

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AĞIR METAL GİDERİMİNDE TARIMSAL ATIK
KULLANIMI**

NÜKHET DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI

MALATYA
2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma Jürimiz tarafından Biyoloji Anabilim dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Özfer YEŞİLADA
Başkan

Prof. Dr. Murat ÖZMEN
Üye

Yrd. Doç. Dr. Sibel KAHRAMAN
Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../.....

Prof. Dr. Ali ŞAHİN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AĞIR METAL GİDERİMİNDE TARIMSAL ATIK KULLANIMI

Nükhet DOĞAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Ana Bilim Dalı

42 + vii sayfa

2005

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sibel (Şık) Kahraman

Atıksulardan ağır metal iyonlarının giderimi su kirliliğinin kontrolünde en önemli konulardan birisidir. Toksik ağır metalleri çevreden giderebilmek için yeni ve alternatif teknolojilerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Son yıllarda, ağır metal gideriminde adsorbent olarak tarımsal yan ürünlerin kullanıma yönelik önemli bir ilgi vardır.

Bu çalışmada, sıvı solusyonlardan bakır (Cu) ve kurşun (Pb) iyonlarını adsorbe etmek için pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğu ağır metal adsorbent materyali olarak kullanıldı. İki tarımsal atık ile Cu ve Pb biyosorbsiyonu üzerine adsorbent miktarı, adsorbent partikül büyüklüğü, başlangıç pH'sı, zaman, çalkalama hızı ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisi belirlendi. Tarımsal atıkların biyosorbsiyon verimi pH, adsorbent miktarı, partikül büyüklüğü ve başlangıç metal konsantrasyonundan önemli bir biçimde etkilendi. Pamuk sapı kayısı çekirdeğine göre her iki metalin gideriminde daha etkili oldu ve her iki tarımsal atık Pb iyonlarını Cu iyonlarına göre daha iyi giderdi.

Çalışmanın diğer bir kısmında, bir toprak bakterisi olan *P. aeruginosa* üzerine biyosorbsiyon öncesi ve sonrası ağır metal içeren solusyonların antibakteriyal etkisi belirlendi. Tarımsal atıklar ile metallerin biyosorbsiyonu metallerin *P. aeruginosa* üzerine olan toksik etkilerini azaltmaktadır. Toksik etkide meydana gelen bu azalış çevre biyoteknolojisi ve atık detoksifikasyonu açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışma pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun atık su arıtımında ağır metal giderimi işlemleri için düşük maliyetli bir alternatif olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Ağır metal, antibakteriyal etki, biyosorbsiyon, tarımsal atık

ABSTRACT

Master Thesis

USING AGRICULTURAL WASTES FOR REMOVAL OF HEAVY METALS

Nükhet DOĞAN

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

42 + vii pages

2005

Supervisor: Assist. Prof. Sibel (Şık) Kahraman

The removal of heavy metal ions from wastewater is one of important subject in water pollution control. There is a need to develop innovative and alternative technologies that can remove toxic heavy metal pollutants from environment. In recent years, there has been considerable interest in the use of agricultural by-products as adsorbents for removal of heavy metal.

In this study, two agricultural wastes, cotton stalk and apricot seed bark were used as heavy metal adsorbent material to adsorb copper (Cu) and lead (Pb) ions in solutions. The effects of various parameters, such as adsorbent mass concentration, adsorbent particle size, initial pH, contact time, agitation speed and initial metal concentration on the biosorption of Cu and Pb ions by two agricultural wastes were determined. Biosorption capacities of agricultural wastes were significantly affected by solution pH, adsorbent mass concentration, adsorbent particle size and initial metal concentration. The adsorption efficiency of two agricultural waste was in the order cotton stalk > apricot seed bark and the agricultural wastes adsorbed metal ions in the order of Pb>Cu.

In addition, antibacterial effect of the metal containing solution on a soil bacterium, *P. aeruginosa*, before and after biosorption was determined. Biosorption of these metals with agricultural wastes reduced their toxic effects on *P. aeruginosa*. This reduction in toxic effect is important both in respect of environmental biotechnology and waste detoxification.

This study has indicated that cotton stalk and apricot seed bark could be employed as low-cost alternatives in wastewater treatment for the removal of heavy metals.

KEYWORDS: Agricultural waste, antibacterial effect, biosorption, heavy metal

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusunun belirlenmesinde, deneysel ve teorik aşamalarında ve yazımı esnasında yardım, öneri ve desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sibel (Şık) KAHRAMAN'a,

Tez konumun belirlenmesi ve yürütülmesi sırasında değerli fikir ve önerileri ile çalışmalarımızı destekleyen Sayın hocam Prof. Dr. Özfer YEŞİLADA'ya,

Çalışmalarım sırasında AAS ile ağır metal konsantrasyonlarının ölçümünü gerçekleştiren Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na,

Toksikolojik çalışmalarında bilgi ve deneysel aşamalarda yardımlarını esirgemeyen Arş. Grv. Dr. Hüseyin KAHRAMAN'a,

Çalışmalarım sırasında fikir ve önerileriyle sürekli yardım ve desteklerini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Dilek ASMA'ya, Arş. Grv. Seval CİNG'e, Arş. Grv. Elif APOHAN'a ve Arş. Grv. Emre BİRHANLI'ya,

Laboratuvar çalışmalarım esnasında yardıma ihtiyaç duyduğum her anımda desteğini gördüğüm arkadaşım Pelin YALÇIN'a ve

Tüm hayatım boyunca yardımlarını ve desteklerini gördüğüm AİLEM'e

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çevre Kirliliği.....	1
1.2. Endüstriyel Atık Sular ve Çevredeki Kirletici Etkileri.....	2
1.3. Çevrede Kirletici Olarak Bakır ve Kurşun İyonlarının Kaynakları.....	4
1.3.1. Bakır kaynakları.....	5
1.3.2. Kurşun kaynakları.....	5
1.4. Endüstriyel Atık Suların Arıtımı.....	6
1.4.1. Ağır Metal İçeren Atık Suların Arıtım Yöntemleri.....	6
1.4.1.1. Geleneksel Yöntemler.....	6
1.4.1.2. Biyosorbsiyon.....	8
1.5. Biyosorbentler.....	8
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	11
2.1. Bakır ve Kurşun ile Yapılan Biyosorbsiyon Çalışmaları.....	11
2.2. Tarımsal Atıklar ile Yapılan Biyosorbsiyon Çalışmaları.....	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1. Adsorbentlerin Hazırlanması.....	18
3.2. Metal Solüsyonları.....	18
3.3. Biyosorbsiyon Çalışmaları.....	18
3.4. Toksikite Deneyleri.....	19
3.5. Desorbsiyon Çalışmaları.....	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	20
4.1. Adsorbent Miktarı ve Adsorbent Partikül Büyüklüğünün Biyosorbsiyon Üzerine Etkisi.....	20
4.2. Biyosorbsiyon Üzerine pH'nın Etkisi.....	22
4.3. Biyosorbsiyon Zamanın Etkisi.....	26
4.4. Çalkalama Hızının Etkisi Biyosorbsiyon Üzerine.....	28
4.5. Biyosorbsiyon Üzerine Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi.....	30
4.6. Biyosorbsiyon Üzerine İkili Metal Karışımının Etkisi.....	32
4.7. Desorbsiyon Çalışmaları.....	34
4.8. Biyosorbsiyon Öncesi ve Sonrası Metallerin Antibakteriyel Etkisi.....	35
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	36
6. KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1.	Pamuk sapı miktarı ve partikül büyüklüğünün Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine etkisi	21
Şekil 4.2.	Kayısı çekirdeği kabuğu miktarı ve partikül büyüklüğünün Cu (II) biyosorbsiyon kağasitesi üzerine etkisi.....	22
Şekil 4.3.	Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine pH'nın etkisi.....	23
Şekil 4.4.	Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Pb (II) biyosorbsiyon verimi üzerine pH'nın etkisi.....	23
Şekil 4.5.	Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine zamanın etkisi.....	27
Şekil 4.6.	Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Pb (II) biyosorbsiyon verimi üzerine zamanın etkisi.....	28
Şekil 4.7.	Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine çalkalama hızının etkisi.....	29
Şekil 4.8.	Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Pb (II) biyosorbsiyon verimi üzerine çalkalama hızının etkisi.....	29
Şekil 4.9.	Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi.....	31
Şekil 4.10.	Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Pb (II) biyosorbsiyon verimi üzerine başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi.....	31
Şekil 4.11.	Pamuk sapının ikili metal karışımından Cu(II) + Pb (II) biyosorbsiyonu.....	33
Şekil 4.12.	Kayısı çekirdeği kabuğunun ikili metal karışımından Cu(II) + Pb (II) biyosorbsiyonu.....	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Çevrede kirlenici etkileri en fazla gözlenen ağır metaller.....	4
Çizelge 1.2.	Tatlı sularda bazı ağır metallerin tipik toksisite değerleri.....	4
Çizelge 4.1.	Pamuk sapı ile biyosorbsiyon öncesi ve sonrası Cu ve Pb'nin <i>P. aeruginosa</i> 'nın üremesi üzerine etkisi.....	35

1. GİRİŞ

1.1. Çevre Kirliliği

Hızlı ve dengesiz bir biçimde artan dünya nüfusu, yetersiz beslenme, plânsız şehirleşme, yanlış arazi kullanımı, tehlikeli atıklar, hızla azalan yeşil alanlar ve ormanlar, bilinçsiz enerji üretimi ve tüketimi, endüstrileşme gibi daha birçok insan etkinliğinin yarattığı olumsuzluklar, günümüzde yaşanan en önemli çevre sorunlarıdır [1]. Bütün bunların bir sonucu olarak ortaya çıkan çevre kirliliğinin çağdaş yaşamın getirdiği bir olumsuzluk olduğunu söyleyebiliriz. Günümüzde çevre kirliliği, üzerinde en fazla durulan ancak çözümü konusunda en az öneri getirilen bir sorundur. Çevre kirliliğini oluşturan temel unsurlar evsel ve endüstriyel atıklardır. Bu atıklar herhangi bir işlem görmeden doğrudan doğaya verildiğinde “atık” adını alırlar. Atıkların çevre kirliliği oluşturmayacak şekilde başka yerlerde değerlendirilmesi yada parçalanarak doğaya verilmesi ile çevre kirlenmesi en aza iner ve bu denli küçük bir kirliliği doğal süreçler zaten temizleyebilir [2].

