisteminde de insülin kontrol etmenin etkisine sahip olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda mükemmel bir enerji vericidir ve çoğu sporcu, bu mantarları diyetlerine ekleyerek düzenli besin alma endişelerini giderebilirler. Buna ek olarak, *P. eryngii*'nin antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir.

Diğer taraftan, *P. eryngii*, ligninolitik özellikleriyle çevreyi tehlikeli kirletici yan ürünlerden kurtarmaya yardımcı olur. *P. eryngii* tarafından zararsız hale getirilen maddeler arasında, endüstriyel faaliyet ürünler sonucu oluşan kirleticiler bulunur. Diğerleri de organik kontaminatlar ve ksenobiyotiklerdir (https://en.wikipedia.org/wiki/Pleurotus_eryngii).



Şekil 1.8. *Pleurotus eryngii*

1.7. *Coprinus micaceus*

Çoğunlukla Mika şapkası olarak adlandırılırlar.. *Coprinus micaceus*'un (Şekil 1.9.) mürekkepli şapkaları vardır ve sporları serbest bırakmak için solungaçlar kendilerini sindirdiklerinde (eridiğinde) mürekkebe benzeyen siyah bir atık bırakırlar. *C. micaceus* genç olduğu zaman pileus oval şekillidir ve yaşlandıkça konveks hale gelir. Gövde büyüklüğü 2-5 cm arası değişir. *C. micaceus* genç olduğunda parlak beyaz, küçük, tanecikli solungaçlar bulunur. *C. micaceus*'un adı, maden mika'sını andıran bu

tanecikli solungaçlara dayanır. Pileus rengi sarımsıdan bal kahverengisine, amber rengine değişir. Solungaçlar serbest ve çok sıktır. Solungaçların renkleri, gençken beyazdan açık griye dönüşür ve solungaçlar erirken zamanla mor renkten siyah renkli mürekkebe dönüşür. Bu mantarın sporları siyahtır ve 7-10 µm X 4-5 µm boyutundadır. Sporları mikroskopik olarak apikal gözenekli pürüzsüz ve eliptik görülür.

Bu mantarlar saprotrofik türlerdir ve Nisan'dan Ekim ayına kadar çürüyen ağaçlar üzerinde yetişirler. Çok yaygın bir mantar olup Kuzey Amerika, Kuzey Afrika, Avrupa, Güney Afrika, Hindistan Avustralya, Güney Amerika, Japonya ve Yeni Zelanda'da bulunur. Hem şehir çimleri hem de ormanlarda bulunur. Yenilebilirler ama çoğunlukla lezzetsizdirler. *C. micaceus*'un doğal bileşimi üzerine yapılan araştırmalarda, bu türlere has olan Micaceol ve (Z, Z) -4-okso-2,5-heptadienedioik asit gibi çeşitli kimyasal bileşiklerin varlığını ortaya koymuştur (https://en.wikipedia.org/wiki/Coprinellus_micaceus).



Şekil 1.9. *Coprinus micaceus*

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Faraji ve ark., (2010), yeni bir adsorban olarak dekanolik asit yüklü Fe_3O_4 nanopartiküllerini kullanarak bazı metal iyonlarını belirlemek için yeni bir katı faz ekstraksiyon prosesi ortaya koymuştur. Test edilen metal iyonlarını tutan bu manyetik nanopartiküller (MNP'ler) manyetik bir alan kullanarak sulu çözeltilerden zorluk çekmeden uzaklaştırılmış, bu nedenle santrifüjleme ve filtrelemeye gereksinim duyulmamıştır. Metal iyonları, propanol içinde 0.25 M HCl ile MNP'lerin yüzeyinden desorbe edilmiştir. Ph, adsorbent miktarı, ekstraksiyon süreleri, eluent tipi, desorpsiyon süresi ve yabancı iyonların etkileri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimize edilmiş şartlar altında, Co, Cd, Ni, Cr, Zn ve Pb için saptama limitleri 0.7, 0.3, 0.6, 0.5, 0.2 ve $0.8 \mu g L^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Mehdina ve ark., (2011), Fe_3O_4 /polianilin nanoparçacık malzemesi için yeni bir yaklaşım geliştirme çalışmasında, manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi ile metil civayı belirlemeye çalışmıştır. Önderiştirme faktörü 91 olarak ve yeniden kullanılabilirlik oranı % 4.1 olarak elde edilmiştir. Deniz suyundan alınan örnekler doğal numuneler olarak çalışılmış ve sonuç olarak %98 gibi başarılı yüksek gerikazanım verimi elde edilmiştir.

Özdemir ve ark., 2012, Cd(II) ve Co(II)'ın sebzelerde prekonsantrasyonu ve belirlenmesiyle ilişkili immobilize *Pleurotus eryngii*'yi katı faz biyo-ekstraktörü olarak kullanarak bir araştırma yaptıklarını belirtmişlerdir. Test edilen metal iyonlarının seviyeleri ICP-OES ile belirlenmiştir. Ph, akış hızı, *P. eryngii* miktarı, HCl ve HNO_3 'ün konsantrasyonu ve hacmi ve numune hacmi gibi kritik faktörleri araştırmışlardır. En uygun ekstraksiyon koşullarını, Cd(II) için pH: 6.0, Co(II) için Ph: 5.0; çözeltili akış hızı $2.0 mL dk^{-1}$; $200.0 mg P. eryngii$; ve eluent olarak $1.0 mol L^{-1}$ 5.0 mL HCl olarak bulmuşlardır. Immobilize *P. eryngii*'nin Cd(II) ve Co(II) kapasiteleri sırasıyla 11.3 ve $9.8 mg g^{-1}$ olarak saptanmıştır.

Wang ve ark., (2012) Co(II)'yi belirlemek için yeni bir fonksiyonelleştirilmiş manyetik nanopartikül kullanarak yeni bir prekonsantrasyon ve ekstraksiyon prosedürü bildirmişlerdir. Sodyum dodesil sülfat ile işlevselleştirilen alümina yüklü demir oksit nanoparçacıkları bir sentez işlemine tabi tutulmuş ve katı matriks olarak uygulanmıştır. Yeni yöntemi optimize etmek için bir dizi parametre denenmiştir. Yeni yöntem, su numunelerinde kobaltın belirlenmesi için olumlu şekilde uygulanmıştır.

Kilinc ve ark., (2013b), Pb ve Al'in belirlenmesi ve prekonsantrasyonu için yeni bir SPE yöntemi geliştirmiş ve geçerliliğinin onaylanmış olduğunu belirtmişlerdir. Bu amaçla, *Agaricus arvensis* Amberlite XAD-4 üzerine tutuklanmıştır. Çözelti pH'sı, akış hızı, *A. arvensis* ve Amberlite XAD-4 miktarı gibi Pb ve Al prekonsantrasyonu için yöntemin verimini etkileyen önemli parametreleri test etmişlerdir. Ayrıca, Pb(II) ve Al(III) geri kazanımı için yabancı iyonlarının etkisi incelenmiştir. Ph değeri Pb(II) ve Al(III) için sırasıyla 5.0 ve 6.0 olarak belirlenmiş ve optimum akış hızı 3.0 mL min⁻¹ olarak bulunmuştur. Çalışılan her iki metal iyonu için prekonsantrasyon faktörü 40.0 olarak saptanmıştır. Yeni geliştirilen yöntem, yabancı iyonların girişimi olmaksızın doğal numuneler için kullanılabilirliği rapor edilmiştir.

Kilinc ve ark., (2013a), Sn'nin prekonsantrasyonu ve tayini için geliştirilmiş ve geçerliliği onaylanmış yeni bir SPE yönteminin olduğunu bildirmişlerdir. Kolon deneylerinde biosorbent olarak kullanılan *Helvella leucopus* bir mantar biyokütlesidir. Ph, akış hızı, mantar ve reçine miktarı ve analitik sonuçları etkileyen numune hacmi gibi birçok parametre çalışılmıştır. Farklı iyonların, Sn'nin SPE prekonsantrasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. LOD ve LOQ sırasıyla 0.06 ve 0.21 ng mL⁻¹ olarak bulunmuştur. Amberlit reçinesine immobilize edilmiş *H. leucopus*'un biyosorpsiyon kapasitesi 10.4 mg g⁻¹'dir.

Mashhadizadeh ve ark., (2014), 3-(trimetoksisilil)-1-propantiol ile yüklü Fe₃O₄ nanopartiküller kullanılarak manyetik katı faz ekstraksiyonu ile bazı gıdalardan kadmiyum, bakır, kurşun, gümüş ve cıvanın prekonsantrasyonu, ekstraksiyonu ve tayini üzerine bir araştırma yapmışlardır. Daha sonra yeni bir adsorbent olarak etilen glikolbis-merkaptasetat ile modifiye edilmiştir. Adsorbe maddeyi karakterize etmek için X-ışını difraksiyonu, SEM ve FT-IR analizi uygulanmıştır. İncelenen metal iyonlarının geri kazanımı ve desorpsiyonunu etkileyen farklı parametreler denenmiştir. Kadmiyum, bakır, kurşun, gümüş ve cıva için prekonsantrasyon faktörleri sırasıyla 294, 297, 236, 240 ve 291 ve algılama limitlerini sırasıyla 0.06, 0.09, 0.08, 0.07 ve 0.01 ng/mL olarak elde edilmiştir. Geliştirilen yöntem, çay yaprakları, konserve ton balığı ve pirinçde test edilen tüm metal iyonlarının tayini için uygulanmıştır.

Özdemir ve ark. (2014a) Amberlite XAD-4 üzerine immobilize mantar *Agaricus bisporus* kullanarak Th(II) konsantrasyonu için geliştirilen yeni bir katı faz ekstraksiyon yönteminin olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada Th(II)'nin prekonsantrasyonunu etkileyen örnek solüsyon pH'sı, akış hızı ve hacmi, Amberlit reçineleri ve *A. bisporus* miktarı ve başlıca iyonların etkisi çalışılmıştır. Optimize edilmiş yöntem, sertifikalı

referans materyallerin analizi ile doğrulanmış ve Th(II)'nin gerçek cevherde tatmin edici sonuçlarla belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır.

Özdemir ve ark. (2014b), katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanarak La(III) 'ün tayini ve zenginleştirilmesi üzerinde çalışmışlardır. Fungal biyokütle *Coriolur versicolor*, Amberlit XAD-4 reçinesine immobilize edilmiştir. Elüsyon solüsyonlarında La(III) miktarı ICP-OES ile belirlenmiştir. La(III) pH 6.0 ve akış hızı 2 mL dk⁻¹'de optimum olarak gerikazanılmıştır. 1000 mg Amberlit reçinesine üzerine immobilize edilmiş 250 mg *C. versicolor*, optimum katı faz ekstraktörü olarak tespit edilmiştir.

Ziaei ve ark., (2014), su numunelerinden civa iyonunu prekonsantre ve ekstrakte etmek için merkaptograftlı grafen oksit-manyetik kitosan (GO-MC) yeni bir biyosorbent olarak kullanmışlardır. Bu biyosorbent, 3-mercaptopropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş ve SEM, TEM, FT-IR ve EDX ile karakterize edilmiştir. Yeni yöntemi etkileyen faktörler incelenmiştir. Optimum koşullar pH 6.5, 60 mg adsorbent, 10 dakika adsorpsiyon süresi olarak belirlenmiştir. Prekonsantrasyon faktörü 80 olarak bulunmuştur. Bu kolon kullanıldıktan sonra, %4.7 oranında bir standart sapma elde edilmiş, bu da yüksek tekrarlanabilirlik anlamına gelmektedir..

Varhan Oral ve ark. (2015), doğal örneklerde Pb(II) ve Cu(II) prekonsantrasyonu için Amberlite XAD-16 üzerine tutuklanmış termofilik *Anoxybacillus* sp. kullanarak yeni bir yöntem kaydetmişlerdir. Amberlite XAD-16 üzerine tutuklanmış termofilik *Anoxybacillus* sp.'nin metal bağlayıcı yüzey grupları. olanlar FT-IR spektrometresi ile analiz edilmiştir. SPE kolondan metal iyonlarının geri kazanılmasını etkileyen birkaç faktör optimize edilmiştir. Pb (II) ve Cu (II)'nin sırasıyla pH 5.0 ve 7.0'da ve akış hızı 2 mL dk⁻¹'de optimum düzeyde gerikazandığını belirtmişlerdir. Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının sırasıyla 1M 5.0 mL HCl ve 0.25M 10 mL HNO₃ ile elüe edilebileceğini göstermişlerdir. Buna ek olarak önerilen yöntemin doğruluğu NCS-DC 73350 kavak yaprakları kullanılarak doğrulanmıştır.

Es'haghi ve ark. (2016), Hg(II) 'nin ayrılması ve tayini ile ilgili bir çalışmada, manyetik dağılımlı mikro katı faz ekstraksiyonu (MDMSPE) olarak da bilinen yeni önderiştirme işlemi geliştirmiştir. Bu işlem sırasında civanın geri kazanımında yeni bir nanomagnetit emici kullanılmıştır. Nano-adsorbent maddesi çözüldüden şişenin dışında manyetik kuvvet kullanılarak izole edilmiş ve elüsyon için başka bir şişeye aktarılmıştır. Civanın zenginleştirilmesini etkileyen çözücü türü, adsorban miktarı, çözelti pH'sı, eluent konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi, şelatlama maddeleri hacmi ve sıcaklık da dahil olmak üzere bazı parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir.

Li ve ark., (2016) gerçek su ve biyolojik örneklerden poliklorlanmış bifenillerin yeni bir tür manyetik nanopartikül ile test edilmiş manyetik katı faz ekstraksiyonu ile test etmişlerdir.

Khan ve ark., (2016a), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Co(II) de dahil olmak üzere çeşitli iyonların saptanması için sentezlenen yeni bir manyetik katı faz ekstraktörünü denemişlerdir., adsorban yüzey alanını karakterize etmek için FT-IR ve Raman spektroskopisi kullanılmıştır.. SEM ve EDX analizleri ile yüzey morfolojisini ve analit kompozisyonunu değerlendirmeye çalışmışlardır. Yöntem, bazı faktörlerin kullanılmasıyla optimize edilmiştir. Prekonsantrasyon faktörü, test edilen metal iyonların tümü için 40 olarak bulunmuştur. Yöntem, gerçek gıda ve su örneklerine uygulanmıştır.

Khan ve ark., (2016b) Pb(II) ve Co(II)'nin manyetik katı faz ekstraksiyonunu gerçekleştirmek için 1- (2-piridilazo) -2-naftol ile kombine edilmiş silika tutuklanmış manyetik çok duvarlı karbon nanotüplerini sentezleyip karakterize edildiği bir araştırma yapmışlardır. İlgili yeni yöntemi optimize etmek için pH, adsorbent miktarı, örnek hacim ve sıcaklığı ve yabancı iyon faktörleri denenmiştir. Optimum geri kazanımlar pH 6.5'te ve 100 mg adsorban kullanıldığında elde edilmiştir. Yeni geliştirilen yöntemin geçerli kılınması için sertifikalı referans materyaller kullanılmıştır.

γ -mercaptopropiltrimetoksisilan (γ -MPTS) olarak adlandırılan yeni bir manyetik nanoparçacığın hazırlanması ve krakerler haline getirilmesi ile ilgili çalışmalarında, Ma ve ark. (2016), hazırlanan yöntem vasıtasıyla metil civa ve inorganik civanın geri kazanılmasını incelemişlerdir. CH_3Hg^+ ve Hg^{2+} 'nin MSPE'sini etkileyen eluent, girişim iyonların yanı sıra pH ve örnek hacmi gibi bir dizi benzeri faktörleri test etmişlerdir Hazırlanan yöntemin doğruluğunu denemek için onaylı referans materyalleri uygulanmıştır. Ayrıca CH_3Hg^+ ve Hg^{2+} 'nin tayini için doğal su ve insan saç örneklerine bu yöntem uygulanmıştır..

Khoddami ve Shemirani (2016), biyolojik ve çevresel numunelerden Co(II) iyonlarını belirlemek için bir yöntem vasıtasıyla ilgili sorbenti sentezleyerek -NH grupları ile işlevselleştirilen manyetik iyon baskılı polimerler üzerinde çalışmışlardır. Geliştirilen adsorbentleri karakterize etmek için FT-IR, SEM ve XRD uygulanmıştır. En yüksek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-IIP}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-NIP}$ kapasiteleri sırasıyla 35.21 and 10.34 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Alonso ve ark., (2016) MSPE yöntemi kullanılarak biyolojik ve çevresel numunelerden Hg(II) belirlemek için yeni sentezlenen ve karakterize edilen şelatlayıcı

manyetik nanopartikülleri geliştirmişlerdir. MSPE prosedürünü optimize etmek için çeşitli parametreler uygulanmıştır. Önderiştirme faktörü 5.4 olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğunu belirlemek için, üç farklı sertifikalı referans material kullanılmış ve sonuçlar sertifikalı değerlerle eşleştirilmiştir.

Özdemir ve ark. (2017), gıdadaki taylorleri öncesinde Cr^{+6} , Co^{+2} , Pb^{+2} ve Hg^{+2} iyonlarını önderiştirme için yeni bir katı faz ekstraksiyon prosedürü geliştirmişlerdir. Yeni bir biyokütle olarak termofilik *Bacillus altitudinis* yüklenmiş nanodiamond kullanılmıştır. FT-IR ve SEM analizi, biyosorbentin yüzeyini karakterize etmek için test edilmiştir. Cr^{+6} , Co^{+2} , Pb^{+2} ve Hg^{+2} için optimum pH sırasıyla 5.0, 6.0, 6.0 ve 6.0 olarak belirlenmiştir. Test edilen metal iyonları için optimum akış hızı, 3.0 mL dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Önderiştirme faktörü 80 olarak elde edilmiştir. LOD'ler Cr^{+6} , Co^{+2} , Pb^{+2} ve Hg^{+2} için sırasıyla 00.016, 0.023, 0.034 ve 0.071 ng mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Biosorpsiyon kapasiteleri Cr^{+6} , Co^{+2} , Pb^{+2} ve Hg^{+2} için sırasıyla 26.4, 30.4, 35.2 ve 19.5 mg/g olarak belirlenmiştir. Geliştirilen SPE yöntemi, sertifikalı referans materyalinin analizi ile doğrulanmış ve doğal örneklere uygulanmıştır.

Hsu ve ark. (2017), Hg(II)'nin desorpsiyon bağımsız MSPE için ICP-MS ile belirlenmesinden önce bir mikroakışkan yöntemini bildirmişlerdir. Fe₃O₄ ve altın bir çekirdek içeren nanoparçacıklar L-sistein ile işlevselleştirilmiştir. pH, adsorban miktarı, örnek hacmi, adsorpsiyon seçimi ve akış hızı da dahil olmak üzere, Hg(II) önderiştirmesini etkileyen çeşitli faktörler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu bulmak için sertifikalı referans malzemeleri kullanılmıştır. Bu yöntemde doğal örnek olarak musluk suyuna kullanılmış ve yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Cihaz

Co(II) ve Hg(II) konsantrasyonları indüktif eşleşmiş plazma opti kemiyon spektrometresi ile ölçülmüştür (ICP-OES - Perkin Elmer Optima 2100 DV). ICP-OES cihazının çalışma şartları Tablo 3.1'de verilmiştir. Co(II) ve Hg(II) için kullanılan analitik dalga boyları sırasıyla 228.616 nm ve 194.168 nm'dir.

Tablo 3.1. ICP-OES ile Co(II) ve Hg(II) Tayini İçin Enstrümental Şartlar

Parametre	
RF gücü, W	1450
Plazma gaz akış hızı, L dk ⁻¹	15
Yardımcı gaz akış hızı, L dk ⁻¹	0.2
Nebulizer gaz akış hızı, L dk ⁻¹	0.8
Örnek akış hızı, L dk ⁻¹	1.5
Görüntüleme modu	Aksiyal
Okuma	Pik alanı
Kaynak gecikme zamanı, s	15
Okuma gecikmesi, s	50
Tekrar	3
Zemin düzeltme	2 noktalı manuel düzeltme
Sprey çemberi	Scott tipi
Nebulizer	Çapraz akış gemi tipi
Dedektör	CCD
Purge gazı	Azot
Shear gazı	Hava
Gas	Argon

Çözeltilerin pH'I dijital pH metre kullanılarak ölçüldü (HM digital PH-200). Örnek ve standartların tartımında Shimadzu AU X220 analitik hassas terazi kullanıldı. 1.0 cmx10.0 cm boyutlarında polipropilen kolonlar ile KFE deneyleri gerçekleştirildi. Çözeltiler Waters Marlow 323-Milford,MA marka peristaltic pompa ile kolondan geçirildi. Kat örneklerin çözünürleştirilmesi amacıyla Speedwave MWS-3, Berghof mikrodalga fırın kullanıldı.

3.2. Kimyasal ve Reaktifler

Stok Co(II) ve Hg(II) çözeltileri 1000 µg mL⁻¹ derişimdeki sertifikalı standartlardan hazırlandı (High Purity Standards-Charleston; SC. Standards). Daha düşük konsantrasyondaki çözeltilerin hazırlanması amacıyla gereken miktarda standart saf su ile seyreltildi. Çözeltileri 50 mL hacmindeki polietilen tüplerde ve buzdolabında saklandı. Deneylerde kullanılan HCl, H₂O₂, NaOH Sigma-Aldrich'den satın alındı.

Na, Mg, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Cd, Zn, Al çözeltileri 1000.0 µg mL⁻¹ derişimindeki stok çözeltilerden hazırlandı.

NWTM-15, 1643e, EU-L-2 atık su ve DORM2 (kopek balığı kası standart referans materyali) High Purity Standard, NIST ve SCP ScienceEnviro MAT, National Research Council of Canada firmalarından temin edildi.

3.3. Örnekleme

Musluk suyu örnekleri 10 dk akıtma sonrasında Siirt, Türkiye'den alındı. Mineral su örnekleri 2000 mL'lik şişelerde yerel marketlerde satın alındı. Satın alınan şişelerden 5 tanesi 5.0 Lt'lik PTFE şişe içerisidne homojen hale getirildi. Van Gölü yüzeyinden alınan su örneği 5 Lt'lik PTFE şişe içerisine alınarak 3 damla derişik nitric asit ile asitlendirildi. pH ayarlanması sonrası geliştirilen metotlar musluk suyu, nehir ve mineral su örneklerine direk olarak uygulandı. Geliştirilen metot uygulandıktan sonra, Co(II) ve Hg(II) konsantrasyonları ICP-OES ile ölçüldü. Katı örnekler sıcaklık ve basınç kontrollü mikrodalga fırında çözünürleştirildi. Yaklaşık 1.0 g örnek tartım sonrası HCl:HNO₃ (1:1, v/v) ile Tablo3.2'de verilen sıcaklık programı ile çözünürleştirildi.