Teknolojik gelişmelerin, sanayileşmenin ve sosyal yaşamın insanlığa kazandırdığı sayısız faydaların yanı sıra, istenmeyen ve ekolojik dengeyi bozan etkilerinden biri olan ağır metal kirliliği her geçen gün artmaktadır. Bu oluşum önemli bir çevresel kirliliktir ve çok küçük konsantrasyonlarda bile toksiktir [2]. Özellikle endüstriyel faaliyetlerden, tarımsal faaliyetlerden, madencilikten, plânsız şehirleşmeden, evsel veya belediye atıklarından çevreye yayılan ağır metaller zamanla doğada birikirler. Bazı kirleticilerin hava, su ve toprakta düşük miktarlarda bulunmalarına karşın, besin zincirlerinin birbirini izleyen halkalarındaki tüketicilerde giderek artan yoğunluklarda bulunması olayına “biyolojik birikim” denir. Biyolojik birikimi olan maddelerin başlıcaları DDT, PCB gibi sentetik organik kimyasallar, bazı radyoaktif maddeler ve ağır metallerdir.

Biyolojik birikimin en önemli nedenleri şunlardır;

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

Bu nedenlerle besin piramitlerinde enerji aktarımının aksine olarak tabandan tepeye doğru çıkıldıkça bu tür maddelerin birikimi artmakta ve üst basamaklardaki canlılar daha çok etkilenmektedir [1].

Ağır metal kirliliği içeren atık sular biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır. Kirliliğe neden olan arsenik, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementlerdir [3].

İnsanlar, çevredeki ağır metal iyonlarının geleceği hakkında endişelenmektedir. Ağır metal iyonlarının hayvanlarda ve insanlarda çok farklı zararlara neden oldukları, bitkilerin ve tarımsal ürünlerin gelişimlerini geciktirdikleri hatta gen mutasyonlarına neden oldukları bilinmektedir. Organik kirleticilerin aksine topraktaki, nehirlerdeki ve atık su arıtım tesislerinin aktif çamurlarındaki ağır metal iyonları mikroorganizmalarla giderilememektedir [4].

Ağır metal gideriminde kullanılan klasik metotlar (fiziksel ve kimyasal) yetersiz ve pahalıdır. Bu çalışmanın amacı ağır metal giderimi için ucuz ve verimli biyolojik çözümler üretmektir. Bu amaçla çalışmamızda, yoğun kullanımlarına bağlı olarak, çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturan ağır metallere bakır ve kurşun çalışılmıştır. Buna yönelik olarak ülkemizde ve yöremizde önemli oranlarda oluşan pamuk sapı ve kayısı çekirdeği bakır ve kurşun iyonlarının giderimi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Son yıllarda ağır metal giderimi için düşük maliyetli biyosorbentler geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Bu çalışmada da endüstriyel atıksulardaki ağır metal kirliliğinin düşük maliyetli adsorbent maddelere tutundurulması gideriminin sağlanması ve böylece atık suların geri kazanılabilmesi ve kullanılabilme olasılığı araştırılmıştır. Aynı zamanda, ülkemizde ve yöremizde büyük miktarlarda oluşan ve değerlendirilemeyen tarımsal atıkların değerlendirilebilme olasılığı ve bilimsel literatürde bu açıdan eksikliğin tamamlanması hedeflenmiştir.

1.2. Endüstriyel Atık Sular ve Çevredeki Kirletici Etkileri

Endüstride ve kentlerde kullanıldıktan sonra atılan suya “atıksu” denir. Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik

kaynaklarda, insan sağlığında, balışçılıktta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir [2].

Sular, fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, saflık vs.) fiziksel kirliliğe neden olurken, ağır metaller ve inorganik atıklar atıksuda kimyasal kirliliğe neden olmaktadır.

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir.

a. Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

b. Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

c. Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan cıva, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir [3, 5]. Metaller ve diğer atıklardan oluşan kalıcı kirleticiler;

- çok çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri,
- yaygın kirlenme nedeni oluşturmaları,
- çevre koşullarına dayanıklı olmaları,
- daima biyolojik sistemlere yönelik etki göstermeleri,
- kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri

nedeniyle tüm kirleticiler arasında ayrı bir önem taşırlar [6].

Ağır metal içeren atık sular; madencilik faaliyetlerinden, maden filizlerinin rafine edilmesinden, radyoaktif materyallerin işlenmesinden, metal kaplamasından, tarımsal faaliyetlerden, evsel veya belediye atıklarından, boyalardan, pillerden ve pestisitler gibi bir çok etkenden dolayı ortaya çıkar ve çevre kirliliğine neden olur [7].

Metaller tüm aerobik ve çoğu anaerobik organizma için esansiyel minerallerdir. Bununla birlikte bakır, kurşun, kadmiyum, cıva gibi bir çok ağır metalin yüksek miktarlarının insan sağlığını ciddi derecelerde etkilediği kanıtlanmıştır. İnsan vücudu ağır metalleri işleyemez ve dışarı atamaz. Sonuçta bu ağır metaller çeşitli iç organlarda birikir. Yüksek miktarlarda birikim de insan vücudunda ciddi zararlara neden olabilir. Çevrede kirletici etkileri en fazla gözlenen bazı ağır metaller Çizelge 1.1'de verilmiştir [8].

Çizelge 1.1. Çevrede kirletici etkileri en fazla gözlenen ağır metaller

Kadmiyum	Nikel
Krom	Gümüş
Kobalt	Kalay
Bakır	Çinko
Kurşun	Lantanitler/Aktinitler
Cıva	

Endüstriyel atık sular, özellikle suya ulaştığı zaman atığın içeriği ile doğru orantılı olarak ciddi problemler ortaya çıkabilir. Ağır metallerin suda yaşayan pek çok canlıya toksik etki yaptığı ve hatta direkt ölümlere neden olduğu bilinmektedir. Bazı ağır metaller biyolojik moleküllerdeki elementlerle yer değiştirme eğilimindedirler ve bu durum bu moleküllerin fonksiyonsuz hale gelmelerine neden olur, bunun yanı sıra proteinlerin denatüre olmasına veya enzimatik aktivitelerin inhibe olmasına neden olan ağır metaller de vardır [9]. Sucul ortamda bir organizma için toksisite, metalin tür ve konsantrasyonuna, organizmanın türüne, suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişir. Tatlı sularda yaşayan bazı balıklar üzerine ağır metallerin toksik etkileri Çizelge 1.2’de verilmiştir [8].

Çizelge 1.2. Tatlı sularda bazı ağır metallerin tipik toksisite değerleri

Metal	Etkilenen Tür	Etkisi	Konsantrasyon (mg/l)
Kadmiyum	Sazan	96h LC50	22
Krom	Alabalık	96h LC50	59
Kurşun	Alabalık	96h LC50	3.4
Nikel	Gökkuşığı Alabalığı	96h LC50	45
Çinko	Gökkuşığı Alabalığı	48h LC50	34

1.3. Çevrede Kirletici Olarak Bakır ve Kurşun İyonlarının Kaynakları

Ağır metal iyonları esas olarak madencilikten, mineral işleme endüstrilerinden, metalürjik operasyonlardan ve kimyasal endüstrilerden gelir [4]. Metal kaplama sanayi, otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri,

boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrileri ağır metal içeren atık suları oluşturan diğer endüstriyel kuruluşlardır [5].

1.3.1. Bakır kaynakları

Temel olarak bakır doğal sularda çokça yer almaz. Endüstriyel atık sulardaki bakırın temel kaynakları maden yıkama suları ve gümüşle kaplama gibi metal işlemleridir. Bu endüstrilerden salınan ve çevreye yayılan atık su 1.0 mg/l'den fazla bakır konsantrasyonuna sahip olabilir. Bakır, bakır tuzlarını kullanan çeşitli kimyasal imâl işlemlerinde veya iyon-değişimi, buharlaştırma ve elektrodializ gibi geri kazanım işlemlerinde de bulunabilir. Bakır borularının asidik korozyonu (aşınması) Cu^{+2} iyonlarını içeren atık sulardan kaynaklanır [4].

Eğer, bir insan bakırı çok fazla absorblarsa “Wilson Hastalığı”na yakalanabilir, ki bu hastalık beyinde, deride, karaciğerde ve miyokarda çok fazla Cu depolanmasından kaynaklanır. Bu yüzden, Çevreyi Koruma Derneği içme sularında bakır için maksimum kirletici seviyesini 1.0 mg/l olarak açıklamıştır [4].

1.3.2. Kurşun kaynakları

Kurşun, günümüzde akü, petrol-boya sanayi, pil, seramik, porselen, kauçuk sanayi, benzin katkı maddesi, oyuncak yapımı, matbaacılık, cam ve insektisit sanayi ile boru ve kapların parlatılması alanlarında kullanılmaktadır [10-14].

Çevre kirliliğine neden olan kurşunun büyük bölümü motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklanmaktadır. Endüstriyel atıkların su yoluyla taşınması sonucu denizlerde ve buralardaki canlılarda kurşun kirliliğine rastlanmaktadır [11, 15-18].

Kurşunun vücutta toksik etki yaratabilmesi için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekir. Yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi bir çok faktöre bağlı olarak etkisi değişmektedir. Çocuklar için 40-80 μg Pb/ 100 ml toksik belirtilerin görülebileceği, 80 μg Pb/ 100 ml kurşun zehirlenmelerinin görüldüğü düzeylerdir. Saçlar, kemikler ve dişlerdeki kurşun miktarı muhtemel kurşun zehirlenmeleri hakkında bilgi vermektedir [19].

Kurşun (II) iyonlarının giderilmesinde çöktürme, koagülasyon ve iyon değişimi gibi yöntemler kullanılır [3].

1.4. Endüstriyel Atık Suların Arıtımı

Atık su arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaca yönelik olarak uygulanan başlıca üç çeşit arıtım yöntemi vardır.

a. Mekanik yöntemler: Bu yöntemler yumaklaştırma (flokülasyon), pıhtılaştırma (koagülasyon), durultma (sedimentasyon), yüzdürme (flotasyon) gibi fiziksel işlemlerdir.

b. Biyolojik yöntemler: Bu yöntemlerde kendi ağırlığı ile çökemeyen asılı yada kolloidal tanecikler ile çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından giderilmesi sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddeleri aerobik yada anaerobik koşullarda besin ve enerji kaynağı olarak kullanır.

c. Kimyasal yöntemler: Bu yöntemlerde mekanik olarak çöktürülemeyen maddelerin bazı kimyasallarla çökmeleri sağlanır. Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters osmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme, yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması için kullanılan yöntemlerdir [5].

1.4.1. Ağır Metal İçeren Atık Suların Arıtım Yöntemleri

1.4.1.1. Geleneksel Yöntemler

Ağır metal içeren atık suların arıtımı genelde işletmenin kapasitesine, atık su debisi ve karakteristiklerine, işleme, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, temeli kimyasal olarak metal iyonunun çökebilir bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır ve başlıca dört kısımda incelenebilir [5].

i. İndirgeme-çökeltme yöntemi: Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökebilir şekline indirgindikten sonra, nötralize edilir, reaktifin aşırısı metali çökeltir. Çöktürmede karıştırma, flokülasyon, koyulaştırma ve süzme işlemleri yapılır. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır.

ii. Yükseltgeme-çökeltme yöntemi: Bu yöntemde indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma işleminde, havalandırma-sedimentasyon-filtrasyon olmak üzere ardışık üç basamak vardır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için söz konusu işleme kimyasal yükseltgeme

basamağını da eklemek gerekir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıkların arıtımında kullanılır.

iii. Nötralizasyon-çökeltme yöntemi: Krom(VI), bakır(II), çinko(II), nikel(II), demir(II), kadmiyum(II) gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak nötrale edilir, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atık sudan uzaklaştırılır.

iv. İyon değişimi: Bu yöntem ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır.

Yukarıda anlatılan temel ilkelere göre ağır metal gideriminde kullanılan geleneksel yöntemler şöyle sıralanabilir;

- iyon değişimi,
- kimyasal çöktürme (hidroksitler veya sülfidler olarak çöktürme),
- ters osmoz,
- elektrodiyaliz,
- çözücü ekstraksiyonu
- Oksidasyon/Redüksiyon
- Sıvı/Katı ayrımı (çöktürme veya yüzdürme),
- Membran teknolojisi
- Adsorbsiyon [20, 21].

Metalle kontamine olan bir atığın arıtım işleminin seçiminde atıkta bulunan metaller ve bu metallerin kimyasal özelliği önemli rol oynar. Ağır metallerin çevreden giderimi için kullanılan geleneksel metotlar gerek tesis, gerek ekipman ve gerek malzeme açısından genelde pahalı olduklarından ve yan ürün olarak zararlı maddeler oluşturma ihtimalinden dolayı pratik ve ekonomik olmaktan uzaktırlar ayrıca potansiyel olarak risklidirler.

Bu yöntemler içerisinde *iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu* özellikle düşük metal içeriğine sahip atık sular için pahalı ve yetersiz olmaktadır [22].

Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi, çamur susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, prosesin ustalık istemesi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara da sahiptir [23].

Presipitasyon, oksidasyon/redüksiyon ve sıvı/katı ayrımı prosesleri geleneksel olarak yaygın kullanılan yöntemlerdir. Bu prosesler çamur karışımına, gereği kadar

kimyasal eklenmesinin kontrolüne, pH ve redoks kontrol elektrotlarının kullanımına dayanır [24].

Adsorbsiyon yöntemi ile metal giderimi ise, uygun ve etkili bir yöntem olmakla beraber adsorbent olarak kullanılan *aktif karbonun* pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son yıllarda aktif karbonun yerini alabilecek ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli materyallerin kullanımına yönelik çalışmalar yapılmaktadır [25].

1.4.1.2. Biyosorbsiyon

Biyolojik sistemler tarafından metal iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılması biyosorbsiyon (biyolojik uzaklaştırma) olarak tanımlanır. Mikroorganizmaların biyosorbent olarak ağır metal gideriminde kullanımı, yüksek performans ve düşük sorban maliyetleri nedeniyle cazip alternatif olarak görülmektedir [26-28]. Son yıllarda ağır metallerin gideriminde, biyosorbent olarak ölü ve canlı mikroorganizma kullanımı ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır [20,21, 29-31]. Mikroalg, deniz yosunu, sucul bryophytes ve diğer bazı su bitkilerinin metal kirliliğinin değerlendirilmesinde sadece biyo-indikatör olarak değil aynı zamanda metallerin ve organiklerin gideriminde de kullanılabilirliği gösterilmiştir [32]. Beyaz çürükçül fungusların da ağır metal gideriminde yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğu yapılan bazı çalışmalarda gösterilmiştir [21, 29, 30, 33, 34].

Biyosorbsiyon metodunda, mikroorganizmaları canlı veya ölü; tutulmuş veya serbest olarak kullanmak mümkündür [35]. Metal iyonlarının biyosorbsiyonu genel olarak; adsorbsiyon, iyon değiştirme, kompleks oluşumu, mikro çökeltme, indirgenme, metilasyon, çözünürlük, biyoakümülyasyon olaylarını ihtiva etmekte olup, hızlı ve tersine döndürülebilir bir olaydır [35-38].

Son yıllarda daha uygun ve ucuz adsorbentler geliştirilmesi için yapılan çalışmalar hız kazanmıştır ve ağır metal gideriminde tarımsal atıkların kullanılabilirliğini gösteren çalışmalar başlamıştır.

1.5. Biyosorbentler

Ağır metal giderimi ile ilgili son gelişmeler düşük maliyetli biyosorbentlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu biyosorbentler **canlı ve cansız**

biyosorbentler olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Algler gibi canlı biyosorbentlerin özellikleri ve işlem parametreleri geniş bir şekilde araştırılmıştır. Bununla birlikte, artan dezavantajları yüzünden, metal iyonlarının giderimi ve atık suların geri alınımı için canlı organizmaların kullanımı her durumda uygun değildir. Örneğin; endüstriyel atık sulardaki toksik metaller ve diğer bileşenler aktif mikrobiyal popülasyonun üremesini olumsuz etkilemektedir [4].

Üremek ve mikrobiyal yaşamı sürdürebilmek için karbon, azot ve fosfor gibi bazı esansiyel elementlerin varlığı gereklidir. Fakat bu şartlarla endüstriyel çevrelerde sıkça karşılaşılmaz. Sonuç olarak, ağır metalleri bağlamış olan biyosorbentlerin yeniden üretiminde ve değerli metal iyonlarının geri alınmasında kullanılan asit ve alkali çözeltiler mikroorganizmaları öldürebilir. Bu faktörlerden dolayı, biyosorbent olarak cansız biyokütle kullanımına yönelik araştırmalar artmıştır [4].