Tablo 3.2. Mikrodalga Fırın İçin Sıcaklık Program

	Basamak			
	1	2	3	4
T, C	90	120	150	90
Ta, k^a	5	5	5	5
Zaman, dk^b	5	5	2	5

^a Bekleme zamanı

^b Ardışık iki sıcaklık arasındaki zaman

3.4. Biyolojik Materyaller

Bu çalışmada, Afyonkarahisar'da toplanan *P. eryngii* ve *C. micaceus* biyolojik materyal olarak kullanılmıştır.

3.5. Immobilizasyon için *P. eryngii* ve *C. micaceus*'un Hazırlanması

Fungal numuneler toplandıktan sonra kirletici maddeleri uzaklaştırmak için iki kez damıtılmış su ile temizlenmiştir. Temizlendikten sonra, 25°C'de bir hafta kurutulmuştur. Kurutulmuş *P. eryngii* ve *C. micaceus*, ince bir toz elde etmek için bir porselen kasede öğütülmüştür. Daha sonra, fungal hücrelerin tamamını öldürmek için 80 °C'de fırında 24 saat bekletilmiştir. Son olarak, *P. eryngii* ve *C. micaceus*, 24 saat boyunca 25 °C'de malt agara aşılacaktır. *P. eryngii* ve *C. micaceus*'un misel oluşturmaması, mantar hücrelerinin tamamen öldüğü anlamına gelen pozitif sonuç vermiştir.

3.6. Magnetik Demiroksit Nanopartiküllerin Sentezi

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (mol oranı 2:1) 30 mL suda çözüldü ve 5 dk ultrasonikatörde bekletildi. 65 °C'de 10 dk bekletildikten sonra 20 mL NH_3 (10%, v/v) sürekli karıştırarak damla damla ilave edildi. NH_3 ilavesi sonrası siyah çökelek gözlemlendi. Fe_2O_3 magnetik nanopartikülün çökme işlemi 1.5 saatte tamamlandı, ve saf su ile nötralliğe kadar yıkandıktan sonra 70°C'de kurutuldu (Kılınç 2016a, b).

3.7. *Pleurotus eryngii* ve *Coprinus micaceus*'un Magnetik Demiroksit Nanopartiküllere İmmobilizasyonu

Yaklaşık olarak 0.2 g kurutulmuş bakteri ayrı ayrı Fe_2O_3 magnetik nanopartikül içerens süspansiyona eklendi ve 65 °C'de bir saat reflux edildi. Filtre edildikten sonra siyah çökelek nötralliğe kadar yıkandı. 90 °C'de 24 saat bekletilerek kurutuldu (Kılınç 2016a, b).

3.8. Magnetik Katı Faz Ekstraksiyonu İçin Kolon Hazırlanması

Yukarıda belirtilen şekilde sentezlenmiş olan 100 mg magnetik demir partiküller ile yüklenmiş *P. eryngii* 5 mL saf su eklenip magnetik karıştırıcıda 2 saat homojen bir hale gelinceye kadar karıştırıldı. Kolon, kullanmadan önce sırasıyla 1 M HCl ve saf su ile iyice yıkanıp, daha sonra karışım 1,0 cm X 10,0 cm boyutundaki polietilen kolona yavaş yavaş eklendi. (Ozdemir ve ark., 2014). Magnetik demir partiküller ile yüklenmiş *P. eryngii* ile yapılan işlemler magnetik demir partiküller ile yüklenmiş *C. micaceus* için de gerçekleştirildi.

3.9. Genel Biyosorpyion Çalışması

0.5 mg L⁻¹ derişiminde Co(II) ve Hg(II) içeren 30 mL model çözelti stok çözülden hazırlandı. pH ayarlama işleminden sonra hazırlanan magnetik KFE kolonundana peristaltik pompa ile geçirildi. Metal çözeltisi geçirildikten sonra, kolondan 5 mL saf su geçirildi. Biyosorbent yüzeyinde adsorplanan metal iyonları 5.0 mL 1.0 mol L⁻¹ HCl kullanılarak elue edildi. Çözümlerdeki Co(II) ve Hg(II) konsantrasyonları ICP-OES ile ölçüldü.

3.10. *Pleurotus eryngii* ve *Coprinus micaceus*'un Yüklenmiş Magnetik Demiroksit Nanopartiküller ile Co(II) ve Hg(II)'nin Magnetik Katı Faz Ekstraksiyonu

30 mL 0.5 mg/L Co(II) ve Hg(II) çözümlerinin geri kazanımı üzerine farklı pH (2,0-9,0), akış hızı (1-6 mL/dak), biyokütle miktarı (50-500 mg), matriks miktarı (50-1000 mg), eluent hacmi (3 ve 5 mL), eluent tipi (HCl ve HNO₃), eluent konsantrasyonu (0,5 ve 1 M), örnek hacmi (25-500 mL), farklı iyonların etkisi (Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Fe⁺², Al⁺³, Cd⁺², Co⁺², Cu⁺², Ni⁺² ve Zn⁺²) ve kolon kullanımı gibi farklı parametreler test edilerek yöntem optimize edildi. Yöntem optimize edildikten sonra sertifikalı referans materyaller ile yöntemin doğruluğu test edildi. Daha sonra kolon kapasitesi ve doğal numunelerdeki Co(II) ve Hg(II) miktarı belirlendi (Ozdemir ve ark., 2016).

3.11. pH'nın Etkisi

30 mL 0.5 mg L⁻¹ Co(II) ve Hg(II) çözümlerinin pH'ları 0,1 M HCl ve HNO₃ ile pH (2,0-9,0)'a ayarlandı. Herbir pH çözeltisi hazırlanmış olan magnetik katı faz ekstraksiyon kolonlarından 1mL dk⁻¹'lik akış hızında geçirildi. Daha sonra 1 M 5 mL HCl ile geri alındıktan sonra Co(II) ve Hg(II) miktarları ICP-OES ile tayin edildi.

3.12. Akış Hızının Etkisi

Her bir magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu için tespit edilen optimum pH'larındaki 30 mL 0.5 mg L⁻¹ Co(II) ve Hg(II) çözümleri 1-6 mL dk⁻¹'lik farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Daha sonra 1 M 5 mL HCl ile geri alındıktan sonra Co(II) ve Hg(II) miktarları ICP-OES ile tespit edildi.

3.13. *P. eryngii* and *C. micaceus* Miktarının Etkisi

Farklı miktarlarda biyokütle yüklenmiş (50-300 mg arası) magnetik katı faz ekstraksiyon kolonlarından 30 mL 0.5 mg L⁻¹ Co(II) ve Hg(II) çözümleri en uygun şartlarda magnetik katı faz ekstraksiyon kolonlarından geçirildi. Daha sonra 1 M 5 ml HCL ile geri alındıktan sonra Co(II) ve Hg(II) miktarları ICP-OES ile saptandı.

3.14. Magnetik Demiroksit Nanopartiküllerinin Etkisi Matriks miktarı

Farklı miktarlarda demiroksit nanopartiküller eklenen (50-300 mg arası) kolonlardan 30 mL 0.5 mg L⁻¹ Co(II) ve Hg(II) çözeltileri optimum koşullarda kolondan geçirildi. Daha sonra 1 M 5 mL HCl ile geri alındıktan sonra Co(II) ve Hg(II) miktarları ICP-OES ile belirlendi.

3.15. Elüent Hacmi, Tipi ve Konsantrasyonu

Bu çalışmada 30 mL 0.5 mg L⁻¹ Co(II) ve Hg(II) çözeltileri optimum koşullarda kolondan geçirildi ve farklı konsantrasyon ve hacimlerdeki HCl ve HNO₃ ile Co(II) ve Hg(II)'in geri kazanımı için eluent solüsyonu olarak test edildi.

3.16. Örnek Hacmi

Farklı miktarlarda örnek hacimleri (25-500 mL) optimum koşullarda magnetik katı faz ekstraksiyon kolonlarından geçirildi. Daha sonra 1 M 5 mL HCl ile geri alındıktan sonra Co(II) ve Hg(II) miktarları ICP-OES ile tespit edildi. En uygun örnek hacmi seçildi

3.17. Farklı İyonların Etkisi

30 ml 0.5 mg/L Co(II) ve Hg(II) çözeltilisine Aşağıdaki Tablo 3.3'de oranları verilen farklı iyonlar eklenerek (Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Fe⁺², Al⁺³, Cd⁺², Co⁺², Cu⁺², Ni⁺² ve Zn⁺²) Co(II) ve Hg(II)'in geri kazanımı üzerine optimum koşullarda etkileri test edildi.

Tablo 3.3. Olası İnterferik İyonlar Ve Seviyeleri

Yabancı İyonlar	Yabancı İyonların Metal iyonlarına Oranı
Na ⁺	5,000
K ⁺	5,000
Ca ⁺²	200
Mg ⁺²	100
Fe ⁺²	100
Al ⁺³	25
Cd ⁺²	5
Cu ⁺²	5
Ni ⁺²	5
Zn ⁺²	5

3.18. MSPE Kolonunun Tekrar Kullanımı

30 mL 0,5 mg L⁻¹ Co(II) ve Hg(II) çözeltileri optimum koşullarda magnetik katı faz ekstraksiyon kolonlarından geçirildi. Daha sonra 1 M 5 mL HCl ile geri alındıktan sonra uranyum Co(II) ve Hg(II) miktarları ICP-OES ile tespit edildi. 35 defaya kadar olan kullanımda kolondaki geri alım miktarı hesaplandı. Yapılan hesaplamalarla kolonun kullanım tekrarı hesaplandı.

3.19. Kolon Kapasitesi

Her bir magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu için tespit edilen optimum pH'larındaki 100 mL 10 mg L⁻¹ Co(II) ve Hg(II) çözeltileri 50 mg magnetik demir partiküller ile yüklenmiş *P. eryngii* ile oda sıcaklığında 120 dakika 120 rpm'de çalkalayıcıda karıştırıldı. Daha sonra bir mıknatıs kullanılarak magnetik demir partiküller ile yüklenmiş *P. eryngii* çözeltiden ayrıştırıldı. Üst sıvı Co(II) ve Hg(II) miktarlarının tespit edilmesi amacıyla kullanıldı. Yapılan işlemler magnetik demir partiküller ile yüklenmiş *C. micaceus* için de çalışıldı. Üst sıvıda kalan metal miktarı ICP-OES ile ölçülerek biyosorpsiyon kapasiteleri belirlendi (Al-Garni, 2005; Sahin ve Öztürk, 2005). Magnetik demir partiküller ile yüklenmiş mantar hücrelerinin metal biyosorpsiyonu kapasiteleri (mg metal/g kuru hücre) aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$Q = V (C_i - C_f) / 1000 M$$

Q = Spesifik Metal Alımı (mg metal/g biyosorbent);

V = Metal Çözeltisinin Hacmi (mL);

C_i = Çözeltideki Başlangıç Metal Konsantrasyonu (mg/L);

C_f = Çözeltideki Son Metal Konsantrasyonu (mg/L);

M = Biyokütle Miktarı (g)

3.20. Mantar Yüklü Magnetik Biyosorbentlerin Yüzey Karakterizasyonu

50 mL 1 mg L⁻¹ Co(II) ve Hg(II) çözeltilerinin pH'ı ayarlandıktan sonra *P. eryngii* immobilize edilmiş demir oksit nanopartikül ile oda sıcaklığında 120 rpm'de 3 saat boyunca karıştırıldıktan sonra bakteri yüklü magnetik nanopartikül kuvvetli magnet yardımıyla uzaklaştırıldı. *P. eryngii* immobilize edilmiş magneti kdemir oksit nanopartiküller Co(II) ve Hg(II) adsorpsiyonu sonrası 60 °C ve 24 saat boyunca etüvde kurutuldu. Aynı işlemler *C. micaceus* için de tekrarlandı.

Her iki kurutulmuş magnetik biyosorbentin yüzey karakterizasyonu için FT-IR ve SEM kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin-Elmer Spectrum 400 spectrometer ile

alındı. SEM görüntüleri için LEO 440 SEM cihazı 20 kV hızlandırıcı voltajda kullanıldı. SEM öncesi örnekler Au/Pd ile kaplandı (Ozdemir et al. 2017a).

3.21. Metodun Analitik Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Giriş kısmında belirtildiği gibi, mevcut analitik metodların analitiksel özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla IHC tarafından önerilen bazı kriterlerin değerlendirilmesi gerekmektedir (IHC, 2005). Bu parametreler analitik metodun validasyonunu kapsamakta olup aşağıdaki başlıklarla özetlenebilir;

-doğruluk

-kesinlik

-spesifiklik

-gözlenebilme sınırı

-tayin sınırı

-lineerlik

Bu parametreleri göz önüne alarak geliştirilen metodun doğruluğu metodun sertifikalı standart örneklerle uygulanması ile kontrol edildi.

Sertifikalı referans numune analiz sonuçlarının tekrarlanabilirliği kesinlik açısından değerlendirildi. Sonuçlar %RSD olarak ifade edildi ve standart sapmanın örnek ortalamasına bölümünden hesaplandı.

Spesifiklik, metotta girişim etkisi yapabilecek iyonlara sorbentın affinitiesi olarak tanımlanır. Co(II) ve Hg(II) tayininde olası interferik iyonların girişim etkisi bu açıdan incelendi.

LOD (limit of detection-gözlenebilme sınırı) ve LOQ (limit of quantification-tayin sınırı) $3(sd)/m$ ve $10(sd)/m$; sd: standart sapma, m: eğim, formulünden hesaplandı.

Lineer aralık metodun en düşük ve en yüksek Co(II) ve Hg(II) içeren çözeltilere uygulanması ile belirlendi.

3.22. Metodun Doğruluğu

Geliştirilen metodun bir validasyon parametresi olarak doğruluk deneylerinin yapılması yeni metodlar için bir zorunluluktur. Bu açıdan, *P. eryngii* ve *C. micaceus* immobilize edilmiş demir oksit nanopartiküllerin kullanımına dayanan KFE metodlarının doğruluğu, metodların standart ve sertifikalı örneklerle uygulanması ile

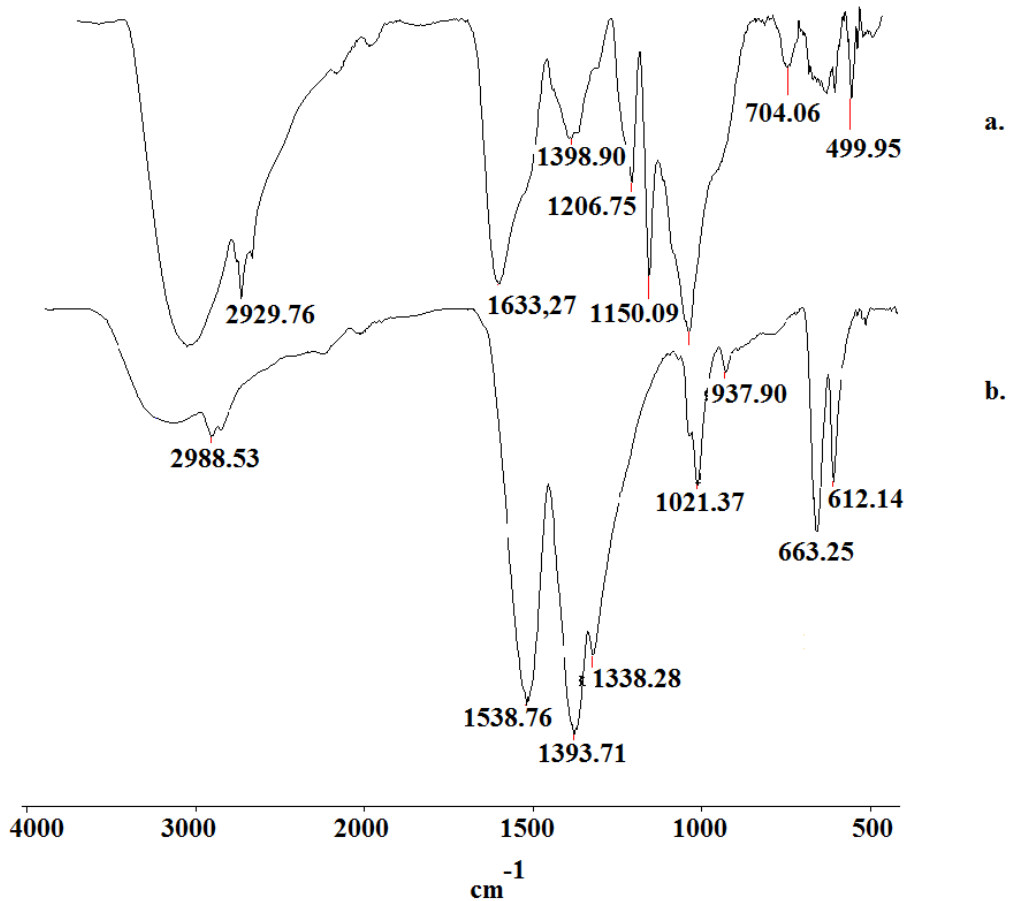
incelendi. NWTM-15 katkılı su, 1643e su içerisinde neser elementler, EU-L-2 atık su ve DORM2 (koyun balığı kası) sertifikalı inumune olarak kullanıldı. Katı olanlar mikrodalga ile çözünürleştirme işlemi sonrası sıvı olanların ise 100 mL'lik bir kısmı pH ayarlaması sonrası KFE işlemine tabi tutuldu. Tüm deneyler 3 tekrarlı yapıldı. Eluatlardaki Hg ve Co konsantrasyonları ICP-OES ile ölçüldü. Bulunan değerler, sertifika değerleri ile karşılaştırıldı.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

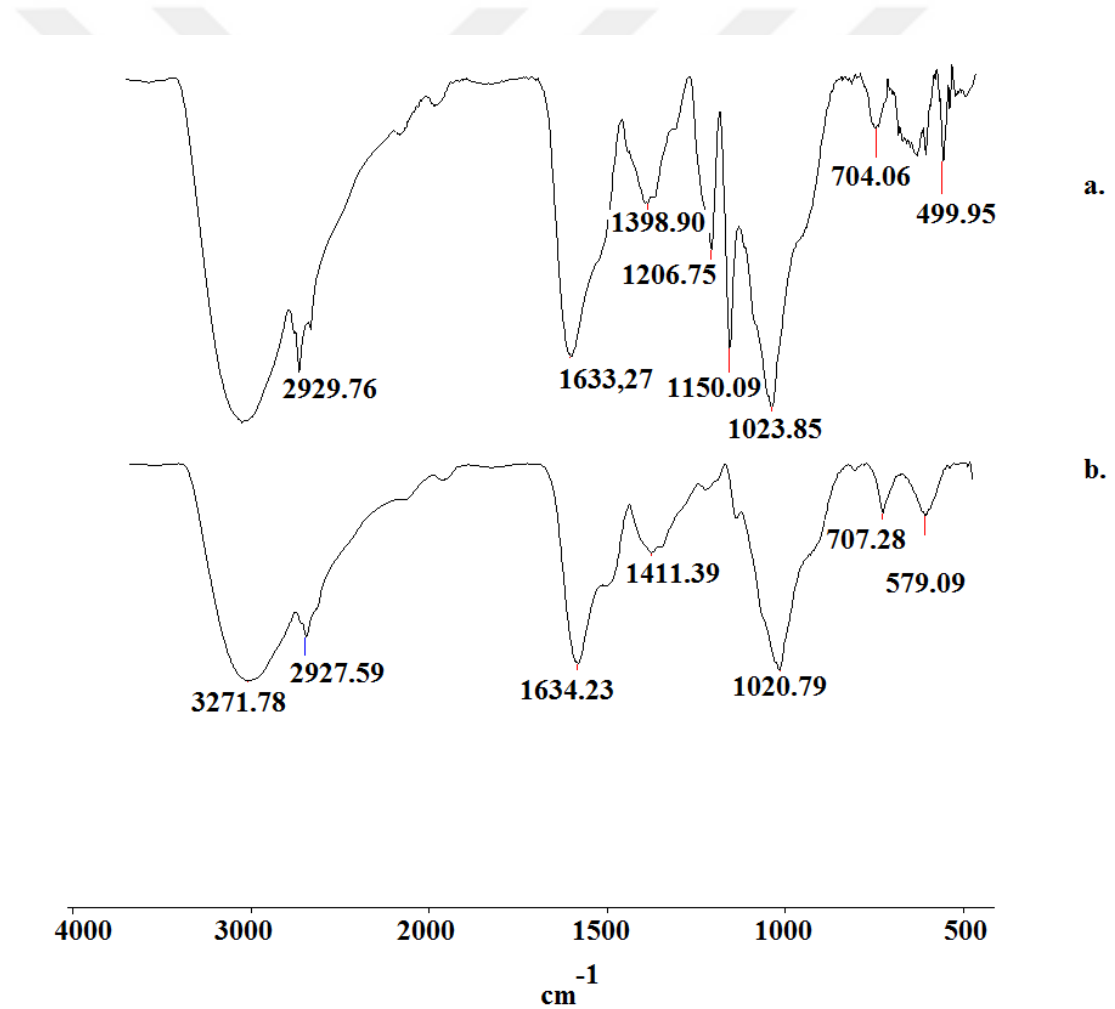
4.1. Yüzey İncelemeleri için FT-IR ve SEM Sonuçları

P. eryngii immobilize edilmiş Fe_2O_3 magnetik nanopartiküllerin ve bunların Co ile etkileştirildikten sonraki formlarının FT-IR spectral karşılaştırılması Şekil 4.1'de verilmiştir. Sentezlenen magnetik nanopartikülün yüzey fonksiyonlitesi de FT-IR sonuçlarından değerlendirilmiştir. 3200–3300 cm^{-1} 'deki geniş pik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısındaki yüzey hidroksillerinden kaynaklanmaktadır. 500 ve 614 cm^{-1} 'deki pikler $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısındaki Fe-O titreşimleri için karakteristiktir. 1500 cm^{-1} 'deki pik bakteriyel biyosorbent yüzeyindeki karboksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1.b'de 1393 ve 1338 cm^{-1} pikler Co ile immobilizasyon sonrasında oluşan kompleksleşmeye ait piklerdir.