Cansız biyosorbentlerin kullanımının sağladığı avantajlar [37, 39];

a) Biyokütle büyümesi gerekmez: Cansız biyokütle maddenin toksik etkisinden etkilenmediği gibi üreme problemi olmadığından ek kaynaklara da ihtiyaç duymaz. Cansız biyosorbent kullanımında çamur problemi oluşmayacaktır.

b) Kısa muamele zamanı: Cansız biyoküteller metal iyonlarını hızlıca adsorbe ederler. İşlem birkaç dakikadan birkaç saate kadar süre gerektirebilir.

c) Geniş (esnek) operasyon koşulları: Biyosorbentlerin hücrelerinin cansız olmasından dolayı, uygulama şartları hücrelerin üremesi/büyümesinin sürekliliği için gerekli olan şartlar ile kısıtlanmaz. Diğer bir deyişle pH, sıcaklık ve metal konsantrasyonları gibi uygulama parametrelerinin geniş bir çeşitliliği mümkündür.

d) Metal iyonlarının geri kazanımı: Adsorbsiyonun geri dönüşümlü bir işlem olmasından dolayı biyosorbentler üzerine adsorbe olan metal iyonları desorbe edilebilir ve tekrar kazanılabilir.

e) Daha fazla muameleyi gerektirmez: Geri kazanılan metal iyonlarının değeri ve miktarı şayet önemsizse ve biyosorbent bolsa metal yüklü metali tutmuş biyosorbent doğrudan yakılabilir. Bu yüzden doymuş biyosorbentlerin rejenerasyonu gerekli değildir.

Bunun yanı sıra cansız biyosorbentlerin çeşitli dezavantajları da vardır. Bunlar;

a) Düşük adsorbsiyon kapasitesine sahiptir: Aktif karbonlar ve iyon-değişim reçineleri ile karşılaştırıldığında cansız biyosorbentler düşük adsorbsiyon kapasitesine sahip olabilir ki bu biyosorbentlerin erken doymasına ve sık aralarla rejenerasyonun yapılmasına neden olur.

b) Genetik modifikasyon potansiyeli yoktur: Modern genetik mühendisliği hücre modifikasyonunu mümkün kılar. Bununla birlikte cansız biyosorbentlerin hücrelerinin biyolojik işlemlerle geliştirilmesi mümkün değildir.

c) Metal iyonları için biyolojik yıkım ve bağlanma durumu değişmez: Bir biyosorbsiyon uygulamasından sonra metal iyonları ne yıkılır ne de bağlanma durumları değişir. Sadece ortamdan uzaklaştırılmış olur.

Kaynaklarına göre cansız biyosorbentler iki tipte gruplandırılır: Ölü alg, fungus, bakteri gibi **cansız mikroorganizmalar** ve mısır koçanı, yer fıstığı kabuğu, soya fasulyesi kabuğu, pamuk sapı gibi **tarımsal atıklardır**. Tarımsal atıklar büyük miktarlarda oluşmaları, düşük maliyete sahip olmaları ve çevrede atık problemi yaratmalarından dolayı bilim adamları ve mühendisler bunların kullanımı için uygun yollar bulmaya çalışmaktadırlar.

Bu atıklar (yan ürünler), cansız biyosorbentlerin yaygın avantajlarının yanında ticari reçineler üzerine bazı ek avantajlara sahiptir:

1. Bol kaynaklara sahiptir: Bütün tarımsal atıkların yılda 320 milyon metrik tona ulaştığı hesaplanır.
2. Üretime ihtiyaç yoktur: Atıklar tarımsal işlemlerin yan ürünüdür ve özel olarak kültüre edilmesine ve toplanmasına gerek yoktur. Aksine mikroorganizmalar üretilmeli ve kültürden ayrılmalıdır.
3. Düşük maliyete sahiptir: Bu tip biyosorbentler tarımsal uygulamaların atıklarıdır ve genelde düşük maliyete sahiptirler.

Bu avantajlarından dolayı, tarımsal atıklardan oluşturulan biyosorbentler, geniş uygulama alanlarında kullanılabilir ve ağır metal giderimi için yeni ve alternatif adsorbentler olarak tercih edilebilir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Bakır ve Kurşun ile Yapılan Biyosorbsiyon Çalışmaları

Sağ vd. (1995 a) tarafından yapılan bir çalışmada immobilize *Zooglea ramigera* ile Ca-aljinatın Cu (II) giderimi karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. İmmobilize *Z. ramigera* ile % 94.3 Cu (II) giderimine ulaşılrken, Ca-aljinatın Cu (II) giderim kapasitesi % 63.8 olarak belirlenmiştir [40].

Sağ vd. (1995 b) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, *Zooglea ramigera* ve *Rhizopus arrhizus*'un Pb (II) giderim kapasiteleri üzerine pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Her iki mikroorganizma için en iyi giderim pH 4.5-5.0 aralığında ve 25-45 °C sıcaklığında elde edilmiştir [41].

Sing ve Yu (1998) tarafından yapılan bir çalışmada sucul solüsyonlardaki Cu(II) katyonlarının canlı *Phanerochaete chrysosporium* misel peletlerine adsorbsiyonunda metal konsantrasyonunun, pH'nın, organik solventlerin ve yaygın bazı katyonların etkisi araştırılmıştır. *P. chrysosporium* tarafından en iyi Cu (II) gideriminin pH 6.0'da olduğu ve pH'nın metal adsorbsiyonunda ve desorbsiyonunda önemli bir rolü olduğu vurgulanmıştır [33].

Sağ vd.(1998) *Rhizopus arrhizus* ve *Chlorella vulgaris* ile ikili metal karışımlarından Cr (VI), Fe (III) ve Cu (II)' in eş zamanlı adsorbsiyonunu araştırmış ve tek bileşenli sistemler ile karşılaştırılmıştır. Cr (VI) ve Fe (III) biyosorbsiyonu için optimum pH 2.0 olarak saptanmış, buna karşın Cu (II)' in daha yüksek biyosorbif giderimi pH 4.0'de elde edilmiştir. Her iki mikroorganizma üzerinde Cr (VI)-Fe (III) ve Cr (VI)-Cu (II)'in karşılıklı etkileşimlerinin antagonistik olduğu tespit edilmiştir [42].

Yetiş vd. (2000) tarafından yapılan çalışmada lignolitik bir beyaz-çürükçül fungus olan *Phanerochaete chrysosporium*'un canlı ve ölü hücreleri ile Pb (II)'un giderimi çalışılmıştır. Kinetik çalışmalar ilk bir saat içerisinde çok hızlı bir yüzey adsorbsiyonunun olduğu ve ikinci saatte metalin yavaş intrasellüler difüzyonunun meydana geldiği iki basamaklı bir işlemi göstermektedir. Farklı üreme fazlarından alınan biyokütlerin Pb (II) için farklı adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmış ve genç hücrelerin Pb (II) için en yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur [22].

Say vd (2001) *Phanerochaete chrysosporium* kuru fungal biyomasına 5-500 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda ağır metallerin (Cd (II), Pb(II) ve Cu (II))

biyosorbsiyonunu araştırmış ve fungal biyomasa ağır metal biyosorbsiyonunun deneysel koşullara özellikle de ortamın pH'sına ve ağır metal iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu gösterilmiştir [21].

Bayramoğlu vd. (2003) bir beyaz rrkl fungus olan tutuklanmış *Trametes versicolor*'u ağır metal iyonlarının biyosorbsiyonunda kullanmıştır. *T. versicolor* miselleri karboksimetilsellloz (CMC) boncuklarına tutuklanarak, fungus sporları 30°C'de 3 gün inkübasyona bırakılmış ve inkübasyondan sonra Cu (II), Pb (II) ve Zn (II) iyonlarının biyosorbsiyonu için kullanılmıştır. Tutuklanmış *T. versicolor*'un Cu (II), Pb (II) ve Zn (II) iyonlarının gideriminde başarılı olduğu bulunmuş ve biyosorbsiyonunun ortam pH'sı ve ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu gibi deney koşullara bağlı olduğu gösterilmiştir [43].

Yan ve Viraraghavan (2003) NaOH ile işlem görmüş canlı ve l *Mucor rouxii* biyomasının kurşun, kadmiyum, nikel ve çinkonun biyosorbsiyonunda kullanılabilirliğini farklı pH aralıklarında araştırmışlardır. Çalışmada düşük pH'nın l biyomasın biyosorbsiyon kapasitesini düşürdüğü bulunmuştur. pH 3.0'ten düşük pH'nın metal iyonlarının biyosorbsiyonu inhibe ettiği ve pH 4.0 ve üzerinde biyosorbsiyonda kesin olarak bir artış olduğu tespit edilmiştir. Canlı biyomasın ise pH 5.0'te en iyi biyosorbsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Metal iyonlarının l biyomas tarafından alım sırası Pb (II), Zn (II), Cd (II) ve Ni (II)'dir. Sonuç olarak NaOH ile işlem görmüş *Mucor rouxii* biyomaslarının çalışılan ağır metalleri gidermede yüksek adsorbsiyon kapasitesi gösterdiği ve pH'nın biyosorbsiyonda önemli bir parametre olduğu bulunmuştur [44].