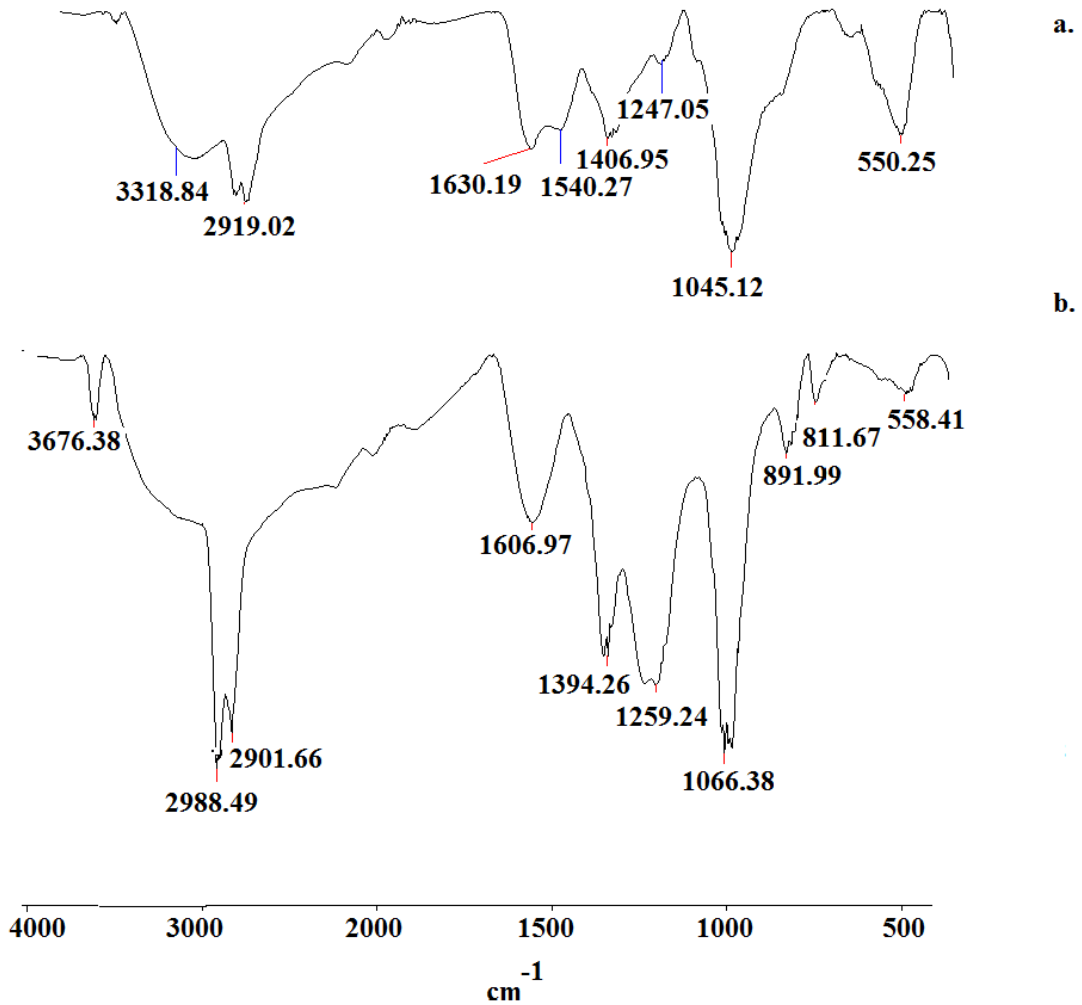
Şekil 4.1. FT-IR Spectral Karşılaştırması a. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Magnetik Nanopartikül b. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Magnetik Nanopartikül-Co

P. eryngii immobilize edilmiş Fe_2O_3 magnetik nanopartiküllerin ve bunların Hg ile etkileştirildikten sonraki formlarının FT-IR spectral karşılaştırılması Şekil 4.2'de verilmiştir. Sentezlenen magnetik nanopartikülün yüzey fonksiyonallitesi de FT-IR sonuçlarından değerlendirilmiştir. 3200–3300 cm^{-1} 'deki geniş pik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısındaki yüzey hidroksillerinden kaynaklanmaktadır. 500 ve 580 cm^{-1} 'deki pikler $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısındaki Fe-O titreşimleri için karakteristiktir. 1500 cm^{-1} 'deki pik bakteriyel biyosorbent yüzeyindeki karboksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.2.b'de 1411 cm^{-1} 'deki pik Hg ile kompleksleşme sonucu oluşmuştur. Hg ile kompleksleşme sonrasında 1150 cm^{-1} 'deki pik şiddetinde de ciddi azalma gözlemlenmiştir.



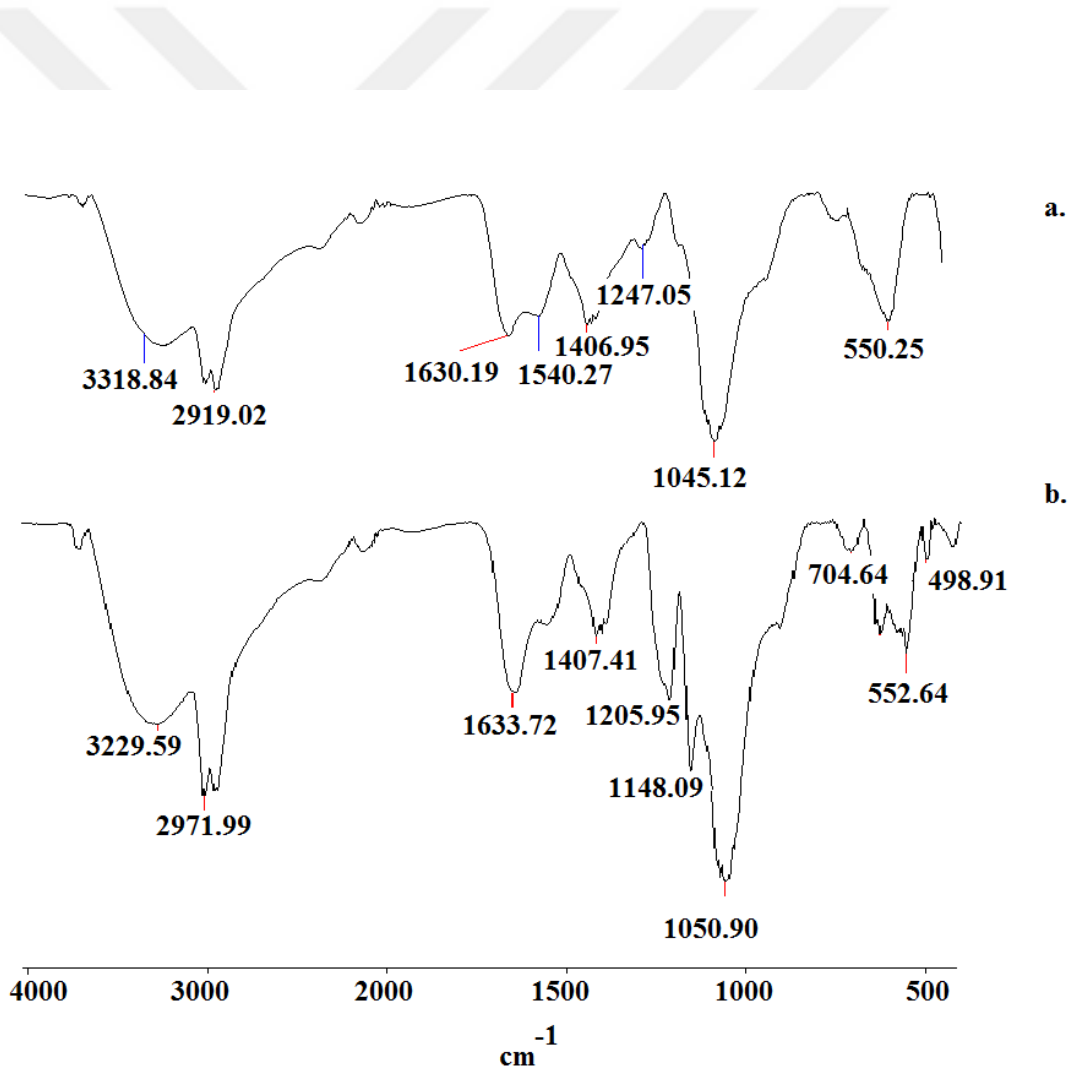
Şekil 4.2. FT-IR Spectral Karşılaştırması a. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Magnetik Nanopartikül b. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Magnetik Nanopartikül-Hg

C. micaceus immobilize edilmiş Fe₂O₃ magnetik nanopartiküllerin ve bunların Co ile etkileştirildikten sonraki formlarının FT-IR spectral karşılaştırılması Şekil 4.3’de verilmiştir. Sentezlenen magnetik nanopartikülün yüzey fonksiyonlitesi de FT-IR sonuçlarından değerlendirilmiştir. 3200–3300 cm⁻¹’deki geniş pik γ -Fe₂O₃ yapısındaki yüzey hidroksillerinden kaynaklanmaktadır. 500 ve 614 cm⁻¹’deki pikler γ -Fe₂O₃ yapısındaki Fe-O titreşimleri için karakteristiktir. 1500cm⁻¹’deki pik bakteriyel biyosorbent yüzeyindeki karboksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1.b’de 1393 ve 1338 cm⁻¹ pikler Co ile immobilizasyon sonrasında oluşan kompleksleşmeye ait piklerdir. 1300 and 2900 cm⁻¹’deki ikili keskin pikler kompleksleşme sonrası 10 cm⁻¹ kadar kayma tespit edilmiştir.



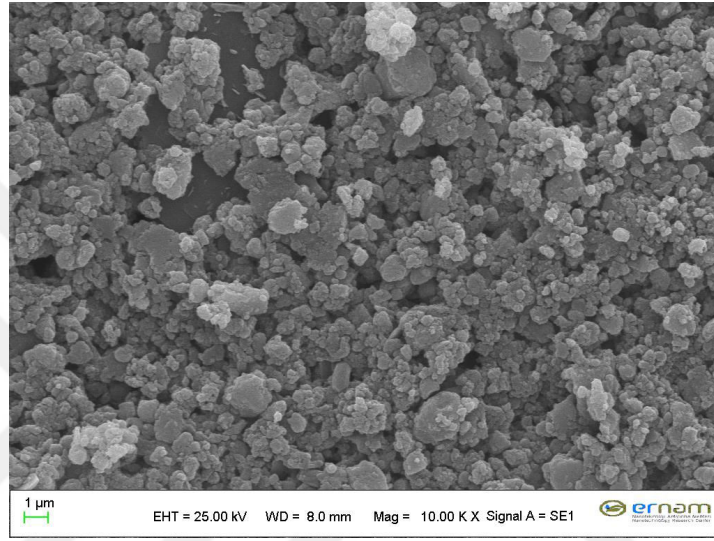
Şekil 4.3. FT-IR Spectral Karşılaştırması a. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül b. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül-Co

C. micaceus immobilize edilmiş Fe₂O₃ magnetik nanopartiküllerin ve bunların Hg ile etkileştirildikten sonraki formlarının FT-IR spectral karşılaştırılması Şekil 4.4'de verilmiştir. Sentezlenen magnetik nanopartikülün yüzey fonksiyonallitesi de FT-IR sonuçlarından değerlendirilmiştir. 3200–3300 cm⁻¹'deki geniş pik γ -Fe₂O₃ yapısındaki yüzey hidroksillerinden kaynaklanmaktadır. 550 cm⁻¹'deki pikler γ -Fe₂O₃ yapısındaki Fe-O titreşimleri için karakteristiktir. 1500cm⁻¹'deki pik bakteriyel biyosorbent yüzeyindeki karboksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3.b'de 1205 ve 1148 cm⁻¹ pikler Hg ile immobilizasyon sonrasında oluşan kompleksleşmeye ait piklerdir. 1300 and 2900 cm⁻¹'deki ikili keskin pikler kompleksleşme sonrası 10 cm⁻¹ kadar kayma tespit edilmiştir. Kompleksleşme sonrası karakteristik piklerde 10 cm⁻¹ kadar kayma tespit edilmiştir.

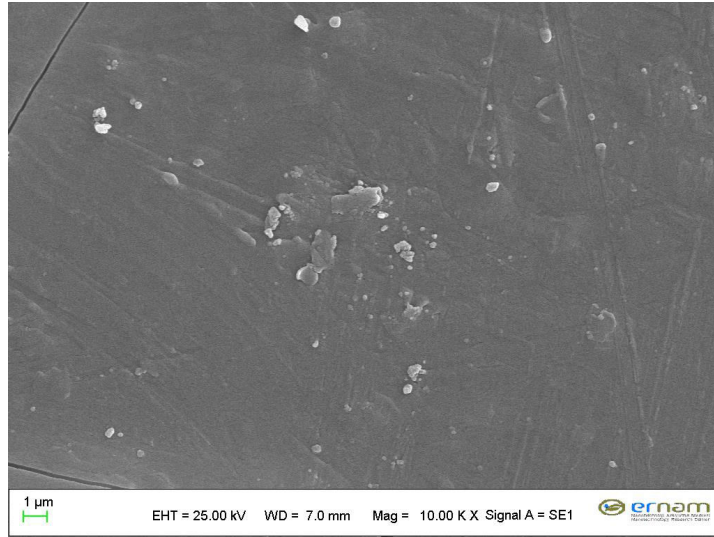


Şekil 4.4. FT-IR Spectral Karşılaştırması a. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül b. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül-Hg

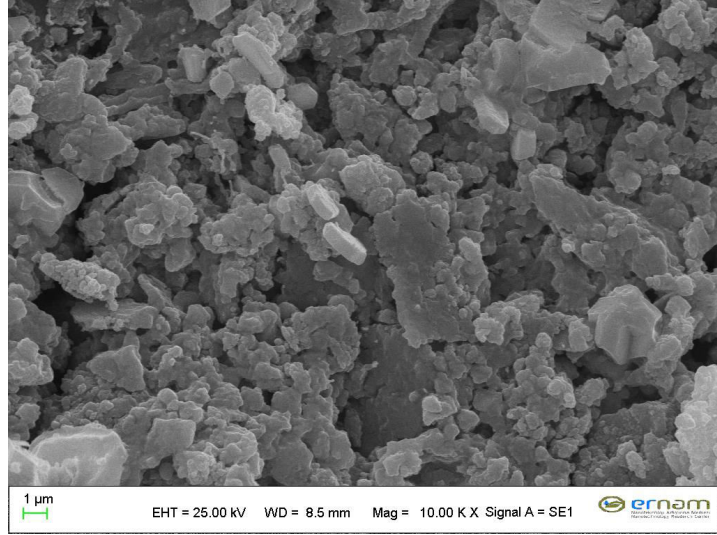
P. eryngii immobilize edilmiş Fe_2O_3 magnetik nanopartiküllerin, bunların Co(II) ve Hg(II) ile etkileştirildikten sonraki formlarının FT-IR spectral karşılaştırılması Şekil 4.5’de verilmiştir. *C. micaceus* immobilize edilmiş Fe_2O_3 magnetik nanopartiküllerin, bunların Co(II) ve Hg(II) ile etkileştirildikten sonraki formlarının FT-IR spectral karşılaştırılması Şekil 4.6’de verilmiştir. Bakterilerin immobilize edilmesinden sonra Fe_2O_3 magnetik nanopartiküller için homojen yüzey yapısı olduğu tespit edilmiştir.



a.

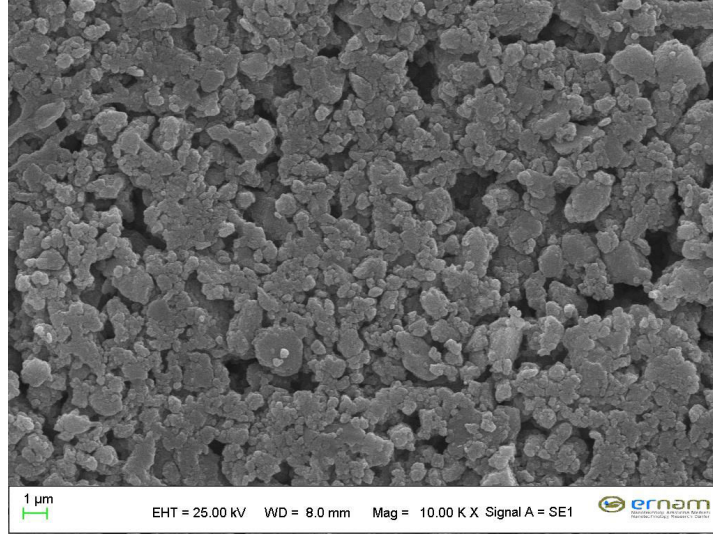


b.

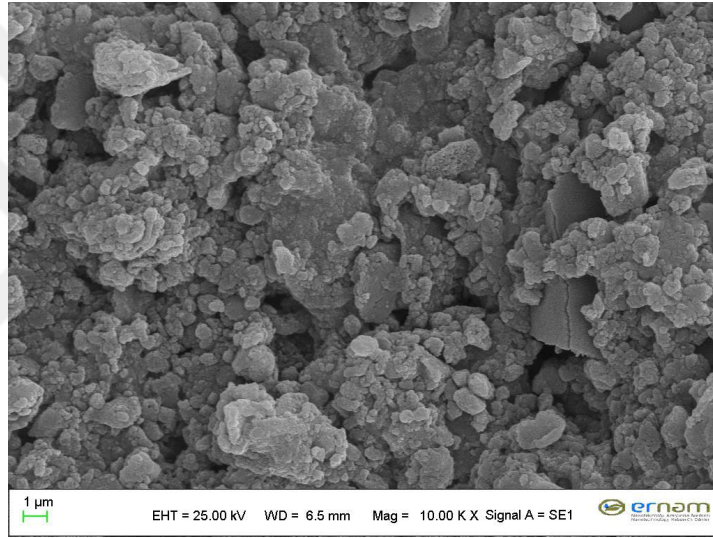


C.

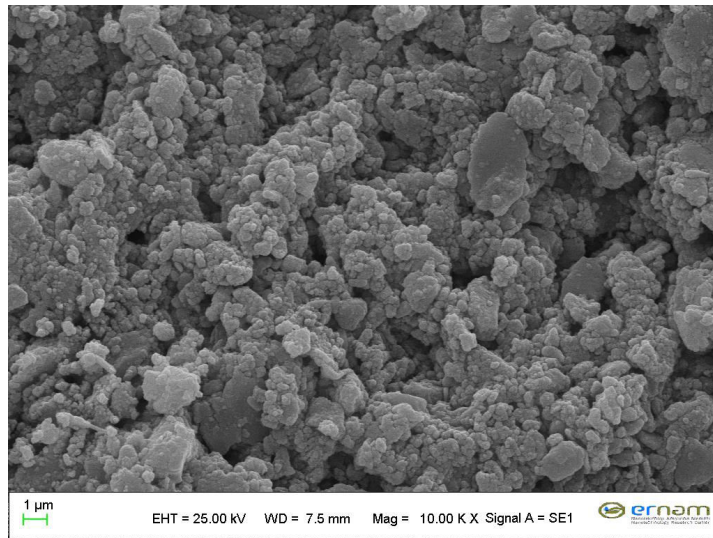
Şekil 4.5. SEM görüntüleri a. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Magnetik Nanopartikül, b. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Magnetik Nanopartikül-Co, c. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Magnetik Nanopartikül-Hg



a.



b.



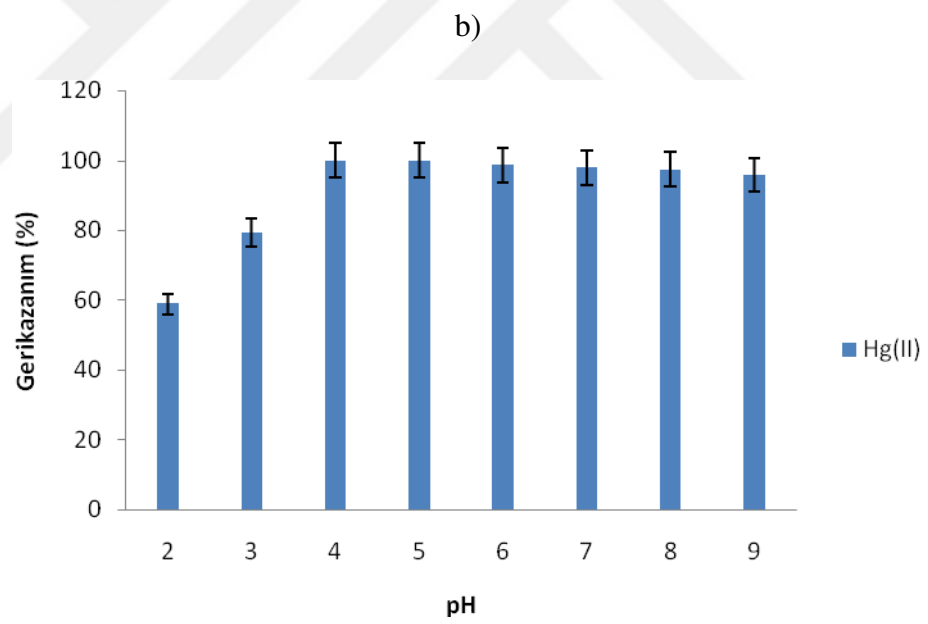
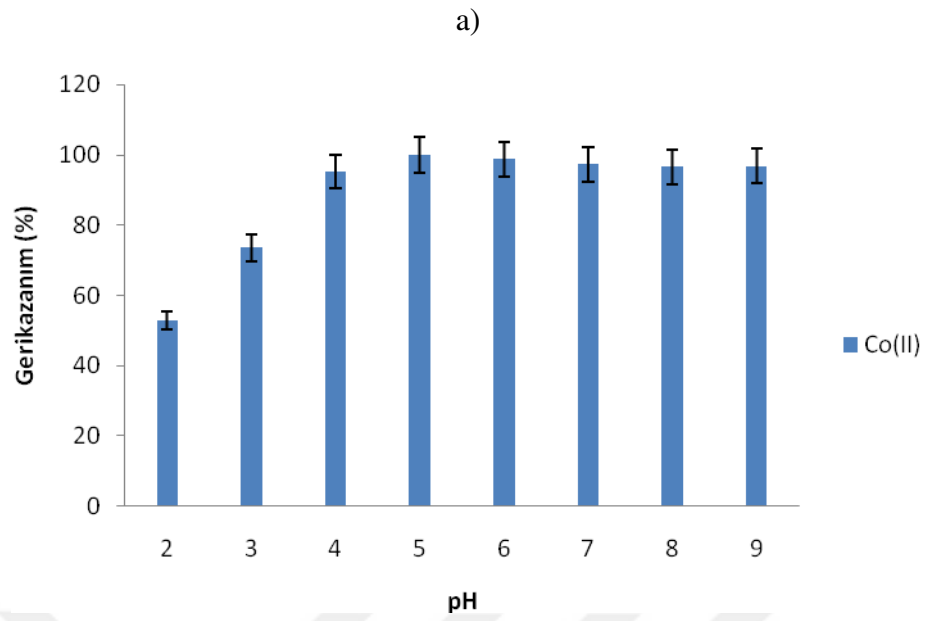
c.

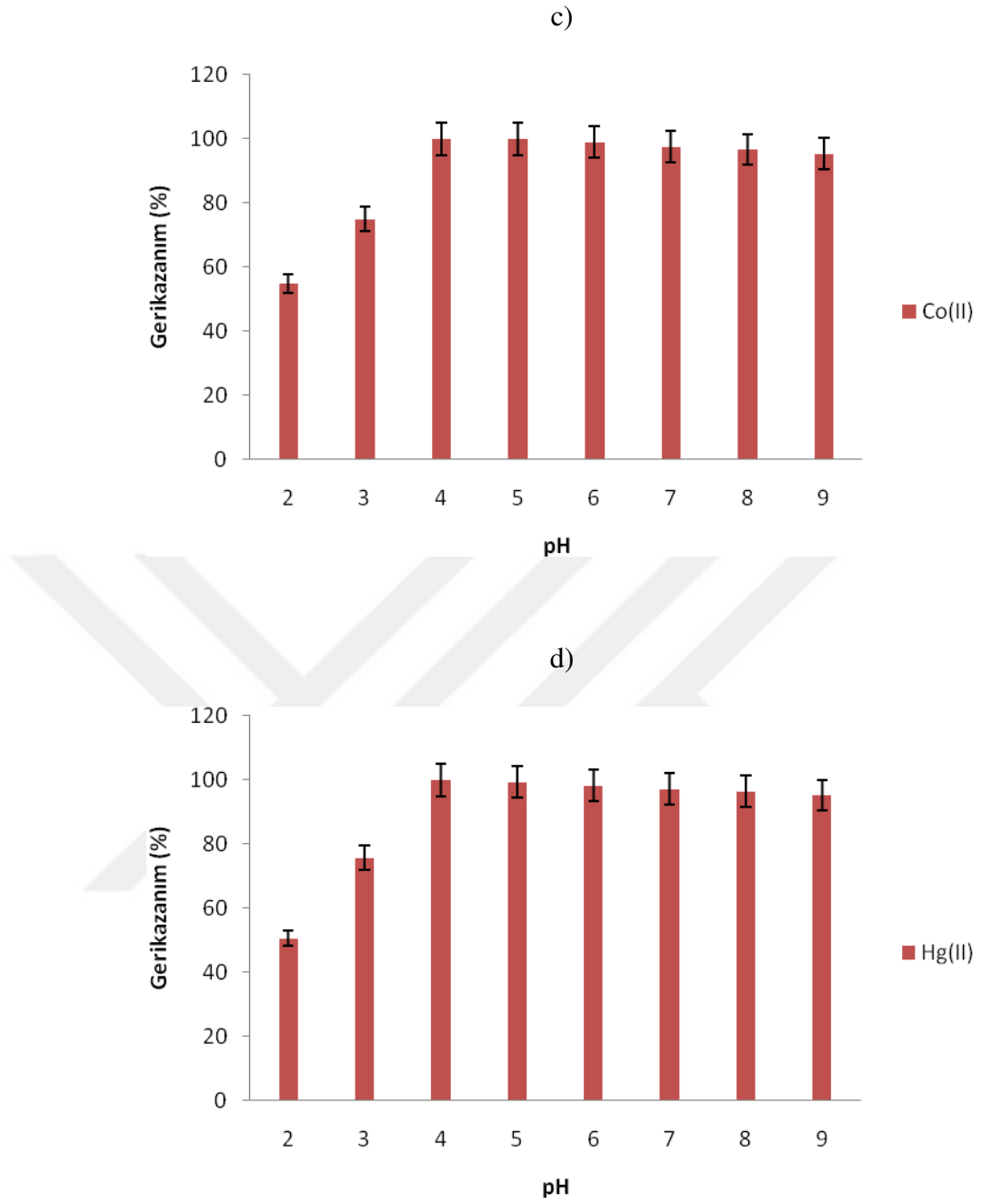
Şekil 4.6. SEM Görüntüleri a. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül, b. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül-Co, c. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül-Hg

4.2. Co (II) ve Hg (II) Geri Kazanımına pH Etkisi

Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında pH metal iyonlarının geri kazanımı için çalışılması gereken en önemli parametrelerden birisidir. Çünkü metal iyonlarının tutunması biyokütlenin fonksiyonel grupları ile metal iyonları arasındaki iyonik etkileşime dayanır. Bundan dolayı immobilize biyosorbentlerin pH'nın Co(II) ve Hg(II)'nin biyosorpsiyonu üzerine olan etkisi belirlemek amacıyla pH 2.0-9.0 aralığında 1 mL/dk akış hızında test edildi. Farklı magnetik katı faz ekstraksiyon kolonları kullanarak Co(II) ve Hg(II)'nin geri kazanımı üzerine pH'nın etkisi Şekil 4.7. a(*P. eryngii* +MSPE), b(*P. eryngii* +MSPE) c(*C. micaceus* + MSPE) ve d(*C. micaceus* + MSPE)'de gösterilmiştir. pH 4.0'dan daha düşük pH değerlerinde kullanılan 2 farklı magnetik katı faz ekstraksiyon kolonlarında biyosorpsiyon verimlerinin düştüğü tespit edilmiştir. *P. eryngii* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonunu kullanarak Co(II) ve Hg(II) için optimum pH sırasıyla 5.0 ve 4.0-5.0 olarak tespit edilmiştir. *C. micaceus* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonunu kullanarak Co(II) ve Hg(II) için ise optimum pH sırasıyla 4.0-5.0 ve 4.0-5.0 olarak saptanmıştır.

Ozdemir ve ark. (2012), XAD-16 üzerine immobilize edilmiş *P. eryngii* kullanarak Co(II)'nin katı faz ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Optimum pH'yı 5.0 olarak belirlemişlerdir. Hafif asidik (4,0-6,0) pH değerlerinde analitlerin biyosorpsiyonu için daha uygun olduğu görülmektedir (Aslan ve ark., 2007). Elde ettiğimiz sonuçlar bu sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Düşük asidik ($4.0 <$) pH'larda, biyosorbent yüzeyinde bulunan metal ilgisine sahip bağlanma bölgeleri için H^+ iyonları ile metal iyonları arasındaki yarışmadan dolayı metal biyosorpsiyonunun azalmasına neden olmaktadır (Green-Ruiz ve ark., 2008). Yüksek çözelti pH'sında, metal iyonları ortamda artan OH^- gruplarına bağlanarak çökelmeye neden olur ve böylece biyosorpsiyon veriminde işlemleri zorlaştırabilir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008). pH değerleri 7,0'dan yüksek olduğunda biyosorpsiyon veriminde azalmanın olduğu saptanmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda pH 5.0 Co(II) ve Hg(II)'nin magnetik katı faz ekstraksiyonu için kullanılmıştır.



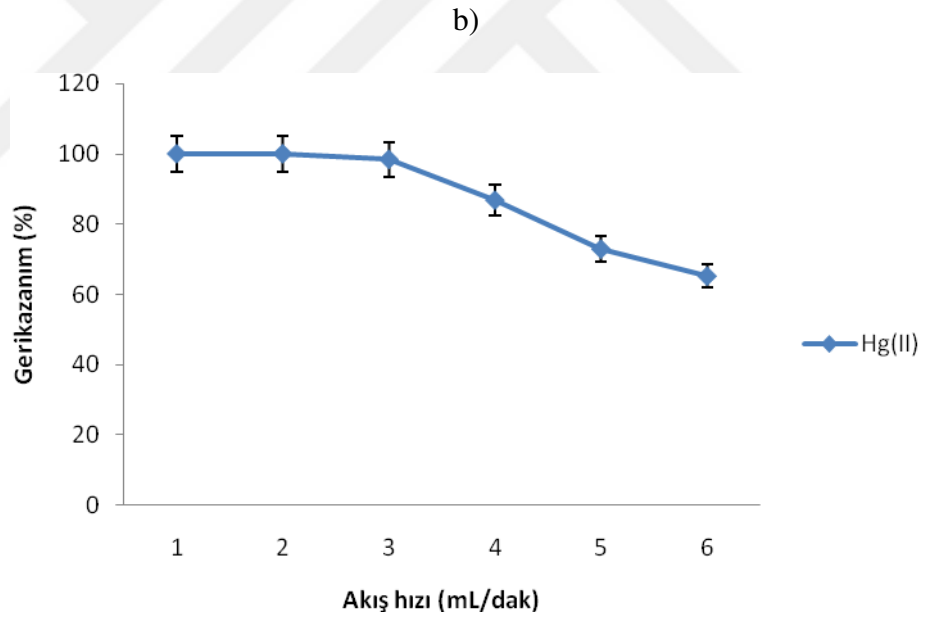
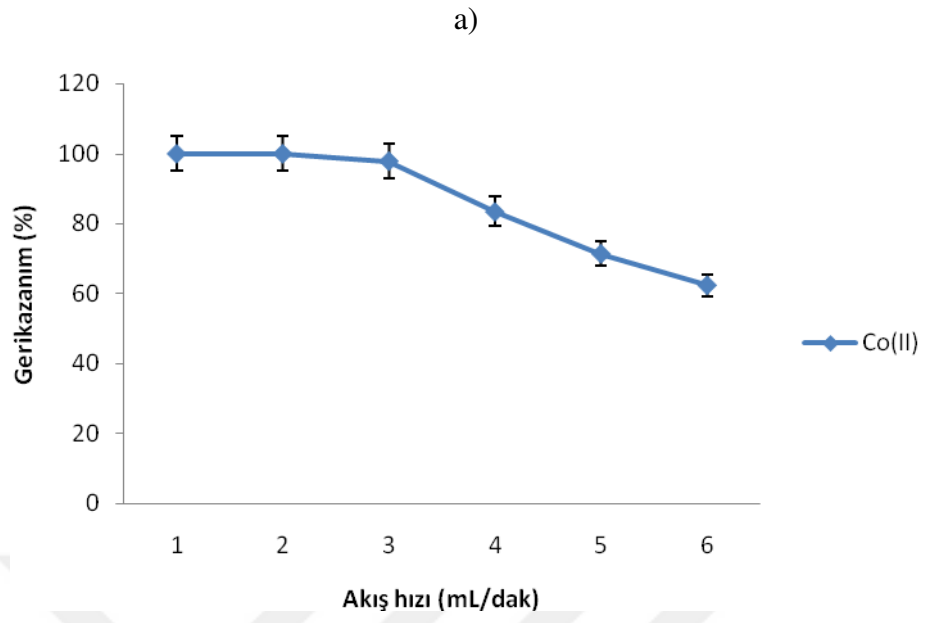


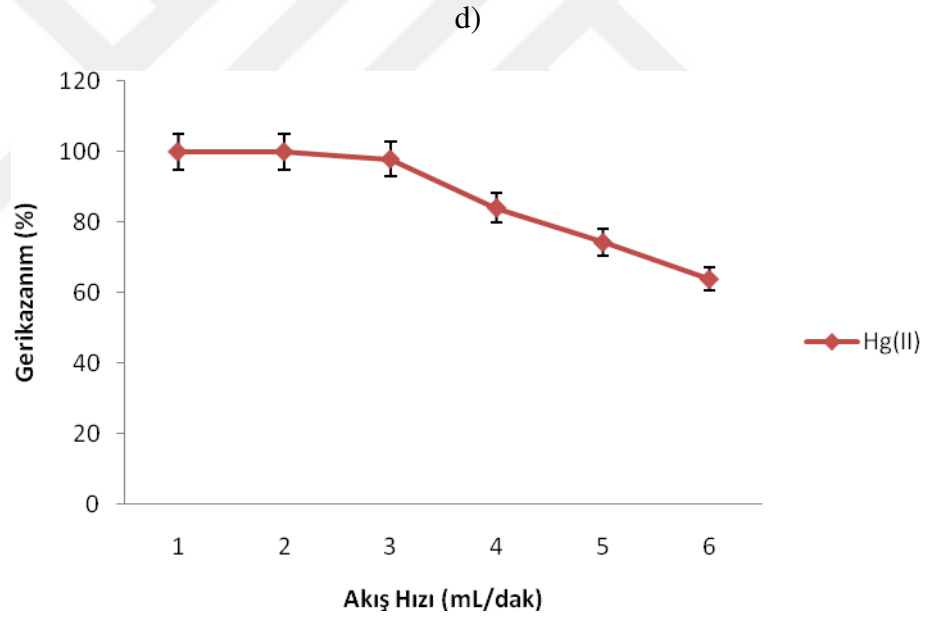
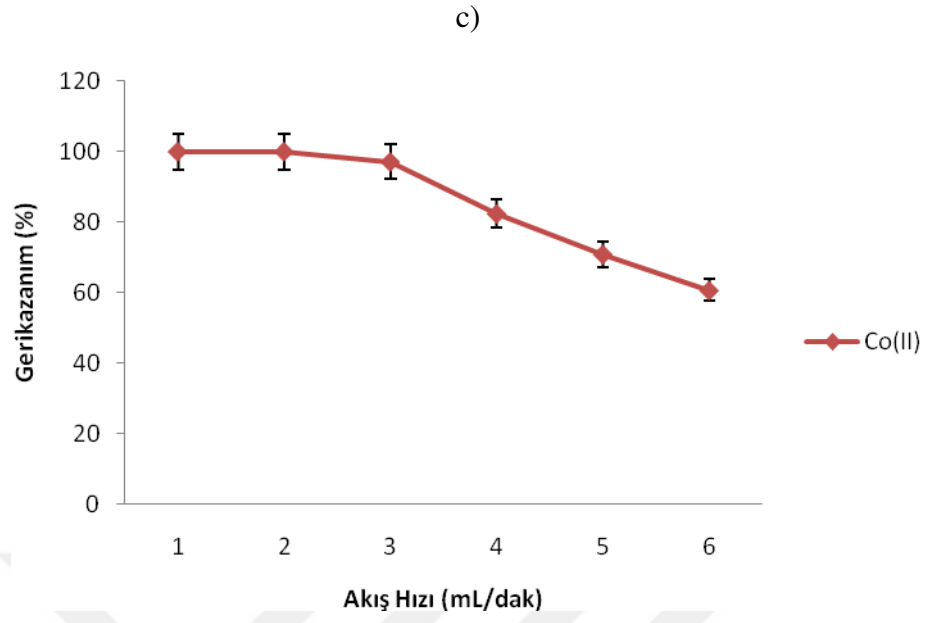
Şekil 4.7. pH etkisi a) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ - Fe_2O_3 Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini b) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ - Fe_2O_3 Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ - Fe_2O_3 Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ - Fe_2O_3 Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini.

4.3. Akış Hızının Etkisi

Akış hızı hem bakteri yüzeyine metal iyonlarının bağlamasını ve biyosorpsiyon verimini (Ghaedi ve ark. 2007, Suharso ve ark., 2010) hem de işlem zamanını etkiler. Biyoteknolojik çalışmalarda verim ve zaman çok önemlidir. Bu nedenlerden dolayı katı faz ekstraksiyon çalışmalarında akış hızı çalışılması gereken önemli parametrelerden birisidir. Co(II) ve Hg(II)'nin gerikazanımı üzerine farklı akış hızlarının etkisini tespit etmek için optimum pH'ya ayarlanmış metal çözeltileri magnetik demir nanopartikülleri üzerine tutturulmuş *P. eryngii* ve *C. micaceus* kolonlarından 1-6 mL dak⁻¹ arasındaki akış hızlarında geçirildi. Deney süresinin fazla uzamaması için çözelti akış hızı 1 mL dak⁻¹'den daha düşük akış hızlarında çalışılmadı.

Şekil 4.8 a(*P. eryngii* + MSPE), b(*P. eryngii* + MSPE), c(*C. micaceus* + MSPE) ve d(*C. micaceus* + MSPE))'de farklı magnetik katı faz ekstraksiyon kolonları kullanarak Co(II) ve Hg(II)'nin gerikazanımı üzerine akış hızının etkisi verilmiştir. Akış hızı 2 mL/dak'dan daha yüksek olduğunda Co(II) ve Hg(II) gerikazanım veriminin düştüğü görülmektedir. Akış hızı 3 mL/dak'dan 4 mL dak⁻¹ akış hızına yükseldiğinde *P. eryngii* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu için Co(II) ve Hg(II) gerikazanım yüzdesi sırasıyla %97.6 ve %98.4'den %83.4 ve %86.8'e ve *C. micaceus* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu için Co(II) ve Hg(II) gerikazanım yüzdesi sırasıyla %97.1 ve %97.9'den %82.4 ve %84.1'e düştüğü saptanmıştır. Optimum akış hızı tüm katı faz ekstraksiyon kolonları için 2 mL dak⁻¹ olarak bulunmuştur. Akış hızının artmasıyla metal iyonları ile biyosorbentlerin yüzeyinde bulunan metal bağlayıcı fonksiyonel gruplar arasında yeterli bağlanma zamanı oluşmadığından verimde düşüşler meydana gelmektedir (Anthemidis ve ark., 2001). Benzer sonuçlar Ozdemir ve ark. (2016) tarafından rapor edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 2 mL dak⁻¹'lik akış hızı kullanılmıştır.



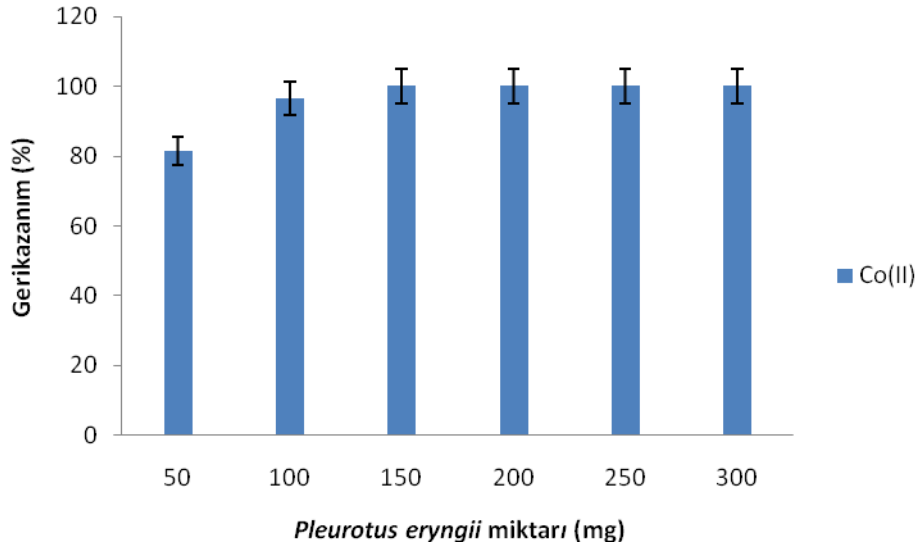


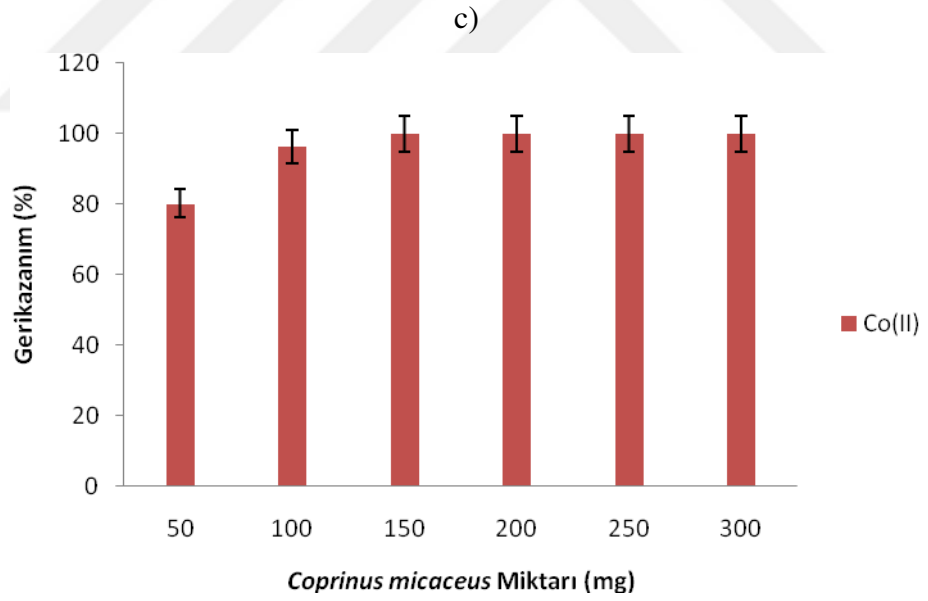
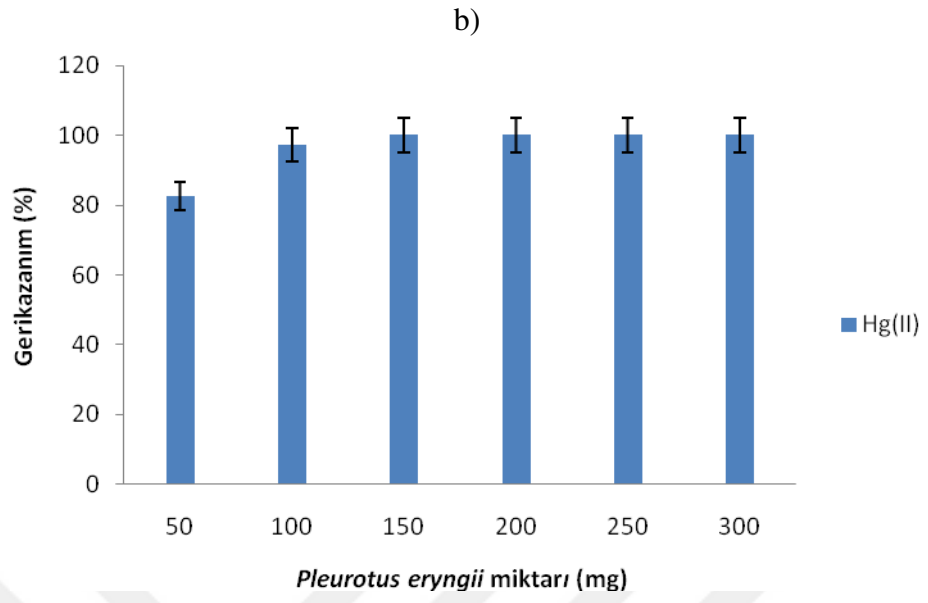
Şekil 4.8. Akış Hızı Etkisi a) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ - Fe_2O_3 Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini b) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ - Fe_2O_3 Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ - Fe_2O_3 Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ - Fe_2O_3 Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini

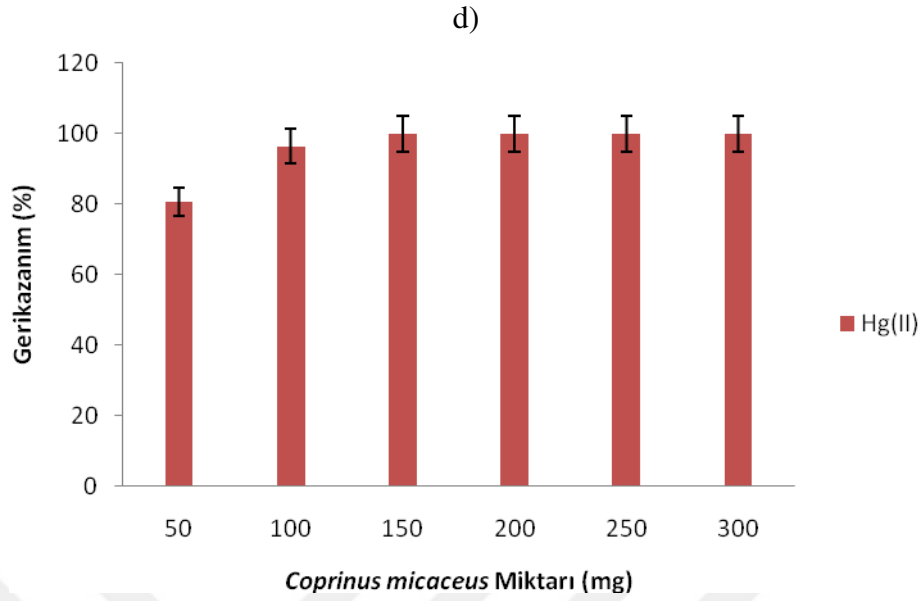
4.4. *P. eryngii* ve *C. micaceus* Miktarının Etkisi