Iqbal ve Edyvean (2003) Pb (II), Cu (II) ve Zn (II) gibi ağır metallerin sucul solüsyonlardan gideriminde yeni bir biyosorbent sistemi olarak banyo süngeri içinde tutuklanmış fungus biyomasının performansını test etmiştir. Banyo süngeri içinde tutuklanmış fungus biyomasının (BSİİFB) seçimli olarak bu ağır metalleri etkili bir şekilde giderdiği rapor edilmiştir. Ağır metal iyonlarının giderim sırası Pb (II)> Cu (II)> Zn (II) olarak bulunmuştur. BSİİFB'nın rejenerasyon çalışması 50 mM HCl ile yapılmış ve desorbsiyon veriminin %98'e kadar yükseldiği grlmştir. Adsorbentin beş adsorbsiyon-desorbsiyon döngüsü için önemli bir kayıp olmadan verimli olduğu bulunmuştur [45].

Sheng vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada ise *Sargassum sp.*, *Padina sp.*, *Ulva sp.* ve *Gracillaria sp.*' nin kurşun, bakır, kadmiyum, çinko ve nikel için biyosorbsiyon performansları araştırılmıştır. pH'nın biyosorbsiyon kapasitesini önemli

derecede etkilediği ve verimli bir ağır metal giderimi için yüksek pH'nın avantaj olduğu bulunmuştur. Deneylede 60 dakika içerisinde % 90 ve üstünde giderim olduğu saptanmıştır. Her bir algin çalışılan ağır metaller için farklı adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur [46].

2.2. Tarımsal Atıklar ile Yapılan Biyosorbsiyon Çalışmaları

Tarımsal atıkları kullanarak yapılan biyosorbsiyon çalışmalarına yetmişli yıllardan itibaren başlanmıştır. Fridedman ve Waiss (1972) tarafından yapılan bir çalışmada civanın yün albumini, tavuk tüyleri, soya unu, ipek, jelatin, buğday gluteni ve buğday unu ile geri alınabildiği rapor edilmiştir [47].

Odozi vd. (1985) polimerize olmuş mısır koçanı tozunun (sülfirik asit ve fenolle muamele edilmiş) ve onun türevlerinin (talaş, soğan kabuğu) ağır metal iyonlarının bağlanması için bir iyon-değişim reçinesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarını içeren solüsyonlarla statik ve dinamik testler yapılmıştır. Odozi ve arkadaşlarının sonuçlarına göre bu metal iyonlarının konsantrasyonları büyük oranlarda indirgenmiştir [48].

Odozi ve Emelike (1985) kırmızı soğan kabuğunun reçinesi ile Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının çeşitli solüsyonlarından % 61.9'dan % 84.2'ye kadar giderebildiğini göstermiştir. Çalışılan iyonlar için adsorbent adsorbsiyon kapasitesinin sıralaması şöyledir: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Hg^{2+} > Mg^{2+} > Mn^{2+}$ [49].

Azab ve Peterson (1989) insan saçı, kemik, kayısı çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, fıstık kabuğu, portakal kabuğu, doğal gübre, *Mucor ramannianus*, *Aspergillus terreus*, IRA-400 (ionex), ve aktif kömür gibi biyolojik adsorbentleri kullanarak Cd iyonlarının sulardan giderim verimini değerlendirmişler ve test edilen materyallerin pek çoğunun aktif kömürden ve iyon-değişim reçinelerinden daha yüksek adsorbsiyon kapasitesi gösterdiği bulunmuştur [50].

Singh vd. (1993) sülfirik asit ve formaldehitte muamele edilen kullanılmış çay yapraklarının tozuyla ağır metal iyonlarının adsorbsiyonunu çalışılmış ve kullanılmış çay yapraklarının adsorbsiyon kapasitesi sırayla $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ olarak tespit edilmiştir [51].

Marshall vd. (1993) metal iyonlarının gideriminde pirinç fabrikası atığının (kabuğu ve elemenden sonra kalan unu) adsorbsiyon yeteneğini araştırmış ve kabukların 100 mg/l metal iyon konsantrasyonunda Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} yi düşük seviyelerde adsorbladığı bulunmuştur. Bununla birlikte pirinç kabuklarının Cr^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} için yüksek adsorbsiyon kapasitesinin olduğu, fakat Co^{2+} ve Ni^{2+} için daha düşük adsorbsiyon kapasitesinin olduğu gösterilmiştir [52].

Periasamy ve Namasivayam (1994) fıstık kabuğu karbonunun Cd^{2+} nin gideriminde ve geri alınımında etkili bir adsorbent olduğu göstermiştir. Fıstık kabuğu karbonunun adsorbsiyon kapasitesinin ticari aktif karbondan daha iyi olduğu bulunmuştur [53].

Marshall ve Champagne (1995) tarafından soya fasulyesi kabuğu, pamuk çekirdeği kabuğu, pirinç sapı ve şeker kamışının bazı metal iyonlarını sulu ortamlardan adsorbe etme kapasitesi değerlendirilmiştir. Zn^{2+} için bu atıkların adsorbsiyon kapasiteleri sırayla şöyledir: soya fasulyesi kabuğu> pamuk çekirdeği kabuğu> pirinç sapı> şeker kamışı. Çalışmada soya fasulyesi ve pamuk çekirdeği kabuklarının Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} veya Zn^{2+} (100 mg/l)' nin hemen hemen tamamını adsorbe (%95.6 - %99.7) ettiği gösterilmiştir [54].

Bosinco vd. (1996) sulu solüsyonlardan heksavalent kromun (Cr^{6+})'un gideriminde mısır koçanının etkili bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. İşlem pH'nın değişiminden çok fazla etkilenmektedir ve pH 1.0'de en iyi sonuçlar alınmıştır [55].

Al-Asheh ve Duvnjak (1996) tarafından yapılan çalışmada ise bakırın adsorbsiyonu için Canola unu kullanılmıştır. Canola unu ile metal iyonlarının alınımında, Canola ununun miktarının artışı ve partikül büyüklüğünün küçülmesi ile metal iyonlarının gideriminde artış gözlenmiştir [56].

Lehrfeld (1996) yulaf kabukları, mısır koçanı ve şeker pancarından üretilen bir seri katyon-değişim reçineleri hazırlamıştır. Bunların metal gideriminde etkinlik sıralaması şeker pancarı> mısır koçanı> yulaf kabuğu olarak saptanmıştır [57].

Sun ve Shi (1998) atık sulardan Cr, Cu, Cd, Zn gibi metal iyonlarının giderimi için ayçiçeği sapınının adsorbent olarak kullanımını araştırmışlardır. Deneylerden elde edilen bu dört ağır metalin maksimum adsorbsiyon kapasiteleri, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu 100 mg/l ve ayçiçeği sapı konsantrasyonu 4 g/l deney koşullarında, sırasıyla Cu^{2+} için 29.30 mg/g, Zn^{2+} için 30.73 mg/g, Cd^{2+} için 42.18 mg/g ve Cr^{3+} için 25.07 mg/g'dır. Ayçiçeği sapının partikül büyüklükleri metal iyonlarının

adsorbsiyonunu etkilemiş ve 60 dak içerisinde başlangıç konsantrasyonu 100 mg/l olan solüsyondan bu iyonların % 60-80'ninin giderildiği gösterilmiştir [58].

Gardea-Torresdey vd. (2000) tarafından yapılan bir diğer çalışmada bir tür yulaf olan *Avena monida* ile Cr (VI) iyonlarının giderimi araştırılmıştır. Deneyler farklı sıcaklıklar ve farklı zaman aralıkları göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Sonuç olarak zaman ve sıcaklık azaldıkça yulaf biyomasına Cr (VI) iyonlarının bağlanması da düşmüştür. Cr (VI) iyonlarının bağlanması önce Cr (III)'e indirgenmesi ile gerçekleşmiştir [59].

Senthilkumaar vd. (2000) yaptıkları çalışmada meyve suyu endüstrisinin atığını (meyve posası, meyvenin kabuğu, meyvenin çekirdeği), toksik ağır metallerin (Hg (II), Pb (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II), ve Ni (II)) gideriminde alternatif bir biyosorbent olarak kullanmıştır. Meyve suyu atığı (MSA), fosfor(V)oksiklorid ile ön işlemden geçirilmiş ve fosfatlanmış meyve suyu atığı (P-MSA) halinde adsorbent materyali olarak kullanılmıştır. Fosfatlanmış (P-MSA) ve fosfatlanmamış meyve suyu atığının (MSA) ağır metalleri giderim verimlerine bakıldığında düşük pH değerlerinde fosfatlanmış meyve suyu atığının (P-MSA) fosfatlanmamış meyve suyu atığından (MSA) daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Bu da fosfat gruplarının yüzeyde var olan karboksilik ve fenolik grupların adsorbsiyon kapasitelerini arttırdığını gösterir. Fosfatlanmış meyve suyu atığı (P-MSA) ile metallerin giderim sırası: Cu (II) > Pb (II) > Ni (II) ≥ Zn (II) > Hg (II) = Cd (II)'dir [60].