Farklı biyosorbent miktarları kullanarak oluşturulan katı faz ekstraksiyon kolonlarının Co(II) ve Hg(II)'nin gerikazanımı üzerine olan etkisi Şekil 4.9. a(*P. eryngii* + MSPE), b(*P. eryngii* + MSPE), c(*C. micaceus* + MSPE) ve d(*C. micaceus* + MSPE)'de verilmiştir. Biyosorbent miktarı 50 ile 300 mg arasında değişmektedir. Elde edilen verilere göre, Co(II) ve Hg(II) gerikazanım verimi biyosorbent miktarının artışına bağlı olarak belli bir miktara kadar arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre biyosorbent miktarı 50 mg'dan 150 mg'a kadar arttığında Co(II) ve Hg(II) gerikazanım veriminin, hem *P. eryngii* +MSPE hem de *C. micaceus* + MSPE için %100 olduğu saptanmıştır. Artan biyosorbent miktarlarında Co(II) için ve Hg(II) gerikazanım verimi değişmediği için 150 mg'lık biyosorbent miktarı en uygun değer olarak belirlenmiştir. Biyosorbent miktarının artışına bağlı olarak biyosorbe olan metal miktarı da artar. Bunun nedeni artan biyosorbent miktarına bağlı olarak metal bağlanma bölge sayılarının artmasıdır (Burnett ve ark., 2006; Han ve ark. 2006). Bu çalışmada elde edilen veriler bu literatür bilgileri ile benzerlik göstermektedir. Benzer sonuçlar Kılınç ve ark., (2013a) ve Kılınç ve ark., (2013b) tarafından rapor edilmiştir.

a)



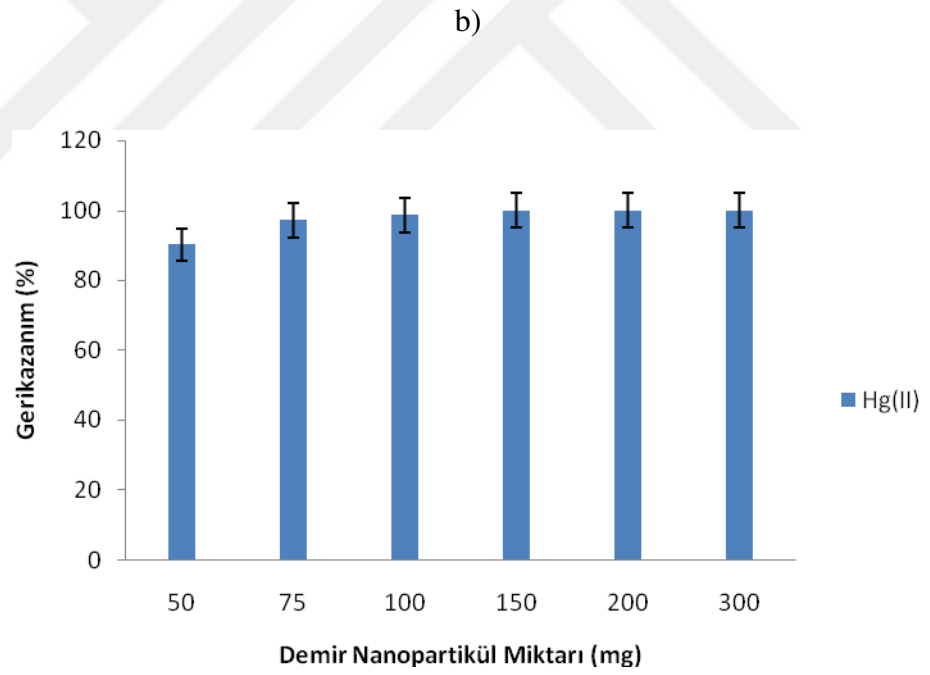
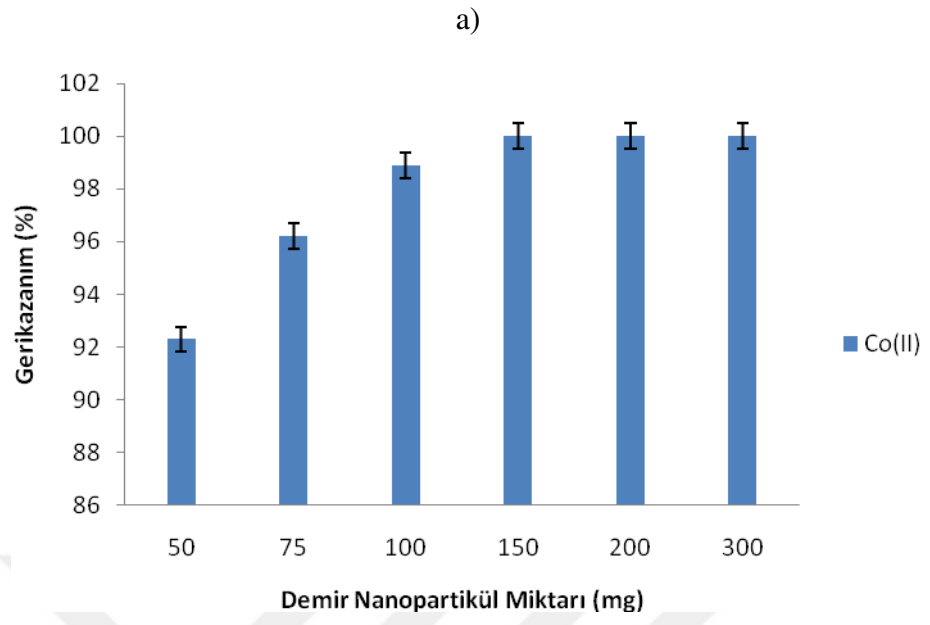


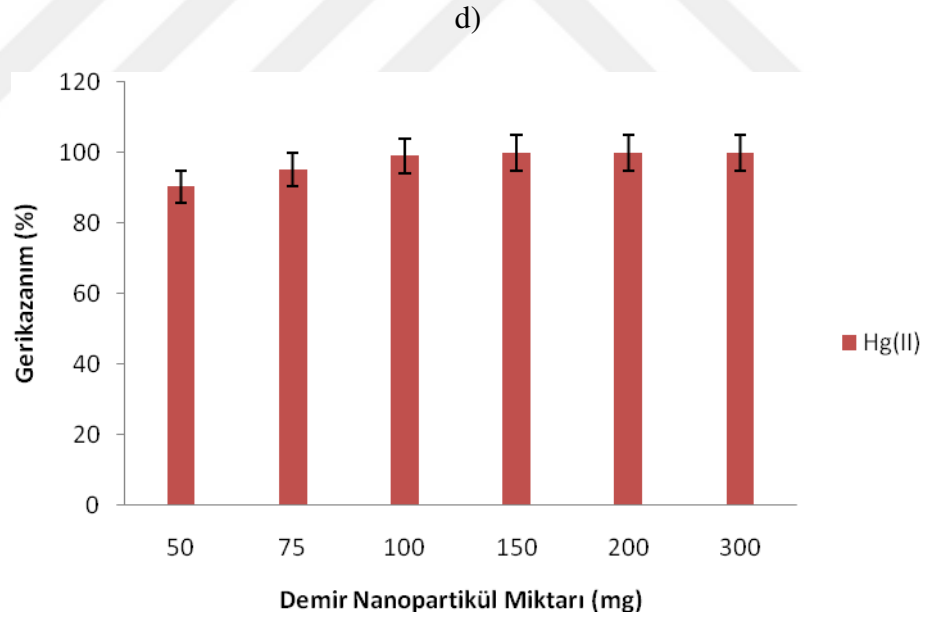
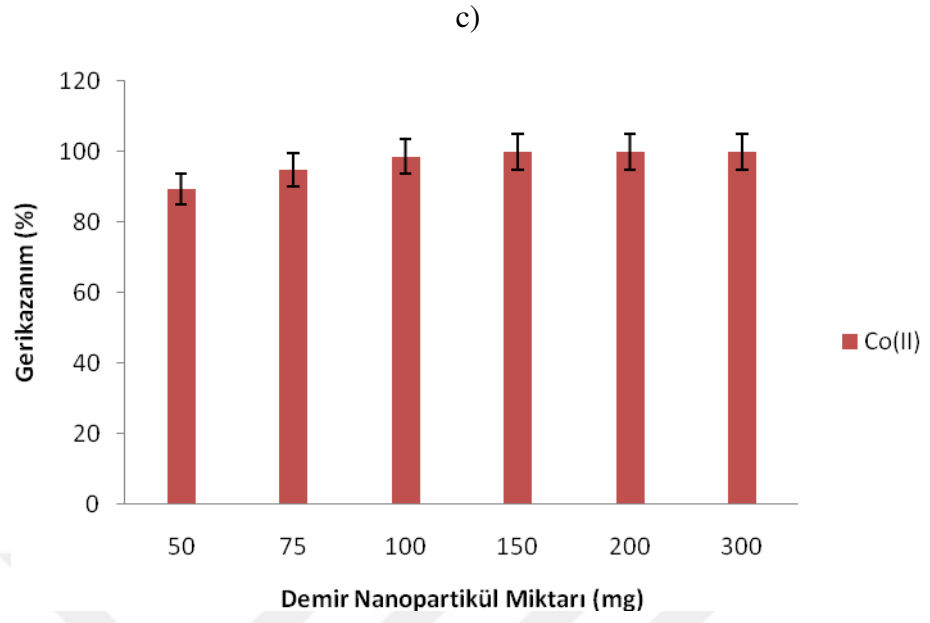


Şekil 4.9. Biyosorbent Miktarının Etkisi a) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini b) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg tayini, c) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini

4.5. Demiroksit Nanopartikül Miktarının Etkisi

Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında metal iyonlarının kantitatif gerikazanımı için destek matriks miktarı çok önemli bir parametredir (Bezerra ve ark., 2007). Co(II) ve Hg(II)'nin gerikazanımında en uygun destek matriksini belirlemek için 50-300 mg aralarında demir nanopartikülleri kullanılmıştır. Farklı destek matriks miktarları kullanarak oluşturulan magnetik katı faz ekstraksiyon kolonlarının Co(II) ve Hg(II)'nin gerikazanımı üzerine olan etkisi Şekil 4.10 a (*P. eryngii* + MSPE), b(*P. eryngii* + MSPE), c(*C. micaceus* + MSPE) ve d(*C. micaceus* + MSPE)'de verilmiştir. Destek matriks miktarı 50 mg'dan 100 mg'a yükseldiğinde *P. eryngii* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu için Co(II) ve Hg(II) gerikazanım yüzdesi sırasıyla %92.3 ve %90.2'den %98.9 ve %98.7'e ve *C. micaceus* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu için ise Co(II) ve Hg(II) gerikazanım yüzdesi sırasıyla %89.4 ve %90.4'den %98.7 ve %99.1'e yükseldiği bulunmuştur. Deneysel sonuçlar gösterdi ki Co(II) ve Hg(II)'nin gerikazanımı demir nanopartikül miktarı 150 mg'a kadar artış göstermiştir. Artan demir nanopartikülleri miktarlarına rağmen Co(II) ve Hg(II)'nin kantitatif gerikazanımında hem *P. eryngii* hem de *C. micaceus* için bir değişme meydana gelmemiştir. Bundan dolayı sonraki çalışmalarda 100 mg demir nanopartikülleri destek matriksi olarak kullanılmıştır.





Şekil 4.10. Demiroksit Nanopartikül Miktarının Etkisi a) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Co tayini b) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini

4.6. Eluentin Tip, Hacim ve Konsantrasyonunun Etkisi

Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında metal iyonlarının biyosorbent yüzeyinden geri alınmasında kullanılan eluentin türü, hacmi ve konsantrasyonu bir diğer önemli faktördür. Çünkü geri alma verimini ve biyosorbentin yüzeyindeki metal bağlanma ilgisine sahip fonksiyonel grupların yapısını etkileyebilir. Bundan dolayı eluent konsantrasyonunun ve hacminin düşük olması oldukça önemlidir (Özdemir ve ark., 2013). Bu çalışmada HCl ve HNO₃ eluent olarak kullanılmıştır. Kolonuna yerleştirilen 2 farklı magnetik yüklü biyosorbente bağlanan Co(II) ve Hg(II)'i geri almak için farklı hacimlerde ve konsantrasyonlarda HCl ve HNO₃'in etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.1 a ve b'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre çalışılan her iki magnetik katı faz ekstraksiyon kolonları için 5 mL 1M HCl çözeltisinin en uygun olduğu saptanmıştır.

Tablo 4.1a. *P. eryngii* İmmobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ ile Co(II) ve Hg(II) Geri Kazanımına Eluent Tip, Hacim ve Konsantrasyonunun Etkisi

Eluent Tipi	Hacim (mL)	Konsantrasyon (mol L ⁻¹)	Gerikazanım (%)	
			Co(II)	Hg(II)
HCl	3	0.5	87.4±0.3	89.5±0.6
	5	0.5	92.4±0.5	95.1±0.9
	3	1	92.9±1.2	94.1±1.3
	5	1	100±0.8	100±1.4
HNO ₃	3	0.5	83.7±0.9	84.6±0.7
	5	0.5	90.5±0.4	91.4±1.1
	3	1	91.3±1.2	92.6±1.2
	5	1	95.6±0.7	96.7±1.0

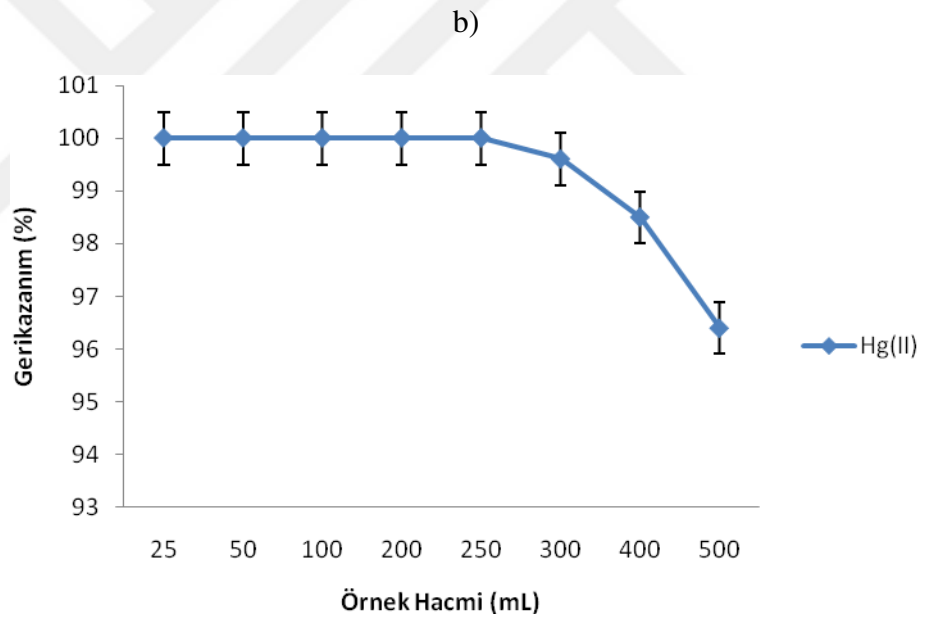
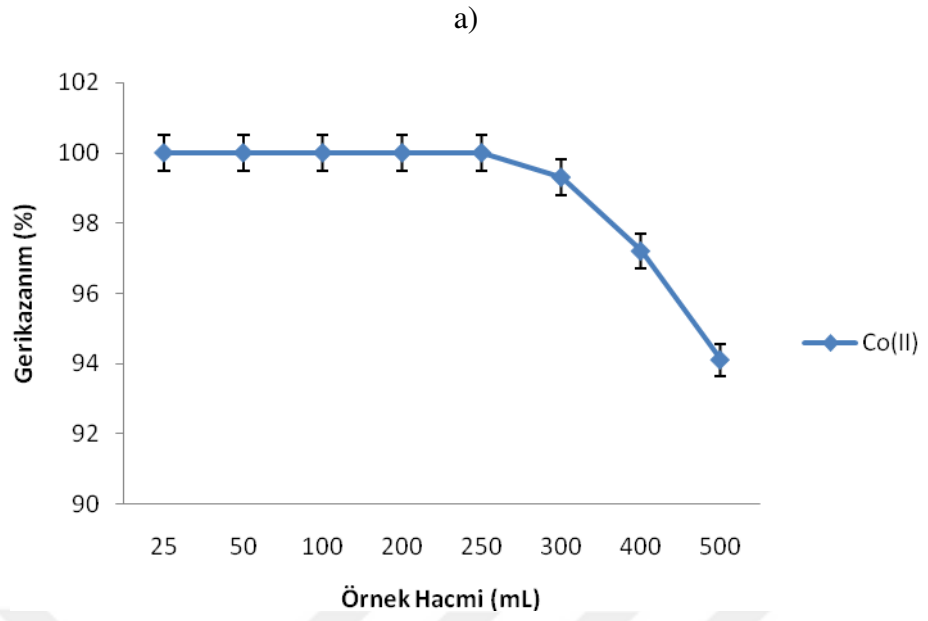
Tablo 4.1b. *C.micaceus* İmmobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ ile Co(II) ve Hg(II) Geri Kazanımına Eluent Tip, Hacim ve Konsantrasyonunun Etkisi

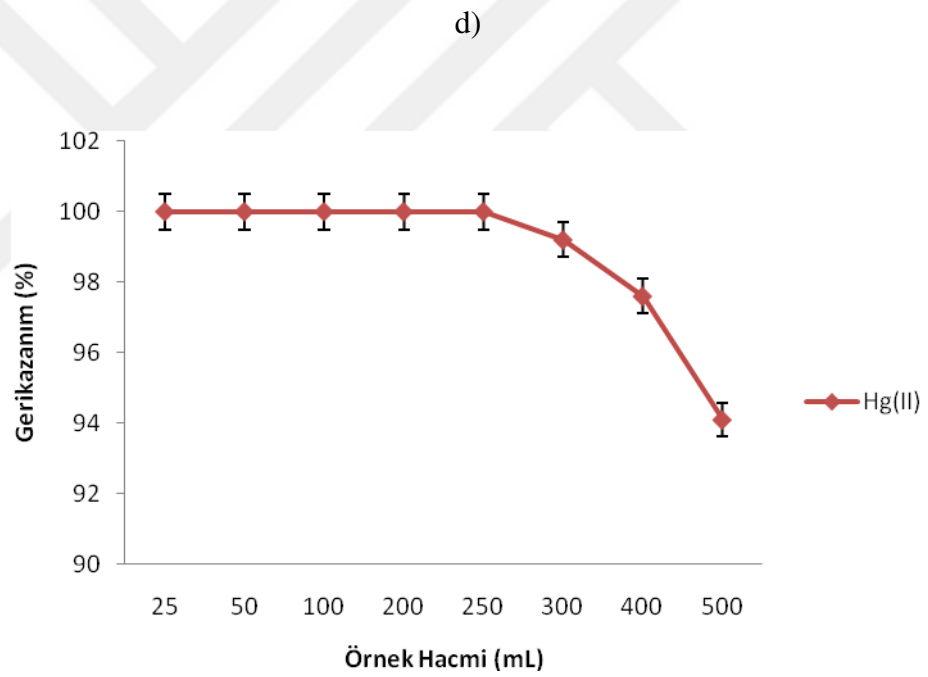
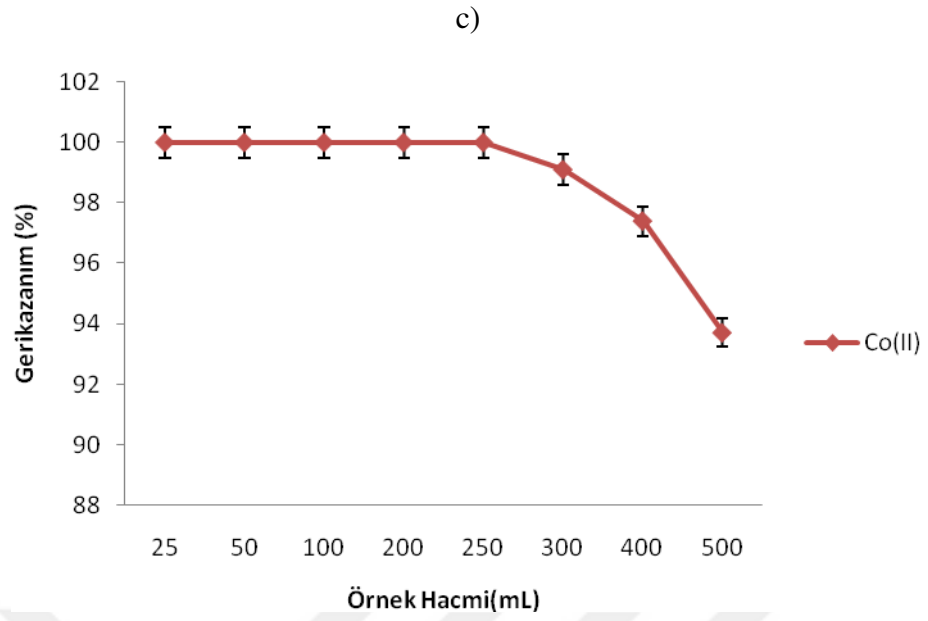
Eluent Tipi	Hacim (mL)	Konsantrasyon (mol L ⁻¹)	Gerikazanım (%)	
			Co(II)	Hg(II)
HCl	3	0.5	86.8±0.9	90.4±0.7
	5	0.5	93.4±0.6	95.1±1.2
	3	1	92.7±1.4	94.6±0.8
	5	1	100±1.3	100±1.1
HNO ₃	3	0.5	82.9±0.8	84.7±0.6
	5	0.5	90.7±0.5	92.6±1.3
	3	1	92.9±0.8	93.8±0.5
	5	1	95.1±1.1	96.7±0.9

4.7. Örnek Hacminin Etkisi

Nehir suyu, içme suyu ve cevher örnekleri gibi gerçek numuneler eser miktarda metal iyonları içerirler. Bundan dolayı bu eser miktarları belirleyebilmek için uygulanabilecek örnek hacmini bilmek büyük önem arz etmektedir (Ozdemir ve Kılınc, 2012).

Yüksek önderiştirme faktörü elde etmek için Co(II) ve Hg(II) ekstraksiyonu üzerine örnek hacminin etkisi 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,0, 1,2, 1,6 ve 2 µg/mL Co(II) ve Hg(II) içeren 25, 50, 100, 200, 250, 300, 400 ve 500 mL hacimdeki çözeltiler en uygun katı faz ekstraksiyon koşullarında 2 farklı magnetik katı faz ekstraksiyon kolonlarından geçirilmiştir. Farklı katı faz ekstraksiyon kolonları kullanarak Co(II) ve Hg(II)'nin gerikazanımı üzerine örnek hacminin etkisi Şekil 4.11 a (*P. eryngii* + MSPE), b (*P. eryngii* + MSPE), c (*C. micaceus* + MSPE) ve d (*C. micaceus* + MSPE)'de sunulmuştur. Şekil 4.11. a, b, c ve d'de görüldüğü gibi *P. eryngii* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanarak Co(II) ve Hg(II)'nin gerikazanımı için en uygun örnek hacmi sırasıyla 400 ve 500 olarak ve *C. micaceus* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanarak hem Co(II) hem de Hg(II)'nin gerikazanımı için en uygun örnek hacmi 400 olarak tespit edilmiştir. Daha yüksek örnek hacimlerinde Co(II) ve Hg(II) geri kazanımının düşmektedir. En uygun elüsyon hacmi 5 mL olarak belirlendiğinden *P. eryngii* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanıldığında Co(II) ve Hg(II) için önderiştirme faktörleri 80 ve 100 olarak tespit edilmiştir. *C. micaceus* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanıldığında hem Co(II) hem de Hg(II) için önderiştirme faktörleri 80 olarak bulunmuştur.





Şekil 4.11. Örnek Hacminin Etkisi a) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini b) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini

4.8. Yabancı İyonların Etkisi

Geliştirilen yöntemlerin seçiciliğini belirlemek amacıyla, çözelti ortamındaki Co(II) ve Hg(II)'nin gerikazanımı üzerine yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır. Doğal numunelerde sadece test edilen metal iyonları bulunmamaktadır. Bunlara ilaveten yabancı iyonlarda bulunmaktadır. Özellikle su numunelerinde bulunan ve matriks etkisi yapan bu iyonlar gerikazanım verimine etki etmektedir. Co(II) ve Hg(II) çözeltisine farklı konsantrasyonlardaki diğer iyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Al^{+3}) eklendikten sonra katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Test edilen tüm yabancı iyonları için belirtilen derişimlerde kantitatif gerikazanım değerleri elde edilmiştir (Tablo 4.2 a ve b).

Tablo 4.2a. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile Co(II) ve Hg(II) Geri Kazanımına Interferik İyonların Etkisi

Yabancı İyonlar	Yabancı İyonların Metal iyonlarına Oranı	Gerikazanım ^a (%)	
		Co(II)	Hg(II)
Na^+	5,000	98.1±0.5	98.3±0.4
K^+	5,000	97.4±0.6	98.1±0.3
Ca^{+2}	200	99.1±0.9	99.3±0.5
Mg^{+2}	100	97.6±0.4	98.6±0.7
Fe^{+2}	100	95.4±1.2	96.2±0.8
Al^{+3}	25	96.1±1.0	96.9±1.1
Cd^{+2}	5	96.5±0.6	97.8±0.9
Cu^{+2}	5	97.9±1.4	98.9±1.3
Ni^{+2}	5	98.1±1.3	98.6±0.5
Zn^{+2}	5	98.2±0.5	98.7±1.1

^a Ağır metal iyonları konsantrasyonu $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir.

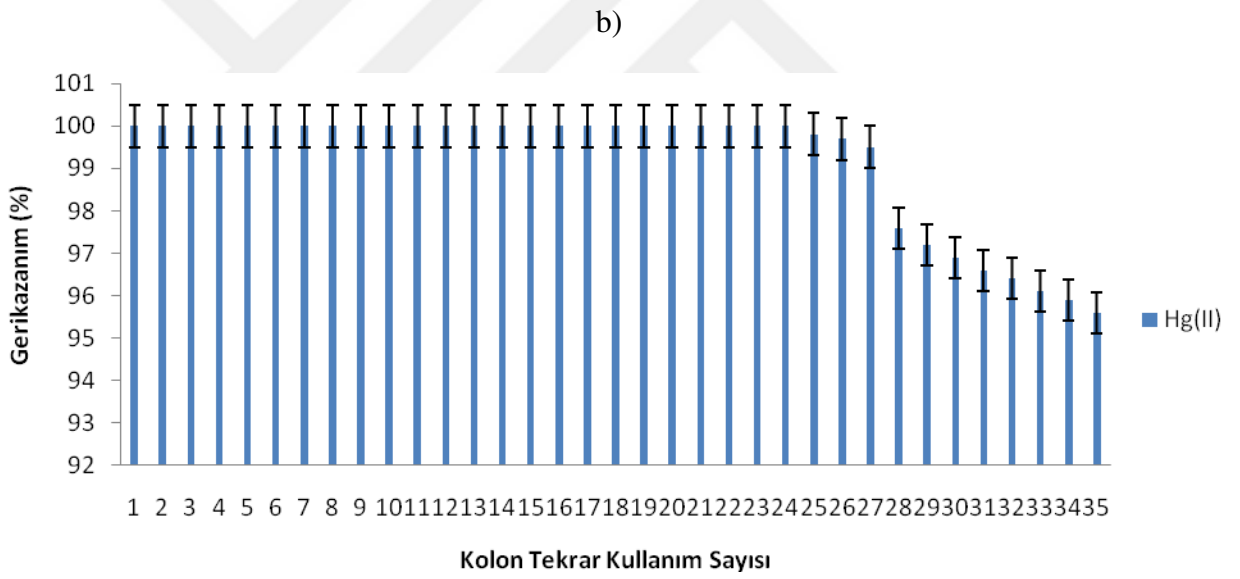
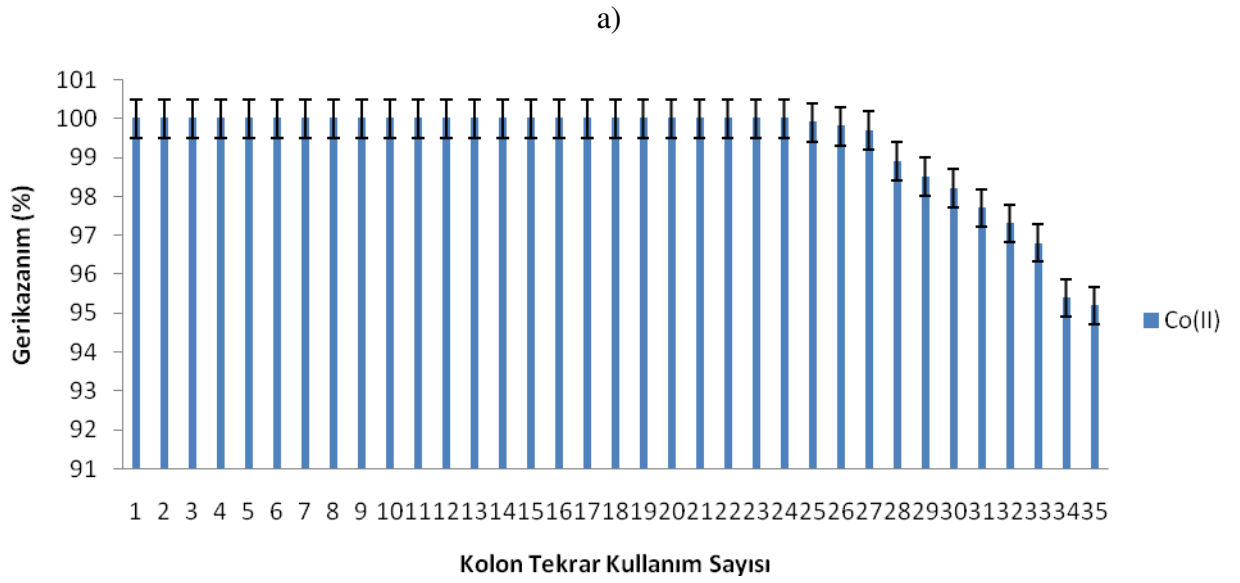
Tablo 4.2b. *C.micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ ile Co(II) ve Hg(II) Geri Kazanımına Interferik İyonların Etkisi

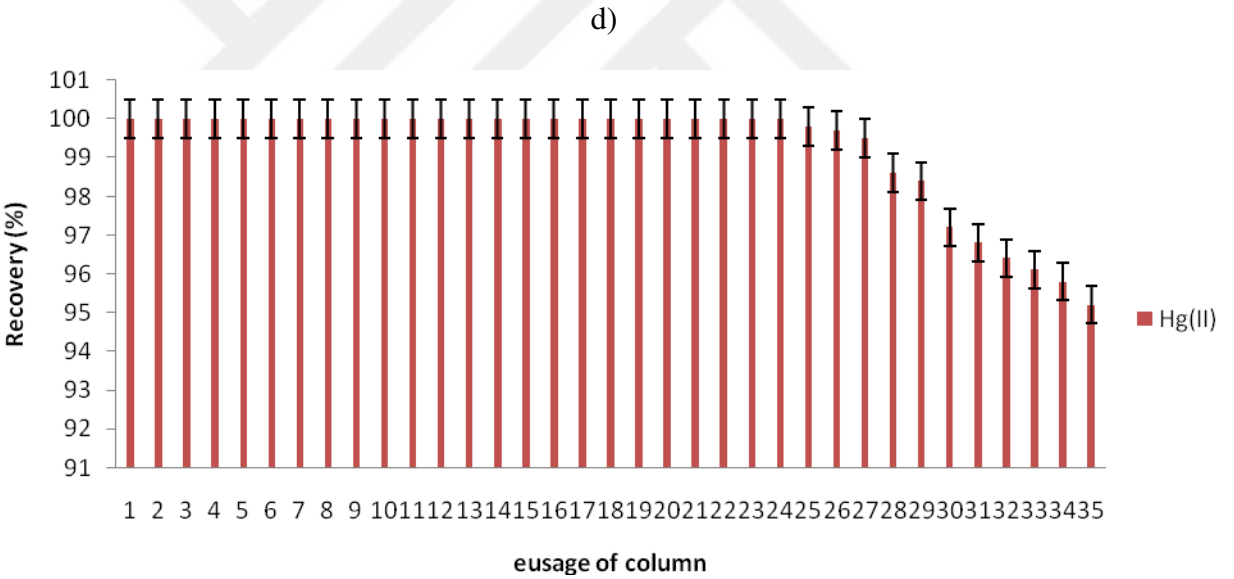
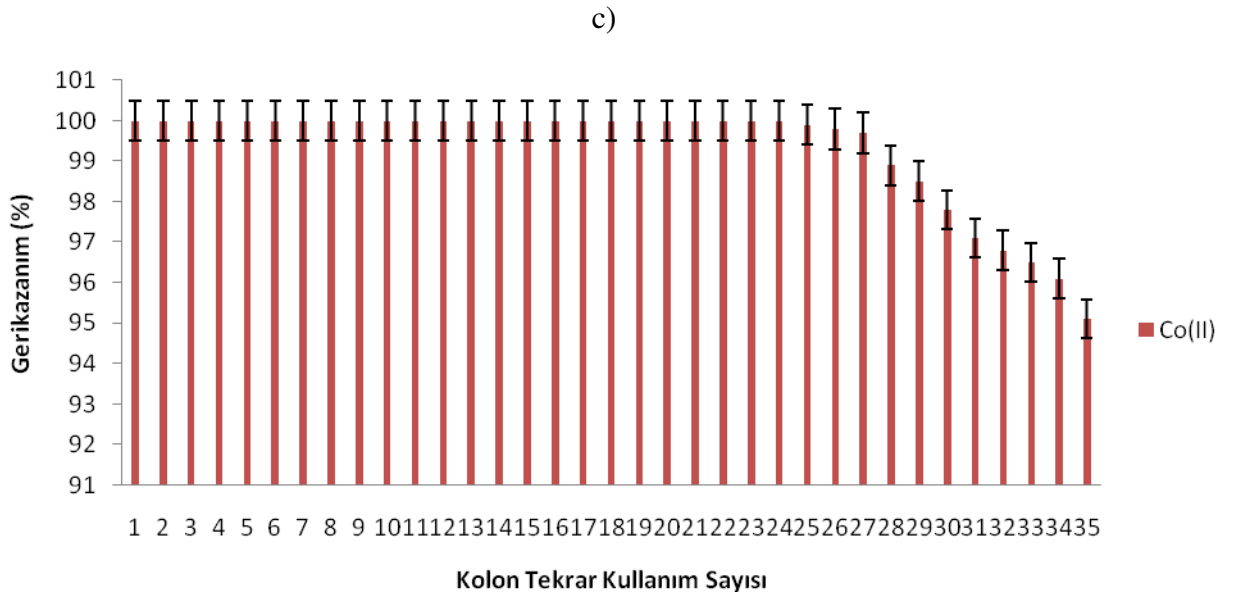
Yabancı İyonlar	Yabancı İyonların Metal iyonlarına Oranı	Geri kazanım ^a (%)	
		Co(II)	Hg(II)
Na ⁺	5,000	97.4±0.5	98.1±0.6
K ⁺	5,000	96.5±0.9	97.5±0.4
Ca ⁺²	200	99.4±0.5	99.9±0.7
Mg ⁺²	100	95.8±0.7	97.4±0.2
Fe ⁺²	100	96.2±0.7	97.8±0.9
Al ⁺³	25	95.6±0.4	96.1±0.8
Cd ⁺²	5	98.9±1.8	99.1±0.5
Cu ⁺²	5	97.2±0.7	98.6±0.4
Ni ⁺²	5	96.4±1.3	98.1±0.6
Zn ⁺²	5	97.7±0.5	98.6±1.3

^a Ağır metal iyonları konsantrasyonu 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'dir.

4.9. Co(II) ve Hg(II) Verimine Kolonun Tekrar Kullanımının Etkisi

Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında immobilize biyosorbentin tekrar kullanılabilirliği işlem maliyeti, biyoteknolojik ve analitik açıdan en önemli faktörlerdendir. Bundan dolayı kullan kullanımın tekrar kullanılabilirliği katı faz ekstraksiyon çalışmalarında test edilmelidir (Özdemir ve ark., 2017). Bunun için Co(II) ve Hg(II) çözeltisi belirlenen optimum şartlarda 2 farklı magnetik katı faz ekstraksiyon kolonlarından 35'ar defa geçirildi. Farklı magnetik katı faz ekstraksiyon kolonları kullanarak Co(II) ve Hg(II)'nin geri kazanımı üzerine kolon kullanımının etkisi Şekil 4.12 a(*P. eryngii* + MSPE), b(*P. eryngii* + MSPE), c(*C. micaceus* + MSPE) ve d(*C. micaceus* + MSPE)'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre çalışılan tüm kolonların 35 defa kullanıldığında Co(II) ve Hg(II)'nin kantitatif geri kazanım veriminin %95'den daha yüksek olduğu saptanmıştır.





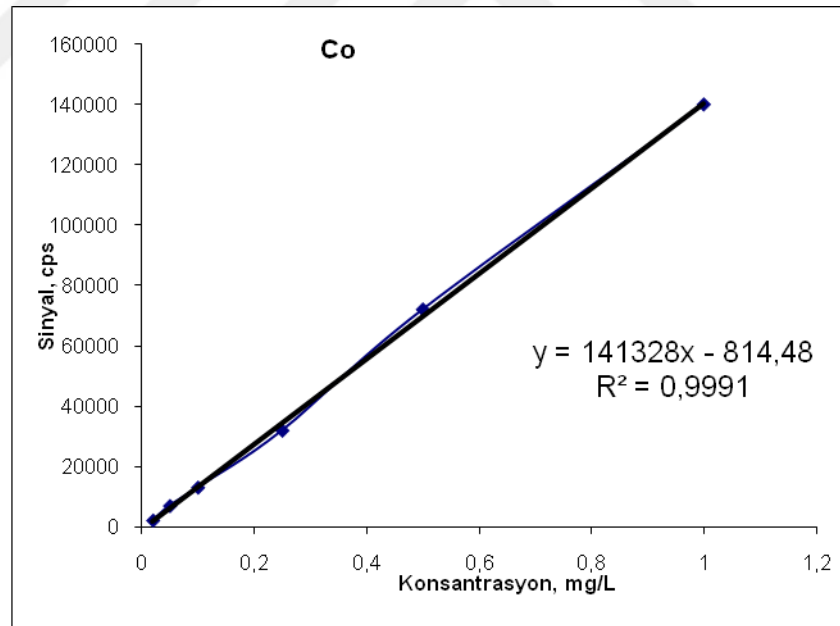
Şekil 4.12. MKFE Kolonun Yeniden Kullanımı a) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini b) *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini, c) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini d) *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini.

4.10. Biyosorpsiyon Kapasitesi

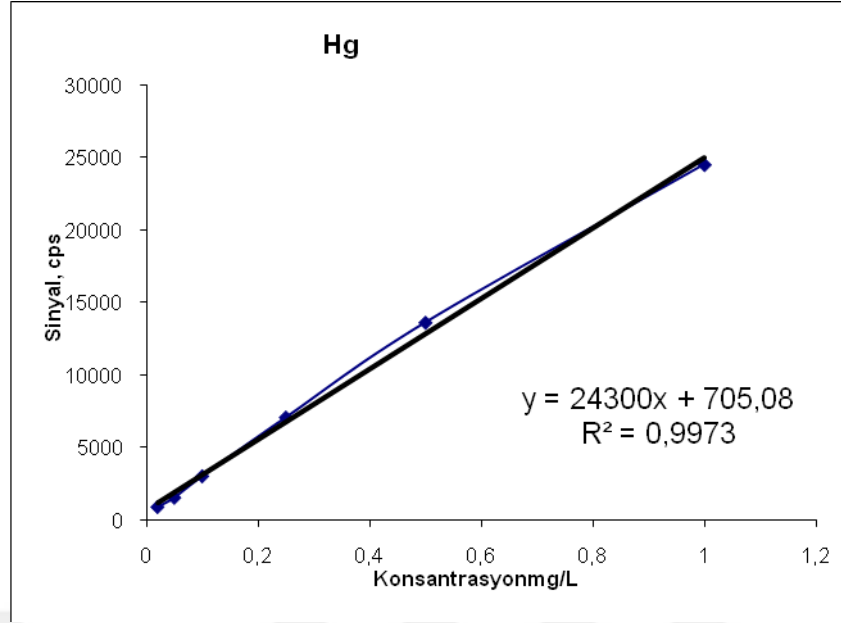
İmmobilize olmuş biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasitesi belirlemek metal iyonlarını kantitatif olarak geri kazanmak için önemli bir parametredir (Özdemir ve ark., 2010). Bunun için optimum koşullarda 50 mg immobilize biyosorbentler 100 mL 10 mg/L Co(II) ve Hg(II) çözeltisi ile 120 rpm'de 120 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra süspansiyondan nikel mıknatıs yardımıyla magnetik yüklü biyosorbentler uzaklaştırıldı. Sulu çözeltide geri kalan Co(II) ve Hg(II) miktarı belirlenerek biyosorpsiyon kapasiteleri tespit edilmiştir. *P. eryngii* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanarak Co(II) ve Hg(II) için biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25.4 mg g⁻¹ ve 30.3 mg/g olarak tespit edilmiştir. *C. micaceus* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanarak Co(II) ve Hg(II) için biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 24.7 mg g⁻¹ ve 26.2 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

4.11. Analitik Özellikler

Co(II) ve Hg(II) için önderiştirme yapılmaksızın ICP-OES ile elde edilen lineer kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.13. ve Şekil 4.14'de verilmiştir.