Pagnanelli vd. (2002) yaptıkları çalışmada zeytinyağı fabrikası katı atığını tarımsal atık olmasından, selülozik matrikse sahip olmasından ve potansiyel metal bağlayan aktif kısımların çokluğundan dolayı ağır metal adsorbent materyali olarak kullanmışlardır. Zeytinyağı fabrikası katı atığı biyosorbsiyonda kullanılmadan önce bir ön hazırlık (n-hexanla ve suyla yıkama) aşamasından geçirilmiştir. Çalışmada Hg (II), Pb (II), Cu (II), Zn (II) ve Cd (II) kullanılmış ve zeytinyağı fabrikası katı atığının ön arıtıma ve işlem koşullarına uygun olarak farklı ağır metallerin giderilmesinde kullanılabileceği rapor edilmiştir. Ancak bu amaçla kullanım için daha fazla deneysel çalışma yapılması gerektiği de vurgulanmıştır [61].

Bilgin ve Balkaya (2003) tarafından yapılan çalışmada, atık sudan kurşun adsorbsiyonunda koyun yününün kullanılabilirliği araştırılmış ve yün miktarının ve temas süresinin kurşun adsorbsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmaların sonucunda, 200 mg/l kurşun içeren atık sudan yarım saat içerisinde % 48 kurşun adsorbsiyonu gerçekleştiği belirlenmiştir [25].

Ho (2003) tarafından yapılan çalışmada denge izotermeleri tanımlanarak eğrelti otu ile bakır iyonlarının giderimi çalışılmıştır. Yapılan deneylerde başlangıç bakır iyonu konsantrasyonunun ve eğrelti otu dozunun biyosorbisyona etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda biyosorbentin bakır iyonlarını bağlama kapasitesinin başlangıç metal konsantrasyonuna, sıcaklığa ve eğrelti otunun (biyosorbentin) dozuna bağlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca yapılan kinetik çalışmalar, verimli bir biyosorbisyon için muamele öncesinde kimyasal bir sorbsiyonun olması gerektiğini göstermiştir [62].

Tarley ve Arruda (2004) Cd (II), Pb (II), Al (II), Cu (II) ve Zn (II) gibi ağır metallerin sulu ortamlardan giderimi için pirinç kabuklarını kullanmış ve ağır metallerin gideriminde mükemmel bir alternatif olduğunu rapor etmişlerdir [63].

Farajzadeh ve Monji (2004) doğal metal adsorbenti olarak buğday kepeğinin adsorbisyon kapasitesini test etmişler ve çalışılan tüm katyonlar (Cr (III), Cd (II), Pb (II), Cu (II), Fe (III), Ni (II) ve Hg (II)) için adsorbisyon dengesine 10 dk içinde ulaşıldığı ve sonuçta buğday kepeğinin metal katyonlarının adsorbisyonu için yüksek bir kapasiteye sahip olduğunu göstermişlerdir. Ni (II) hariç diğer ağır metallerin giderim oranı %82'den daha yüksek bulunmuştur [64].

Garg vd. (2004) tarafından formaldehit ile işlem görmüş odun talaşı (Hindistan gül ağacı) ve sülfürik asitle işlem görmüş odun talaşı karbonuna Cr (VI)'un adsorbisyonu çalışılmıştır. Çalışma farklı Cr (VI) konsantrasyonlarında, adsorbent dozlarında, pH ve çalkalama zamanlarında yürütülmüş ve benzer deneyler ticari olarak hindistan cevizinden yapılan aktif karbonla da karşılaştırma yapabilmek için tekrarlanmıştır. Cr (VI) ile ilgili olarak sülfürik asitle işlem görmüş odun talaşının adsorbisyon veriminin formaldehit ile işlem görmüş odun talaşının veriminden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak sülfürik asitle işlem görmüş odun talaşının ve formaldehit ile işlem görmüş odun talaşının, yüksek Cr (VI) konsantrasyonlarında, hindistan cevizinden yapılan aktif karbondan daha az adsorbisyon verimine sahip olduğu rapor edilmiştir. Sülfürik asitle işlem görmüş odun talaşının ve formaldehit ile işlem görmüş odun talaşının yüksek adsorbisyon verimi için Cr (VI) konsantrasyonunun düşük olması gerektiği vurgulanmıştır [65].

Ho vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada eğrelti otu adsorbent olarak kullanılarak kurşun iyonlarının sorbsiyonunu çalışılmıştır. Adsorbisyon oranını, dengedeki adsorbisyon kapasitesini, başlangıç kurşun(II) konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkilerini araştırmışlardır. Başlangıç kurşun konsantrasyonunun sorbsiyon oranını etkilediğini ve sorbsiyonun sıcaklığa bağlı olarak arttığını bulmuşlardır. Sonuç

olarak eğrelti otunun sucul solüsyonlardan kurşun(II) giderimi için uygun bir adsorbent olduğunu bulmuşlardır [66].

Başcı vd. (2004) buğday kabuğu ile bakır(II) iyonlarının biyosorbsiyonunu araştırmışlar ve bakır (II) iyonlarının buğday kabuğu ile adsorbsiyonunda farklı pH (2-7) aralıkları, farklı çalkalama hızları (50-250rpm) ve farklı başlangıç metal konsantrasyonlarını (10-250 mg/l) test etmişlerdir. Bakır (II) iyonlarının buğday kabuğuna optimum biyosorbsiyonunun 240 rpm'de ve pH 5-6 arasında olduğunu bulmuşlardır. Buğday kabuğunun bakır (II) iyonlarının giderimi için uygun bir biyosorbent olduğunu rapor etmişlerdir [67].

Saeed vd. (2005) sulu ortamlardan ağır metallerin giderimi için papaya (tropikal bir bitki) odununu kullanmışlar ve bakır (II), kadmiyum (II) ve çinko (II) iyonlarının papaya odunu ile giderim veriminin sırasıyla %97.8, %94.9 ve %66.8 olduğunu bulmuşlardır. Papaya odununun çalışılan ağır metal iyonlarına karşı ilgisinin bakır (II)> kadmiyum (II)> çinko (II) şeklinde olduğunu rapor etmişlerdir. Sonuç olarak, hızlı ve yüksek adsorbsiyon-desorbsiyon özelliğinin olması, tekrar tekrar kullanılması, ucuz olması, kolay ve bolca bulunmasından dolayı papaya odununun ağır metal gideriminde alternatif bir biyosorbent olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir [68].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Adsorbentlerin Hazırlanması

Çalışmada ülkemizde ve yöremizde önemli tarımsal atıklar olan pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğu adsorbent olarak kullanılmıştır. Pamuk sapı Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden, kayısı çekirdeği kabuğu ise Malatya yöresinden elde edilmiştir. Atıklar laboratuara getirildikten sonra öğütücüde öğütülmüş ve farklı partikül büyüklüklerine getirebilmek amacıyla farklı meshlerde elekler kullanılarak elenmiştir. Kullanılacak adsorbent dört farklı partikül büyüklüğünde hazırlanmıştır. Bunlar 25-60-100-270 British Standard Sieve (BSS) meshdir.

3.2. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$ -Merck) ve bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -Merck) stok çözeltileri 500 mg/l olarak distile suda hazırlanmıştır. Metal çözeltilerinin pH'sı 0.1 N NaOH ve 0.1 N HCl ile pH metre kullanılarak ayarlanmıştır.

3.3. Biyosorbsiyon Çalışmaları

Farklı miktarlarda tarımsal atık 50 ml metal solüsyonu içeren 250 ml'lik erlenlere eklenmiştir. Metal giderimi üzerine etkili olduğu düşünülen parametrelerden adsorbent miktarının, başlangıç metal konsantrasyonunun, pH değerinin, adsorbentin partikül büyüklüğünün, çalkalama hızının ve zamanın etkileri çalışılmıştır. pH'nın tarımsal atıklarla Pb ve Cu'nun biyosorbsiyonu üzerine etkisi 50 mg/l metal konsantrasyonda, 30°C'de ve pH 2.0-6.0 aralığında araştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonunun biyosorbsiyon üzerine etkisi 50-250 mg/l aralığında çalışılmıştır. Çalkalama hızının biyosorbsiyon kapasitesine etkisi için 0-250 rpm uygulanmış ve yine biyosorbsiyon üzerine zamanın etkisini belirlemek amacıyla 30-60-90-180 dakika aralıklarında çalışma yürütülmüştür.

Tüm deneyler iki tekrarlı olarak yapılmış ve adsorbent içermeyen kontrol solüsyonları deneylerle paralel yürütülmüştür. Metal miktarının saptanmasında Alev Atomik Adsorbsiyon Spektrofotometre (AAAS) 'si kullanılmış ve köre karşı ölçülerek okunmuştur.