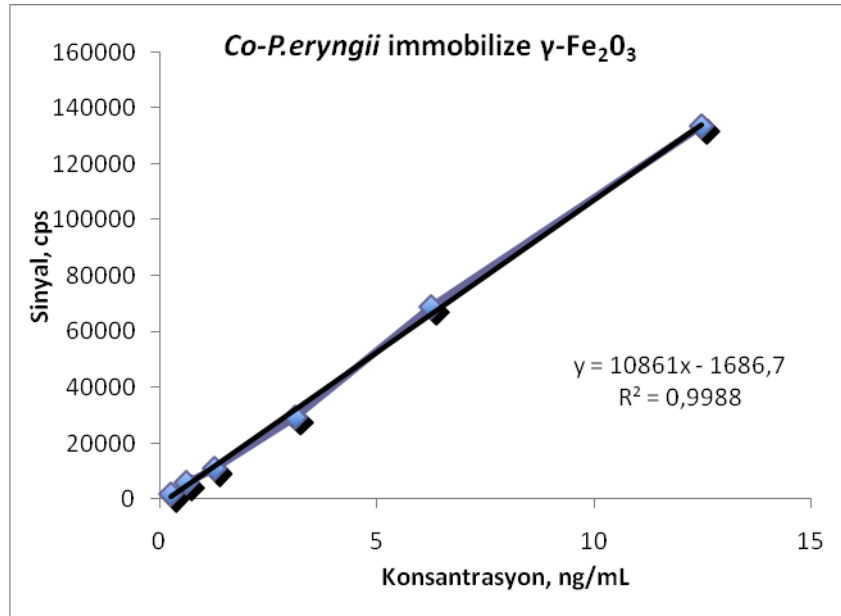


Şekil 4.13. Co için ICP-OES ile Önderiştirme Olmaksızın Lineer Kalibrasyon Grafiği

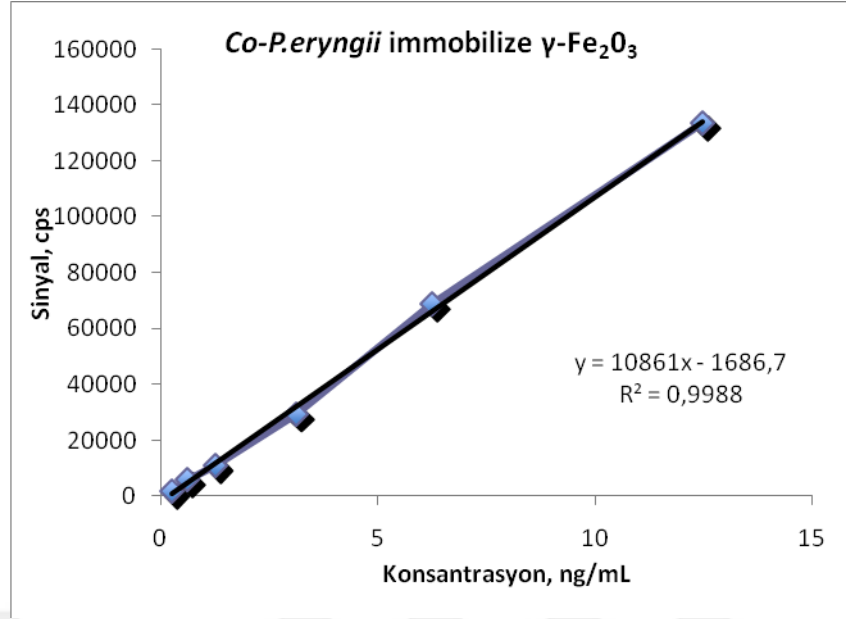


Şekil 4.14. Hg için ICP-OES ile Önderiştirme Olmaksızın Lineer Kalibrasyon Grafiği

Çalışma kapsamında Co(II) ve Hg(II) önderiştirme için *P. eryngii* ve *C. micaceus* immobilize edilmiş Fe_2O_3 magnetik nanopartiküller kullanılmıştır. were used for the preconcentrations of Co and Hg. 2.25-12.5 ng mL⁻¹ derişimde Co(II) ve Hg(II) içeren 400 mL'lik çözeltiler KFE kolonundan geçirildikten sonra analitler 5 mL son hakim içerisinde toplanmıştır. *P. eryngii* immobilize edilmiş Fe_2O_3 magnetik nanopartiküller kullanılarak Co(II) ve Hg(II) için ICP-OES ile elde edilen lineer kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.15. ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

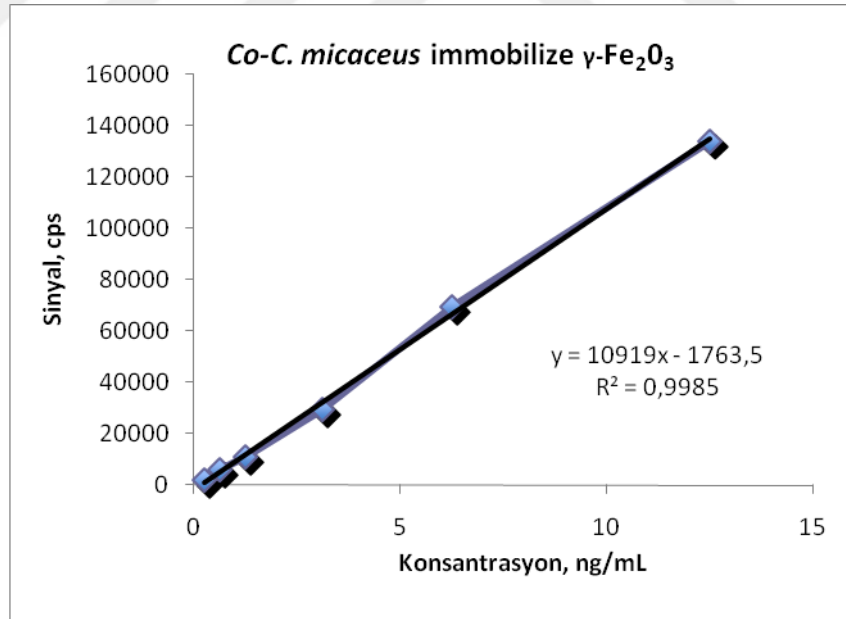


Şekil 4.15. *P. eryngii* immobilize edilmiş $\gamma-Fe_2O_3$ Magnetik Nanopartikül ile Co Tayini için ICP-OES Lineer Kalibrasyon Grafiği

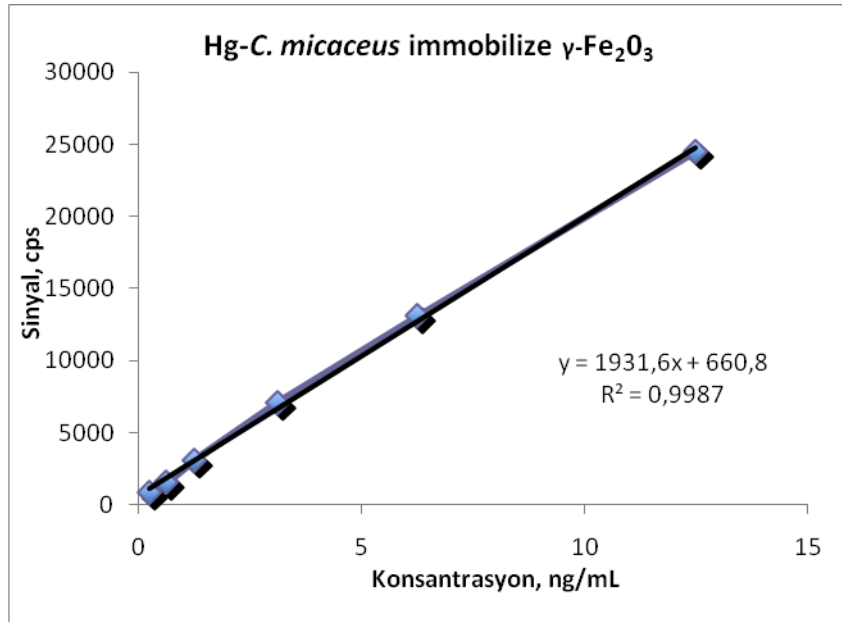


Şekil 4.16. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini için ICP-OES Lineer Kalibrasyon Grafiği

C. micaceus immobilize edilmiş Fe₂O₃ magnetik nanopartiküller kullanılarak Co(II) ve Hg(II) için ICP-OES ile elde edilen lineer kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.17. ve Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.17. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Co tayini için ICP-OES Lineer Kalibrasyon Grafiği



Şekil 4.18. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Magnetik Nanopartikül ile Hg Tayini için ICP-OES Lineer Kalibrasyon Grafiği

P. eryngii ve *C. micaceus* immobilize edilmiş γ -Fe₂O₃ magnetik nanopartiküller kullanılarak Co(II) ve Hg(II) önderiştirme geliştirilen KFE metotlarının analitiksel özellikleri LOD, LOQ, RSD, lineer aralık ve korrelasyon katsayısı parametreleri açısından Tablo 4.3 ve 4.4’de verilmiştir. LOD, LOQ, RSD ve lineer aralık hesaplamalarının nasıl yapıldığı Materyal ve Metot bölümünde verşmiştir.

Tablo 4.3. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Sorbent için KFE Metodunun Analitiksel Özellikleri

Parametre	Co	Hg
LOD, ng mL ⁻¹	0.014	0.06
LOQ, ng mL ⁻¹	0.046	0.19
RSD, %	2.9	4.1
Linear aralık, ng mL ⁻¹	0.25-12.5	0.25-12.5
r ²	0.9988	0.9989
Önderiştirme faktörü	80	80

Tablo 4.4. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Sorbent için KFE Metodunun Analitiksel Özellikleri

Parametre	Co	Hg
LOD, ng mL ⁻¹	0.017	0.04
LOQ, ng mL ⁻¹	0.056	0.12
RSD, %	3.7	2.7
Linear aralık, ng mL ⁻¹	0.25-12.5	0.25-12.5
r ²	0.9985	0.9986
Önderiştirme faktörü	80	80

4.12. Metodun Doğruluğu

NWTM-15, 1643e, EU-L-2 ve DORM2 sertifikalı referans örneklerindeki Co(II) ve Hg(II) konsantrasyonları *P.eryngii* ve *C. micaceus* immobilize edilmiş γ -Fe₂O₃ magnetik nanopartiküller kullanılarak KFE ekstraksiyonu sonrası ICP-OES ile ölçülmüştür. Sertifika değerleri ile birlikte sonuçlar Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir. Sonuçlar göz önüne alındığında metot uygulandıktan sonra bulunan değerlerin sertifika değerleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Böylece geliştirilen metotların gerçek numunelerde Co(II) ve Hg(II) önderiştirilmesi için uygulanabileceği görülmektedir.

Tablo 4.5. *P. eryngii* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Sorbent için Metodun Doğruluğu

Örnek	Co, ng mL ⁻¹		Hg, ng mL ⁻¹	
	Sertifika değeri	Bulunan değer	Sertifika değeri	Bulunan değer
NWTM-15	15.1	15.0±1.1	-	-
1643e	27.06±0.32	27.01±0.9	-	-
EU-L-2	81	80±3	-	-
DORM-2 ¹	0.182±0.031	0.175±0.042	4.64±0.26	4.60±0.51

¹ ng g⁻¹

Tablo 4.6. *C. micaceus* Immobilize Edilmiş γ -Fe₂O₃ Sorbent için Metodun Doğruluğu

Örnek	Co, ng mL ⁻¹		Hg, ng mL ⁻¹	
	Sertifika değeri	Bulunan değer	Sertifika değeri	Bulunan değer
NWTM-15	15.1	14.9±0.9	-	-
1643e	27.06±0.32	26.84±1.1	-	-
EU-L-2	81	80±4	-	-
DORM-2 ¹	0.182±0.031	0.178±0.022	4.64±0.26	4.61±0.35

¹ ng g⁻¹

4.13. Metodun Uygulanması

Metodun doğruluğu belirlendikten sonra, uygulanabilirliği gerçek numuneler üzerinden araştırılmıştır. Bu amaçla musluk suyu, mineral su ve Van Gölü su örneklerine geliştirilen metot uygulanmıştır. Her iki biyosorbent de Co ve Hg önderiştirmesinde ayrı ayrı kullanılmıştır. KFE uygulandıktan sonra tayin edilen Co(II) ve Hg(II) sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Geliştirilen Metotların Gerçek Örneklerle Uygulanabilirliği

Örnek	<i>P. eryngii</i> immobilize edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ magnetik nanopartikül		<i>C. micaceus</i> immobilize edilmiş γ -Fe ₂ O ₃ magnetik nanopartikül	
	Co, ng mL ⁻¹	Hg, ng mL ⁻¹	Co, ng mL ⁻¹	Hg, ng mL ⁻¹
Musluk suyu, Siirt	3.1±0.024	<LOD	3.0±0.020	<LOD
Mineralli su	5.4±0.045	<LOD	5.4±0.039	<LOD
Van Gölü suyu	4.8±0.041	<LOD	4.7±0.053	<LOD

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Co(II) ve Hg(II) tayini için geliştirilmiş metotların analitiksel özellikleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Tablo 4.8'de LOD, PF, lineer aralık, Co(II) ve Hg(II) tayini için kullanılan cihaz listelenmiştir. Geliştirilen metotlar ile düşük LOD değerlerinin yanı sıra yeterli duyarlılık ve lineer aralık da başarılmıştır. ICP-OES ile ölçüm tekniğine dayalı olarak geliştirilen KFE metotları FAAS, HG-AFS, soğuk buhar AAS ve direk civa analizörü gibi tekniklere karşı üstünlükleri bulunmaktadır. Bunlar göz önüne alındığında geliştirilen metotların eser düzeyde Co(II) ve Hg(II) önderiştirilmesi için rutin uygulama şansı bulacağı açıktır.

P.eryngii immobilize edilmiş γ -Fe₂O₃ magnetik nanopartiküller ile Co(II) ve Hg(II) tayini için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.014 and 0.06 ng mL⁻¹ olarak, *C. micaceus* immobilize edilmiş γ -Fe₂O₃ magnetik nanopartiküller ile Co(II) ve Hg(II) tayini için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla as 0.017 and 0.04 ng mL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Böylelikle geliştirilen metotlar uygulanarak GF-AAS ve ICP-MS gerekliliğide ortadan kaldırılabilir.

Tablo 4.8. Co(II) ve Hg(II) Tayini için Önderiştirme Metotların Analitiksel Özelliklerinin Karşılaştırılması

Metod	Cihaz	LOD, ng mL ⁻¹		PF ¹		Linear range, ng mL ⁻¹		Kaynak
		Co(II)	Hg(II)	Co(II)	Hg(II)	Co(II)	Hg(II)	
SPE - Amberlite XAD-2 reçinesi	FAAS	0.95	-	24	-	-	-	Lemos et al. 2006
SPE - 2-hydroxyacetophenone-functionalized polyurethane köpük	FAAS	0.8	-	36	-	2.7-150	-	Lemos et al. 2010
SPE – yeni bir Schiff bazı ile modifiye Duolite XAD 761	FAAS	2.2	-	26	-	15-340	-	Marahel et al. 2011
SPE – şelatlaştırıcı reçine	FAAS	0.44	-	150	-	5-900	-	Turan et al. 2012
Katyonik misel çöktürme	ICP-OES	0.009	-	40	-	0.03-700	-	Beiraghi et al. 2012
Vortex destekli magnetik SPE - 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modifiye silica kaplı MWCNT	FAAS	0.55	-	15	-	-	-	Khan ve ark., 2016
Ligandsız SPE	FAAS	1.0	-	37.6	-	3-300	-	Mohammadi ve ark., 2015
Magnetik SPE - thiourea modifiye magnetik core-shell nanopartikül	Direct mercury analyzer	-	0.017	-	100	-	-	Yang et al. 2015
SPE - 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid modifiye doğal clinoptilolitezeolite	Derivative spectrophotometry	-	0.1	-	95	-	-	Mohammadi et al. 2016
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	ICP-OES	-	1.1	-	51.3	-	10-100	Shoae et al. 2012
Magnetik SPE - Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @PT nanocomposite	Cold vapor AAS	-	0.02	-	267	-	0.8-70	Abolhasani et al. 2015
SPE - grafen	HG-AFS	-	5.0	-	15	-	0.02-5	Liu ve ark., 2015
Dithizone/sodium dodecyl sulfate-immobilize alumina-kaplı magnetite nanopartikül ile önderiştirme	Cold vapor AAS	-	0.058	-	250	-	0.2-80	Karimi ve ark., 2014
İyon baskılı maghemite kaplı magnetik nanopartikül ile önderiştirme	FAAS	-	4.1	-	100	-	20-1000	Tayyebbeh et al. 2015
SPE - <i>Pleurotus eryngii</i> immobilize Fe ₂ O ₃ magnetik nanopartikül	ICP-OES	0.014	0.06	80	80	0.25-12.5	0.25-12.5	Tez
SPE - <i>Coprinus micaceus</i> immobilize Fe ₂ O ₃ magnetik nanopartikül	ICP-OES	0.017	0.04	80	80	0.25-12.5	0.25-12.5	Tez

Co(II) ve Hg(II) tayini için geliştirilen KFE sorbentlerinin adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. *P.eryngii* ve *C. micaceus* immobilize edilmiş γ - Fe_2O_3 magnetik nanopartiküller için bulunan adsorpsiyon kapasitelerinin literature verilerinin çoğunun üzerinde olduğu belirlenmiştir. Geliştirilen metot uygulanarak, sentez aşamasındaki toksik kimyasalların kullanımı da elimine edilmiştir. Böylece, Co(II) ve Hg(II) tayini için geliştirilen önderiştirme metotlarının çevre dostu olduğu da söylenebilir.

Tablo 4.9. Co Zenginleştirilmesi için KFE sorbentlerinin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Metod	Kolon kapasitesi,	Kaynak
	$mg\ g^{-1}$ Co	
SPE - bis(2-hydroxy acetophenone)ethylendiimine yüklü aktif karbon	2.1	Ghaedi ve ark., 2009
SPE - poly (2-thiozymethacrylamide-co-divinylbenzene -co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid	9.28	Turan ve ark., 2012
SPE - graphene oxide	6.8	Pourjavid ve ark., 2015
SPE - poly[N-(3-methyl-1H-indole-1-yl)]-2-methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulphonic acid-co divinylbenzene	48.5	Daşbaşı ve ark., 2016
SPE - <i>Pleurotus eryngii</i> immobilize Fe_2O_3	25.4	Tez
SPE - <i>Coprinus micaceus</i> immobilize Fe_2O_3	24.7	Tez

Tablo 4.10. Hg Zenginleştirilmesi için KFE Sorbentlerinin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Metod	Kolon kapasitesi,	Kaynak
	mg g ⁻¹ Hg	
Tiyöüre şelat ajanı ile modofiyeye edilmiş magnetik nanopartikül	106.2	Cui ve ark., 2015
SPE – iyon baskılı polimer kaplı maghemite nanopartikül	72.8	Madrakian ve ark., 2015
SPE – iyon baskılı polimer	7.89	Roushani ve ark., 2015
SPE - Amberlyst 36	58.1	Türker ve ark., 2013
SPE - <i>Pleurotus eryngii</i> immobilize Fe ₂ O ₃	30.3	Tez
SPE - <i>Coprinus micaceus</i> immobilize Fe ₂ O ₃	26.2	Tez

Bu çalışmada, kurutulmuş ölü *P. eryngii* ve *C. micaceus* demir nanopartiküller üzerine tutturularak magnetik olarak yüklenmiştir. Bu iki farklı magnetik katı faz ekstraktörü kullanılarak Co(II) ve Hg(II)'nin önderiştirilmesi çalışılmıştır. Biyosorpsiyondan önce ve sonra FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca pH, akış hızı, biyosorbent ve demir nanopartikül miktarı, elüent hacmi, konsantrasyonu ve türü, yabancı iyonları, örnek hacmi ve kolon kullanımı gibi farklı parametrelerin etkisi test edilmiştir. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans materyaller kullanarak geliştirilen yöntemin doğruluğu belirlenmiştir. Bunlara ilaveten doğal numunelerdeki Co(II) ve Hg(II) miktarı önderiştirme yapılarak tespit edilmiştir.

pH katı faz çalışmalarında hem biyosorbent yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar üzerine hem de solüsyonun kimyası açısından önem arz ettiği bilinmektedir. Bu nedenle optimum pH katı faz ekstraksiyon çalışmalarında test edilmelidir. Bu çalışmada, optimum pH *P. eryngii* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanarak Co(II) ve Hg(II) için sırasıyla 5.0 ve 4.0-5.0 olarak belirlenmiştir. *C. micaceus* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanarak Co(II) ve Hg(II) için ise 4.0-5.0 olarak bulunmuştur.

Maksimum akış hızının 2 farklı magnetik katı faz kolonları için 2 mL dk⁻¹ tespit edilmiştir. Akış hızı arttıkça bir noktadan sonra kolonda biyosorbe veriminin düşmesi Co(II) ve Hg(II) biyosorbent etkileşim süresinin azalmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir.

Co(II) ve Hg(II) gerikazanımı için biyosorbent miktarlarının da etkileri çalışılmış ve her iki mantar için optimum biyosorbent miktarının 150 mg olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda destek matriksinin etkileri çalışılmış ve her iki mantar için optimum demir nanopartikül miktarının 150 mg olduğu bulunmuştur.

Kolonda biyosorbe olmuş Co(II) ve Hg(II)'nin desorbe edilmesi ve önderiştirilmesi için farklı konsantrasyonlarda ve hacimlerde HNO₃ ve HCl kullanılmış, en iyi eluasyon işleminin 5 mL 1.0 mol L⁻¹ HCl ile yapıldığı belirlenmiştir.

Örnek hacmi de katı faz ekstraksiyon çalışmalarında yüksek önderiştirme faktörü elde etmek için oldukça önemli parametrelerdendir. Bu çalışmada örnek çözelti hacminin 400 ve 500 mL'ye kadar artmasıyla Co(II) ve Hg(II)'nin biyosorbsiyon verimlerinde önemli bir değişme olmadığı, bu noktadan sonra ise biyosorbsiyon verimlerinde azalma olduğu bulunmuştur. Bu azalmayı, yüksek örnek hacimlerinde metal konsantrasyonu oldukça düşük olduğu için kolondan geçerken etkileşimin azalmasıyla açıklanabilir. Sonuç olarak 80 ve 100 katlık bir önderiştirme faktörü ile çalışılan metal iyonları konsantre edilmiştir.

Katı faz ekstraksiyon kolonlarının tekrar kullanılma oranının yüksek olması biyoteknolojik açıdan büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada kullanılan 2 farklı magnetik katı faz ekstraksiyon kolonunun 35 kullanım sonrasında Co(II) ve Hg(II)'nin kantitatif gerikazanım veriminin %95'den yüksek olduğu belirlenmiştir.

Belirli miktardaki kolon maddesinin en yüksek ne kadar Co(II) ve Hg(II)tutabileceği yani biyosorblama kapasitesinin ne kadar olduğu çalışılmıştır. Biyosorpsiyon kapasiteleri *P. eryngii* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanarak Co(II) ve Hg(II) için sırasıyla 25.4 mg g⁻¹ ve 30.3 mg g⁻¹ ve *C. micaceus* +MSPE magnetik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanarak Co(II) ve Hg(II) için ise 24.7 mg g⁻¹ ve 26.2 mg g⁻¹ olarak saptanmıştır.

5.1. Öneriler

Sanayileşme ile birlikte atık sularındaki konsantrasyonları gittikçe artan ağır metallerin çevreye dolayısıyla yaşayan organizmalara negatif etkilerinin ortadan kaldırılması için, bu metal bulaşmış suların arıtıma tabi tutulmaları gerekmektedir. Toksik madde miktarı fazla olan atık suların farklı kimyasal ve fiziksel yöntemlerle arıtımı mümkündür. Fakat bu şekildeki bir arıtım, küçük ve metal içeriği çok fazla konsantrasyonlarda olmayan endüstriyel işletmeler için maliyetli olmaktadır. Biyolojik arıtma metodları maliyet ve işletme açısından ekonomik olması nedeniyle endüstriyel ve evsel atık suların arıtılmasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ağır metaller endüstriyel atık sularında yaygın olarak bulunmaktadır. Metal içeren belediye ve endüstriyel atık sularının deşarjı ile çevreye ve halk sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı bu toksit bileşiklerin arıtımı ile ilgili çalışmalar büyük bir önem kazanmıştır.

Sonuç olarak, bu magnetik katı faz ekstraksiyon çalışmasında kullanılan *P. eryngii* ve *C. micaceus*'un doğal ve sentetik atık sulardaki Co(II) ve Hg(II) prekonsantrasyon yöntemi ile geri kazanımları ve seviyelerinin belirlenmesinde ve Co(II) ve Hg(II) ile kirlenmiş atık suların bu metallerin uzaklaştırılmasında biyoteknolojik anlamda önemli bir kullanım alanına sahip olabilir.

Bütün bu zorluklar içerisinde çevreye duyarlı, maliyeti ucuz ve verimliliği yüksek bir yöntem geliştirmek çalışmamızın amacını oluşturdu. Çalışmamızın çevre biyoteknolojisi alanında başarı sağlama potansiyeli ülke ekonomimize katkı sağlayıp cari açığın azalmasına olumlu etki sağlayacaktır. Son yıllarda doğal suların toksik metal iyonlarının uzaklaştırılması konusunda yapılan farklı biyosorbent çalışmalarına, bu makromantarların potansiyel alternatif bir doğal kaynak malzeme olarak hizmet edeceği olasıdır. Bu mantarların üretilmeleri basit ve ucuz ön işlemler gerektiğinden dolayı da maliyet açısından da oldukça ekonomik olacaktır.

Geliştirdiğimiz yöntemde kullandığımız *P. eryngii* ve *C. micaceus*'un sadece Co(II) ve Hg(II) prekonsantrasyonu için değil diğer ağır metaller içinde kullanılabilirliğini düşünmekteyiz. Yöntemimiz Co(II) ve Hg(II) doğal numunelerden uzaklaştırılarak önderiştirilmesine yönelik olsa da, santrallerin, fabrikaların, geri dönüşüm merkezlerinin atık ünitelerinde de kullanılmaya olanak sağlayacak yapıdadır. Co(II) ve Hg(II)'nin çeşitli işletmelerde işlenmesi sonucu değişik basamaklarda atık olarak ortaya çıkabilecek düşük derişimli Co(II) ve Hg(II) ve diğer bazı metallerin giderilmesinde, toksite problemi olmayan bu mantarların kullanılmaları; basit işlem, ekonomik avantaj sağlaması, yüksek geri kazanım verimi ve doğal bir biyosorbent olmaları açısından iyi bir alternatif oluşturacaktır. Co(II) ve Hg(II) madenciliği sonucunda ortaya çıkabilecek atık suların iyileştirilmesi, maden çevresindeki yer altı su kaynaklarına bulaşma durumunda yer altı sularından Co(II) ve Hg(II) giderilmesi konularında anılan doğal biyosorbentlerin geliştirilen yeni katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin kullanım olanağı sağlayabilecektir.

Ülkemizde mevcut literatürlerden de görüleceği üzere makro-mantarların çevre biyoteknolojisinde kullanımı ile ilgili çalışmalar çok kısıtlı ve az sayıdadır. Çalışmamızın verilerinden de anlaşılacağı üzere makro-mantarlar bir çok alanda kullanılmaya adaydır. Bu çalışmanın yeni çalışmalar için örnek teşkil edeceğini düşünmekteyiz. Özellikle çevre biyoteknolojileri uygulamalarında kullanılabilir yeni alternatif biyosorbentlerin kullanılması mümkün olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Abbas, S.H., Ismail, I.M., Mostafa ,S.M., Sulaymon, A.H., 2014. Biosorption of heavy metals: a review, *Journal of Chemical Science and Technology*, 3(4), 74-102.
- Abioye, O.P., 2011. Biological remediation of hydrocarbon and heavy metals contaminated soil, edited by Pascucci, S., Soil Contamination, *InTech*, Croatia, 127-142.
- Abolhasani, J., Khanmiri, R., Hosseinzadeh, A, Babazadeh, M., Kalhor, E.G., Edjlali, L., Hassanpour, A., 2015. Determination of Hg(II) ions in sea food samples after extraction and preconcentration by novel Fe₃O₄@SiO₂@polythiophene magnetik nanocomposite, *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 1-11.
- Al-Garni, S.M., 2005. Biosorption of lead by Gram-ve capsulated and noncapsulated bacteria, *Water SA*. 31: 789-796.
- Alluri, H.K., Ronda, S.R., Settalluri, V.S., Bondili, J.S., Suryanarayana, V. Venkateshwar, P., 2007. Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal, *African Journal of Biotechnology*, 6(25), 2924-2931.
- Alonso, E.V., Guerrero, M.M.L., Cueto, P.C., Benítez, J.B., Pavón, J.M.C., Torres, A.G., 2016. Development of an on-line solid phase extraction method based on new functionalized magnetik nanoparticles. Use in the determination of mercury in biological and sea-water samples, *Talanta*, 153:228–239.
- Anthemidis, A.N., Zachariadis, G.A., Stratis, J.A., 2001. On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples. *Talanta* 54, 935–942.
- Archana, H.S., Jaitly, A.K., 2014. Bioremediation: environmental biotechnology for heavy metal decontamination of soil and water, *Biochemical and Cellular Archives*, 14(2), 259-281.
- Aslan S., Bozkurt Z., Tekeli A.N., 2007. Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Cr (VI) iyonlarının Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi. *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*. 25: 209-222.
- Beiraghi, A., Babaee, S., Roshdi, M., 2012. Simultaneous preconcentration of cadmium, cobalt and nickel in water samples by cationic micellar precipitation and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Microchemical Journal*, 100, 66–71.

- Bezerra, M.A., Dos Santos, W.N.L., Lemos, V.A., Korn, M. G. A., Ferreira, S. L. C. 2007. On-line system for preconcentration and determination of metals in vegetables by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 334–339.
- Burnett, P.G.G., Daughney, C.J., Peak, D., 2006 Cd adsorption onto *Anoxybacillus flavithermus*: Surface complexation modeling and spectroscopic investigations. *Geo. et Cosm. Acta*. 70:5253–5269.
- Capuana, M., 2011. Heavy metals and woody plants - biotechnologies for phytoremediation, *iForest*, 4, 7-15.
- Das, N., Vimala, R., Karthika, P., 2008. Biosorption of heavy metals – an overview, *Indian Journal of Biotechnology*, 7, 159-169.
- Dixit, R., Wasiullah, Malaviya, D., Pandiyan, K., Singh, U.B., Sahu, A., Shukla, R., Singh, B.P., Rai, J.P., Sharma, P.K., Lade, H., Paul, D., 2015. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes, *Sustainability*, 7, 2189-2212.
- Duffus, J.H., 2002. Heavy metals-a meaningless term? IUPAC technical report, *Pure and Applied Chemistry*, 74 (5), 793-807.
- Es'haghi, Z., Bardajee, G.R., Azimi, S., 2016. Magnetik dispersive micro solid-phase extraction for trace mercury pre-concentration and determination in water, hemodialysis solution and fish samples, *Microchemical Journal*, 127:170–177.
- Faraji, M., 2016. Recent analytical applications of magnetik nanoparticles, *Nanochemistry Researches*. 1(2), 264-290.
- Faraji, M., Yamini, Y., Saleh, A., Rezaee, M., Ghambarian, M., Hassani, R., 2010. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples, *Analytica Chimica Acta*, 659:172–177.
- Fomina, M., Gadd, G.M., 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource Technology*, 160, 3-14.
- Gadd, G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28.
- Gaffet, E., web notes, Nanomaterials: a review of the definitions, applications, health effects. How to implement secure development

- George, R., Joy, V., Aiswarya S., Jacob, V.A., 2014. Treatment methods for contaminated soils – translating science into practice, *International Journal of Education and Applied Research*, 4(1), 17-19.
- Ghaedi, M., Ahmadi, F., Soylak, M., 2007. Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples. *Journal of Hazardous Materials*, 147:226–231.
- Green-Ruiz C., Tirado V.R., Gil B.G., 2008. Cadmium and zinc removal from aqueous solutions by *Bacillus jeotgali*: pH, salinity and temperature effects. *Bioresource Technology*. 99:3864–3870.
- Han R., Li H., Li Y., Zhang J., Xiao H., Shi J., 2006. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *Journal of Hazardous Materials*, 137:1569-1576.
- Hsu, K.C., Hsu, P.F., Hung, C.C., Chiang, C.H., Jiang, S.J., Lin, C.C., Huang, Y.L., 2017. Microfluidic desorption-free magnetic solid phase extraction of Hg²⁺ from biological samples using cysteine-coated gold-magnetite core-shell nanoparticles prior to its quantitation by ICP-MS, *Talanta*, 162:523–529.
- <http://www3.inecol.edu.mx/iseb/> (Erişim tarihi 13.02.2007)
- <https://ehs.research.uiowa.edu/nanomaterials-handling-safety-guide-laboratories>) (Erişim tarihi 09.02.2017)
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt> (Erişim tarihi 09.02.2017)
- https://en.wikipedia.org/wiki/Coprinellus_micaceus (Erişim tarihi 09.02.2017)
- [https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_\(element\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_(element)) (Erişim tarihi 09.02.2017)
- https://en.wikipedia.org/wiki/Pleurotus_eryngii (Erişim tarihi 09.02.2017)
- <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/> (Erişim tarihi 09.02.2017)
- International Conference on Harmonisation of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use, Validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1), November 2005
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B., Beeregowda, K.N., 2014. Toxicity, mechanism, and health effects of some heavy metals, *Interdisciplinara Toxicology*, 7(2), 60-72.
- Jenkins, K.M., Young, M.S., Mallet, C.R., Elian, A.A., 2004. Mixed-mode solid-phase extraction procedures for the determination of MDMA and metabolites in urine using LC-MS, LC-UV, or GC-NPD, *Journal of Analytical Toxicology*, 28, 50-58.

- Kandasamy, G., Maity, D., 2015. Recent advances in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for in vitro and in vivo cancer nanotheranostics, *International Journal of Pharmaceutics*, 496, 191-208.
- Karimi, M.A., Hatefi-Mehrjardi, A., Kabir, A.A., 2014. Application of modified magnetite nanoparticles as a new sorbent for separation/preconcentration of mercury(II) trace amounts and its determination by cold vapor atomic absorption spectrometry, *Croatica Chemica Acta*, 87(2), 129-136.
- Kaur, A., Gupta, U., 2009. A review on applications of nanoparticles for the preconcentration of environmental pollutants, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 8279-8289.
- Khan, M., Yilmaz, E., Sevinc, B., Sahmetlioglu, E., Shah, J., Jan, M.R., Soy lak, M., 2016b. Preparation and characterization of magnetite allylamine modified graphene oxide-poly(vinyl acetate-co-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetite solid phase extraction of some metal ions, *Talanta*, 146:130–137.
- Khan, M., Yilmaz, E., Soy lak, M., 2016a. Vortex assisted magnetite solid phase extraction of lead(II) and cobalt(II) on silica coated magnetite multiwalled carbon nanotubes impregnated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Journal of Molecular Liquids*, 224:639–647.
- Khoddami, N., Shemirani, F., 2016. A new magnetite ion-imprinted polymer as a highly selective sorbent for determination of cobalt in biological and environmental samples, *Talanta* 146:244–252.
- Kılınç, E., 2016a. γ -Fe₂O₃ magnetite nanoparticle functionalized with carboxylated multiwalled carbon nanotube: Synthesis, characterization, analytical and biomedical application, *Journal of Magnetism and Magnetite Materials*, 401, 949–955.
- Kılınç, E., 2016b. Fullerene C₆₀ functionalized Fe₂O₃ magnetite nanoparticle: Synthesis, characterization, and biomedical applications, *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 44, 298-304.
- Kılınç, E., Dundar, A., Ozdemir, S., Okumus, V. 2013b. Preconcentration of Sn in real water samples by solid phase extraction based on the use of *Helvella leucopus* as a fungal biomass prior to its determination by ICP-OES. *Atomic Spectroscopy*, 34, 133–137.

- Kilinc, E., Dundar, A., Ozdemir, S., Okumus, V., 2013a, Solid Phase Extraction Based on the Use of *Agaricus arvensis* as a Fungal Biomass for the Preconcentrations of Pb and Al Prior to Their Determination in Vegetables by ICP-OES, *Atomic Spectroscopy*, 34:78-88.
- Kratochvil, D., Volesky, B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals, *Tibtech*, 16, 291-300.
- Lemos, V.A., Silva, D.G., Carvalho, A.L., Santana, D.A., Novaes, G.S., Passos, A.S., 2006. Synthesis of amberlite XAD-2-PC resin for preconcentration and determination of trace elements in food samples by flame atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, 84, 14–21.
- Li, Q.L., Wang, L.L., Wang, Xia, Wang, M.L., Zhao, R.S., 2016. Magnetik metal-organik nanotubes: An adsorbent for magnetik solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from environmental and biological samples, *Journal of Chromatography A*, 1449:39–47.
- Liska, I., Krupcik, J., Leclercq, P.A., 1989. The use of solid sorbents for direct accumulation of organik compounds from water matrices-a review, *Journal of High Resolution Chromatography*, 12(9), 577-590.
- Liu, H.Y., Meng, X.F., Li, C., Jia, A.Q., Li, J.C., Ma, J.J., 2015. Application of graphene as a sorbent for the preconcentration and determination of trace amounts of mercury in water samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 37(2), 252-255.
- Ma, S., He, M., Chen, B., Deng, W., Zheng, Q., Hu, B., 2016. Magnetik solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of mercury in environmental water and human hair samples, *Talanta*, 146:93–99.
- Mahmoudi, M., Sant, S., Wang, B., Laurent, S., Sen, T., 2011. Superparamagnetik iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63, 24-46.
- Marahel, F., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Biyareh, M.N., Kokhdan, S.N., Soylak, M., 2011. Solid-phase extraction and determination of trace amount of some metal ions on Duolite XAD 761 modified with a new Schiff base as chelating agent in some food samples, *Food and Chemical Toxicology*, 49, 208-214.
- Mashhadizadeh, M.H., A.D., Mitra, Shapouri, M.R., Afruzi, H., 2014. Solid phase extraction of trace amounts of silver, cadmium, copper, mercury, and lead in

- various food samples based on ethylene glycol bis-mercaptoacetate modified 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol coated Fe₃O₄ nanoparticles, *Food Chemistry*, 151:300–305.
- Mehdinia, A., Roohi, F., Jabbari, A., 2011. Rapid magnetik solid phase extraction with in situ derivatization of methylmercury in seawater by Fe₃O₄/polyaniline nanoparticle, *Journal of Chromatography A*, 1218:4269– 4274.
- Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., 2013. State of the art for the biosorption process—a review, *Applied Biochemistry Biotechnology*, 170, 1389-1416.
- Mining and Mineral Sciences Laboratories Report. 2002. Literature review of environmental toxicity of mercury, cadmium, selenium and antimony in metal mining effluents
- Mohammadi, S.Z., Afzali, D., Fallah, Z., Mehrab, A., Moslemi, S., 2015. Ligand-less *in situ* surfactant-based solid phase extraction for preconcentration of cobalt, nickel and zinc from water samples prior to their FAAS determination, *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 26(1), 51-56.
- Mohammadi, S.Z., Roohparvar, R., Taher, M.A., 2016. Simultaneous separation preconcentration and determination of trace amounts of mercury and cadmium in fruits, vegetables and biological samples, *Journal of Analytical Chemistry*, 71, 42–49.
- Mohammed, L., Gomaa, H.G., Ragab, D., Zhu, J., 2017. Magnetik nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review, *Particuology*, 30, 1-14.
- Ozdemir, S., Kilinc, E., 2012. *Geobacillus thermoleovorans* immobilized on Amberlite XAD-4 resin as a sorbent for solid phase extraction of uranium(VI) prior to its spectrophotometric determination. 178, 389-397.
- Ozdemir, S., Kilinc, E., Erdogan, S., 2010. *Bacillus* sp. immobilized on Amberlite XAD-4 resin as a biosorbent for solid phase extraction of thorium prior to UV-vis spectrometry determination. *Microchimica Acta*, 171, 275-281.
- Ozdemir, S., Kilinc, E., Okumus, V., Çelik, K.S., Soylak, M., 2017a. Simultaneous preconcentrations of Co²⁺, Cr⁶⁺, Hg²⁺ and Pb²⁺ ions by *Bacillus altitudinis* immobilized nanodiamond prior to their determinations in food samples by ICP-OES, *Food Chemistry*, 215:447-453.
- Ozdemir, S., Kilinc, E., Okumus, V., Poli, A., Nicolaus, B., Romano, I., 2016. Thermophilic *Geobacillus galactosidasius* sp nov. loaded γ -Fe₂O₃ magnetik

- nanoparticle for the preconcentrations of Pb and Cd, *Bioresource Technology*, 201:269-275.
- Ozdemir, S., Oduncu, M.K., Kilinc, E., M. Soylak, 2017b. Tolerance and bioaccumulation of U(VI) by *Bacillus mojavensis* and its solid phase extraction of *Bacillus mojavensis* immobilized multiwalled carbon nanotube, *Journal of Environmental Management*, 187:490-496.
- Ozdemir, S., Okumus, V., Dundar, A., Celik, K.S., Yuksel, U., Kilinc, E., 2014b. Selective preconcentration of Lanthanum(III) by *Coriolus versicolor* immobilized on Amberlite XAD-4 and its determination by ICP-OES, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94: 533–545.
- Ozdemir, S., Okumus, V., Dundar, A., Kilinc, E., 2014a. The use of fungal biomass *Agaricus bisporus* immobilized on Amberlite XAD-4 resin for the solid phase preconcentration of thorium, *Bioremediation Journal*, 18:35-45.
- Ozdemir, S., Okumus, V., Kilinc, E., Bilgetekin, H., Dundar, A., Ziyadanogulları, B. 2012. *Pleurotus eryngii* immobilized Amberlite XAD-16 as a solid-phase biosorbent for preconcentrations of Cd²⁺ and Co²⁺ and their determination by ICP-OES, *Talanta*, 99:502–506.
- Ozdemir, S., Okumus, V., Dundar, A., Kilinc, E. 2013. A review on preconcentration of metal ions by bacteria, *Microchimica Acta*, 180:719-739.
- Panagiotopoulou, P.M., Tsimidou, M., 2002. Solid phase extraction: applications to the chromatographic analysis of vegetable oils and fats, *Grasas y Aceites*, 53(1), 84-95.
- Park, D., Yun, Y., Park, J.M., 2010. The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.
- Paustenbach, D.J., Tvermoes, B.E., Unice, K.M., Finley, B.L., Kerger, B.D., 2013. A review of the health hazards posed by cobalt, *Critical Reviews in Toxicology*, 43(4), 316-362.
- Sağ, Y., 2001. Biosorption of heavy metals by fungal biomass and modeling of fungal biosorption: a review, *Separation and Purification Methods*, 30(1), 1-48.
- Sahin, Y., Ozturk, A., 2005. Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*, *Process Biochem.* 40:1895-1901.
- Sheikh, I., 2016. Cobalt poisoning: a comprehensive review of the literature, *Journal of Medical Toxicology and Clinical Forensic Medicine*, 2 (5), 1-6.

- Shoae, H., Roshdi, M., Khanlarzadeh, N., Beiraghi, A., 2012. Simultaneous preconcentration of copper and mercury in water samples by cloud point extraction and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part. A*, 98, 70–75.
- Silva, B.F., Perez, S., Gardinalli, P., Singhal, R.K., Mozeto, A.A., Barcelo, D., 2011. Analytical chemistry of metallic nanoparticles in natural environments, *Trends in Analytical Chemistry*, 30(3), 528-540.
- Sinha, R.K., Valani, D., Sinha, S., Singh, S., Heart, S., 2009. Bioremediation of contaminated sites: a low-cost nature's biotechnology for environmental clean up by versatile microbes, plants and earthworms, edited by Fareber, T., Herzog, J., *Solid Waste Management and Environmental Remediation*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 1-72.
- Soni, R., Bhatnagar, A., Vivek, R., Singh, R., Chaturvedi, T.P., Singh, A., 2012. A systematic review on mercury toxicity from dental amalgam fillings and its management strategies. *Journal of Scientific Research*, 56, 81-92.
- Suharso, S., Buhani, B., Sumadi, S. 2010. Immobilization of *S. duplicatum* supported silica gel matrix and its application on adsorption–desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions, *Desalination* 263:64–69.
- Tayyeb, M., Borhan, Z., Mazaher, A., Abbas, A., 2015. Selective extraction and sensitive determination of mercury (II) ions by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on an ion- imprinted polymer- coated maghemite nanoparticles, *Journal of Iran Chemical Society*, 12, 1235–1243.
- The International Academy of Oral Medicine and Toxicology, Report, 2016. A comprehensive review of the toxic effects of mercury in dental amalgam fillings on the environment and human health
- Turan, Ş., Tokaloğlu, Ş., Şahan, A., Soykan, C., 2012. Synthesis, characterization and application of a chelating resin for solid phase extraction of some trace metal ions from water, sediment and tea samples, *Reactive and Functional Polymers*, 72, 722-728.
- Turker, A.R., 2007. New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment, *Clean*, 35(6), 548-557.
- US Department of Health and Human Service, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004. Toxicological profile for cobalt

- Valko, M., Morris, H., Cronin, M.T.D., 2005. Metals, toxicity and oxidative stress, *Current Medicinal Chemistry*, 12, 1161-1208.
- Varhan Oral, E., Ozdemir, S. Dolak, I., Okumus, V., Dundar, A., Ziyadanoğulları, B., Aksoy, Z., Onat, R. 2015. *Anoxybacillus* sp. SO B1 immobilized Amberlite XAD-16 for solid phase preconcentration of Cu(II), Pb(II) and their determinations by flame atomic absorption spectrometry, *Bioremediation Journal*, 19:139-150.
- Vas, G., Vekey, K., 2004. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis, *Journal of Mass Spectrometry*, 39, 233-254.
- Vijayaraghavan, K. Yun, Y.S. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advance*, 26:266–291.
- Wang, W., Qin, S., Li, L., Chen, X., Wang, Q., Wei, J., 2015. An optimized high throughput clean-up method using mixed-mode SPE plate for the analysis of free arachidonic acid in plasma by LC-MS/MS, *International Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 374819-374825.
- Wang, Y., Luoa, X., Tanga, J., Hu, Xi., Xu, Q., Yang, C., 2012. Extraction and preconcentration of trace levels of cobalt using functionalized magnetik nanoparticles in a sequential injection lab-on-valve system with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 713:92–96.
- WHO, Concise International Chemical Assessment Document 69, Cobalt and inorganik cobalt compounds,
- Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K., Podstawczyk, D., Dawiec, A., Pokomeda, K., 2014. Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process, *Bioresource Technology*, 160, 150-160.
- Yadav, A., Choudhary, P., Kumar, A., Millo, T., Gupto, S..K., 2014. Mercury poisoning: analytical aspects with brief overview, *Journal of Indian Academy of Forensic Medicine*, 36(3), 297-302.
- Yang, C., Sheng, L., Kaiju, W., Yangzhong, L., Zhangjun, H., 2015. Magnetik solid-phase extraction of trace-level mercury(II) ions using magnetik core-shell nanoparticles modified with thiourea-derived chelating agents, *Microchimica Acta*, 182, 1337-1344.

- Zawierucha, I., Kozłowska, C., Malinab, G., 2015. Immobilized materials for removal of toxic metal ions from surface/groundwaters and aqueous waste streams, *Environmental Sciences: Processes Impacts*, 18 (4), 429-444.
- Ziaei, E., Mehdinia, A., Jabbari, A., 2014. A novel hierarchical nanobiocomposite of graphene oxide–magnetik chitosan grafted with mercapto as a solid phase extraction sorbent for the determination of mercury ions in environmental water samples, *Analytica Chimica Acta*, 850:49–56.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Ad-Soyad Siham Abdullah MOHAMEDSAID
Doğum yeri, tarihi Duhok, Irak, 1972
Telefon +964 7504594038
e-mail Siham.abdullah@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Okul	Yıl
Lise	: Alzuhor, Musul, Irak	1991
Lisans	: Anbar Üniversitesi, Anbar, Irak	1995
Yüksek Lisans	: Bilim Koleji, Anbar, Irak	1997

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Enstitü	Pozisyon
1996-	Teknik Enstitü-Duhok	Öğretmen

ÇALIŞMA ALANI

Bakteriyoloji Ve Mikrobiyal Biyoteknolojisi

YABANCI DİLELR

English
Arabic
Kurdish