3.4. Toksikite Deneyleri

Çözeltilerin ağır metal biyosorbsiyonundan önce ve biyosorbsiyonundan sonraki toksisiteleri bir toprak bakterisi olan *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 10145 suşu kullanılarak test edilmiştir. Bunun için, *P. aeruginosa*, nutrient agar katı besi yerinden öze ile alınarak nutrient broth ortamına ekilmiş ve 37°C'de 18 saat boyunca inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası 100 µl bakteriyel süspansiyon, 1 ml nutrient broth ve 4 ml muamele edilmiş ve edilmemiş metal çözeltisini içeren tüplere ekilmiştir. Bu tüpler 24 saat 37°C'de inkübe edildikten sonra, tüplerden nutrient agar plaklarına seri sulandırım tekniği ile ekim yapılmış ve plaklar 24 saat 37°C'de inkübe edilmiştir. Canlı hücre sayıları colony forming units (cfu/ml) olarak belirlenmiştir [69].

3.5. Desorbsiyon Çalışmaları

Ağır metal adsorbe etmiş tarımsal atıklardan, metalleri uzaklaştırmak ve aynı tarımsal atığı tekrar kullanabilmek için desorbsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, Cum ve Pb metallerini adsorbe etmiş pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğu, adsorbsiyon işlemi sonrası metal çözeltisinden ayrılmış (filtre kağıdından süzülerek) ve 30°C de bekletilerek kurutulmuştur. Daha sonra 3.3'de bahsedilen deneysel koşullarda 0.1 N HCl ile her iki tarımsal atık muamele edilmiştir. İşlem sonrası çözeltideki metal miktarı Alev Atomik Adsorbsiyon Spektrofotometre ile belirlenmiştir. Tarımsal atıklar ise filtre kağıdından süzülerek ortamdan alınmış ve 30°C 'de kurutularak tekrar biyosorbsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Desorbsiyon oranı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [43];

$$\text{Desorbsiyon oranı} = \frac{\text{Desorbe olmuş metal iyonu miktarı} \times 100}{\text{Adsorbe olmuş metal iyonu miktarı}}$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Adsorbent Miktarı ve Adsorbent Partikül Büyüklüğünün Biyosorbsiyon Üzerine Etkisi

Cu (II) biyosorbsiyonu üzerine adsorbent miktarı ve adsorbent partikül büyüklüğünün etkisi çalışılmıştır. Bu amaçla 50 mg/l Cu (II) içeren çözeltiliye 0.1- 0.2- 0.5- 1.0 g/50 ml miktarlarda ve farklı partikül büyüklüğünde (25-60-100-270 mesh) olacak şekilde pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğu eklenmiştir. Deneyler 30°C, doğal pH ve 150 rpm' de yürütülmüştür. Biyosorbsiyon 30 dakika süresince yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda elde edilen değerler Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

Şekiller incelendiği zaman, adsorbent miktarının artması ile biyosorbsiyonun belirgin bir biçimde arttığı görülmektedir. Pamuk sapı için adsorbent miktarının 0.1 g'dan 1.0 g'a çıkarılması Cu (II) giderim oranını %32'den %86'ya çıkarırken, kayısı çekirdeği kabuğu için adsorbent miktarının 0.1 g'dan 1.0 g'a çıkarılması Cu (II) giderim oranını %13'ten %69'a yükseltmiştir. Sonuçlarımız adsorbent miktarının artışı ile adsorbent yüzey alanının arttığını, daha fazla adsorbsiyon alanının oluştuğunu ve buna bağlı olarak biyosorbsiyon oranının yükseldiğini göstermektedir. Benzer sonuçlar, Garg vd. (2004) 'nin yürüttükleri odun talaşı ile Cr (VI) adsorbsiyonu çalışmasında da gösterilmiştir [65].

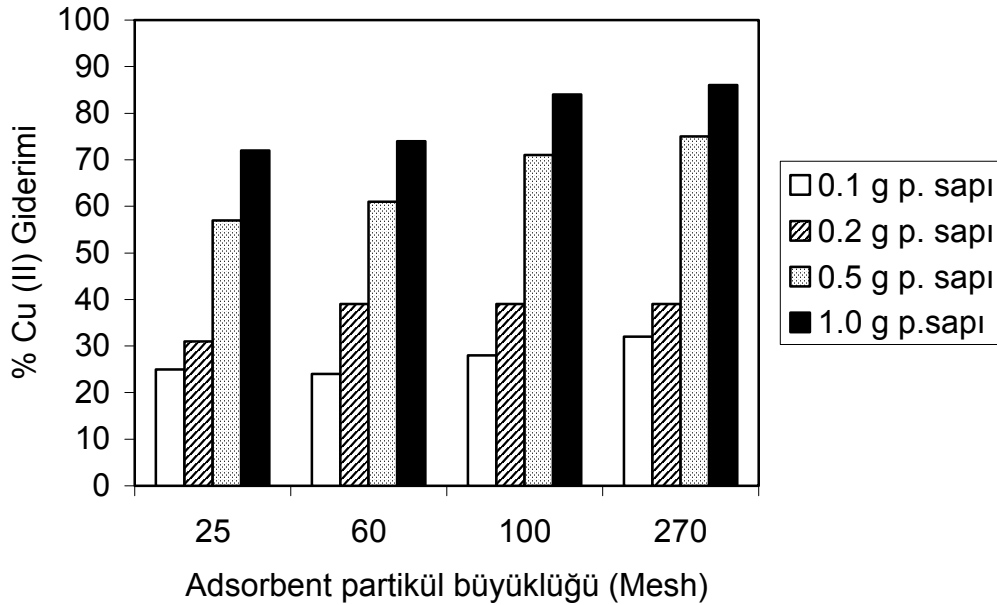
Çalışmamızda ayrıca 1.5 g pamuk sapı ile bir deney planlanmış ve giderim verimine bakılmıştır. Adsorbent miktarının çok fazla artması adsorbsiyonda belirgin bir artışa yol açmamıştır. Bunun nedeninin çözelti içinde çok fazla adsorbent olmasından dolayı adsorbent partiküllerinin birbirine yapışması ve adsorbsiyon yüzey alanının azalmasına yol açması olduğu düşünülmektedir.

Adsorbsiyon işlemlerinde önemli olan diğer bir parametre de adsorbent partikül büyüklüğüdür. Şekil 4.1 ve 4.2 incelendiği zaman metal gideriminin adsorbent partikül büyüklüğü ile çok fazla ilişkili olduğu görülmektedir. Sonuçlarımıza göre, adsorbent partikül büyüklüğünün küçülmesi ile adsorbsiyon oranının belirgin bir biçimde arttığı gözlenmektedir. Pamuk sapı için en etkili partikül büyüklüğünün 100 ve 270 mesh olduğu (sırasıyla %84 ve %86 giderim), kayısı çekirdeği kabuğu için ise 270 mesh (% 69 giderim) olduğu bulunmuştur.

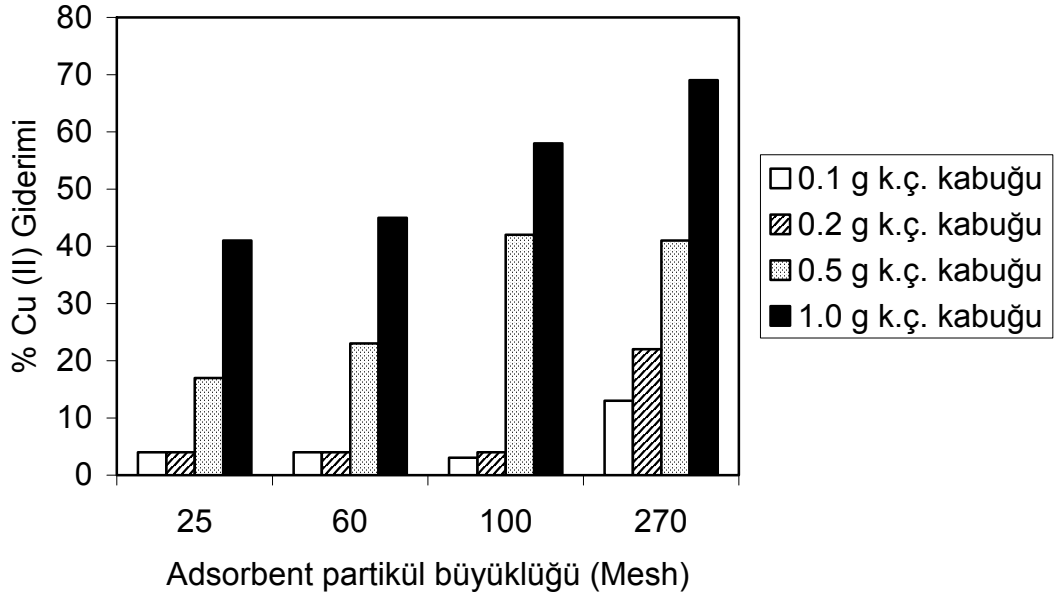
Adsorbent partikül büyüklüğünün azalması ile daha fazla adsorbsiyon yüzey alanı oluşmaktadır ve bunun sonucu olarak biyosorbsiyon artmaktadır. Ancak, 100

meshin üstündeki partikül büyüklüklerinde partiküller çok küçüldüğü için, bu durum çözelti içinde bir topaklaşmaya yol açmaktadır ve giderim olumsuz etkilenmektedir. Tarley ve Arruda (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, pirinç kabukları ile çeşitli ağır metallerin giderimi incelenmiştir. Bu çalışmada da partikül büyüklüğünün küçülmesi ile metal gideriminin arttığı rapor edilmiştir [63]. Benzer sonuçlar, kitin ile kadmiyum adsorbsiyonu yapılan bir diğer çalışmada da rapor edilmiştir [70].

Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında, pamuk sapı için 1.0 g ve 100 mesh partikül büyüklüğü, kayısı çekirdeği kabuğu için ise 1.0 gr ve 270 mesh partikül büyüklüğü kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Pamuk sapı miktarı ve partikül büyüklüğünün Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine etkisi



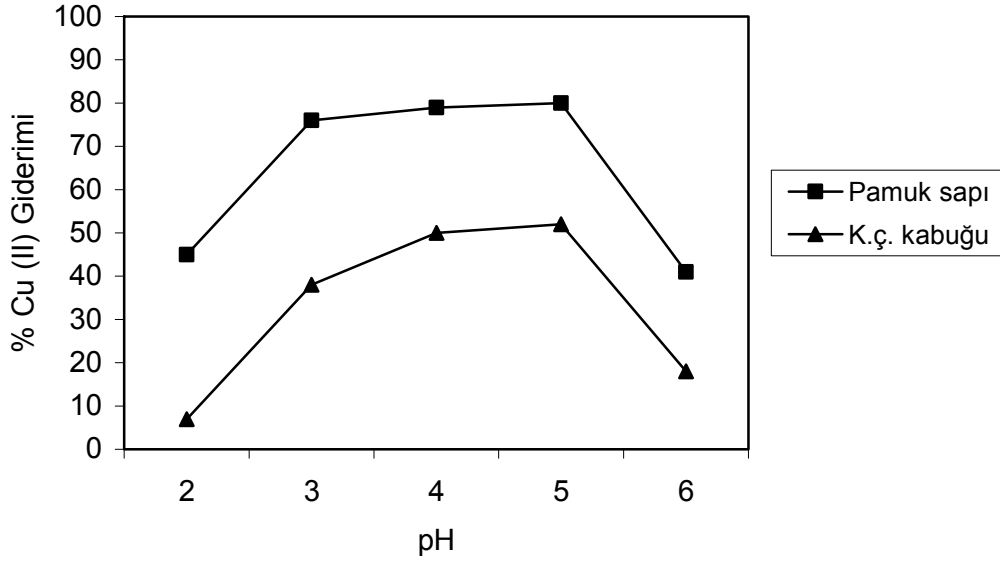
Şekil 4.2. Kayısı çekirdeği kabuğu miktarı ve partikül büyüklüğünün Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine etkisi

4.2. Biyosorbsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

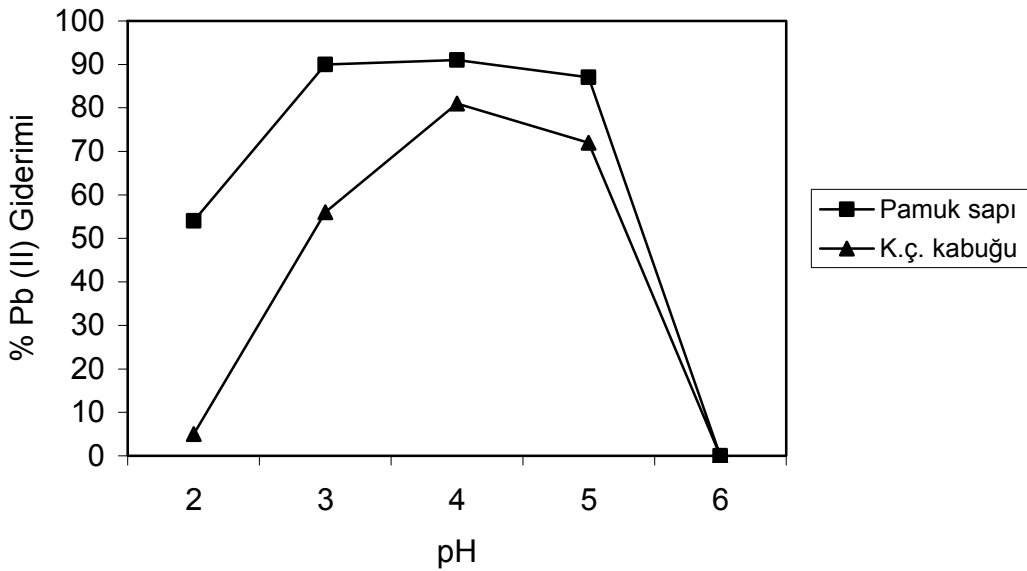
Ağır metal biyosorbsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden birisi çözeltinin pH'sıdır. Cu (II) ve Pb (II) giderimi üzerine pH'nın etkisini belirlemek amacıyla pH 2.0-6.0 aralığında çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, çalışma 50 mg/l metal konsantrasyonu, 1.0 g/50 ml adsorbent dozu ve 100 mesh (pamuk sapı için) ve 270 mesh (kayısı çekirdeği için) adsorbent partikül büyüklüğü olacak şekilde planlanmıştır. Deneyler 30°C sıcaklıkta, 150 rpm çalkalamalı koşullarda ve 30 dakika süresince yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.

Her iki şekil incelendiği zaman, Cu (II) ve Pb (II) gideriminin pH değişiminden çok fazla etkilendiği görülmektedir. Cu (II) için giderimin en iyi pH 5.0 değerinde olduğu, Pb (II) için ise en iyi gideriminin pH 4.0'de olduğu bulunmuştur. Her iki metal gideriminin de pH 2.0'de düşük olduğu görülmektedir. Aynı zamanda pH 5.0'in üstünde de giderimin düştüğü izlenmiştir. pH 4.0'ün altındaki pH değerlerinde gözlenen düşük biyosorbsiyon oranının nedeni, ortamda yüksek oranda bulunan hidrojen iyonlarının metaller ile rekabete girmesinden kaynaklanmaktadır [71]. Diğer yandan, düşük pH değerlerinde yüksek proton konsantrasyonundan dolayı metal bağlanma

bölgelerinde bir protonasyon meydana gelir ve sonuçta negatif yüklü bağlanma bölgeleri azaldığı için metal giderimi azalır yada inhibe olur [28].



Şekil 4.3. Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine pH'nın etkisi



Şekil 4.4. Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Pb (II) biyosorbsiyon verimi üzerine pH'nın etkisi

pH'nın 3.0'ten 5.0'e çıkarılması ile metal gideriminde gözlenen artış, giderimin negatif yüklü bağlanma bölgeleri ile ilişkili olduğunu göstermektedir. pH'nın artması ile H⁺ iyonu oranı azalmakta ve metal iyonları ile bağlanma bölgeleri arasında daha fazla ligand oluşmaktadır. Bu da biyosorbsiyonu arttırmaktadır [46]. Fakat pH değeri 5.0'in üstüne çıktığı zaman, metaller ile hidroksil iyonları arasında oluşan reaksiyon ile metaller metal-hidroksil şeklinde çökmekte ve biyosorbsiyon oranı düşmektedir [33].

Tarley ve Arruda (2004) tarafından pirinç kabukları ile Cd (II), Pb (II), Al (III), Cu (II) ve Zn (II) iyonlarının giderimi ile ilgili olarak yapılan çalışmada, ilk olarak, işlemin verimli olması amacıyla ve adsorbsiyonda önemli bir rol oynadığı için, pH'nın etkisi araştırılmıştır. pH 2.0- 6.0 aralığında kurulan çalışmada, pH 2.0'de Pb (II) ve Cd (II) iyonlarının adsorbsiyonunda düşüş gözlenmiştir. Bununla birlikte pH 4.0'den itibaren artış olmuş ve pH 5.0-6.0 olduğunda adsorbsiyonda önemsiz bir artış oluşmuştur. Bundan dolayı en iyi adsorbsiyonun pH 4.0'te olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmanın sonucu, bizim çalışmamızın sonuçları ile uyumludur. Araştırmacılar, solüsyon pH'sının adsorbsiyona etkisini, yüzeyin yük yoğunluğuna dayandığı şeklinde yorumlamışlardır [63].

Yüzeydeki hidroksil, karboksil, amino ve diğer gruplar gibi fonksiyonel gruplar pH'dan etkilenerek adsorbsiyonu da etkilemektedir. Çözelti pH'sındaki artışla yüzeydeki yük yoğunluğundaki azalma, pozitif yüklü metal iyonları ile pirinç kabuklarının yüzeyleri arasındaki daha fazla adsorbsiyonu sağlayan elektrostatik etkileşimi azalttığını söylemişlerdir [63].

Farajzadeh vd. (2004) tarafından buğday kepeği ile ağır metal iyonlarının (Cr (III), Cd (II), Pb (II), Cu (II), Fe (III), Ni (II) ve Hg (II)) adsorbsiyonu çalışılmıştır. pH 1.0-9.0 aralığında yapılan çalışmada, farklı pH'lardaki adsorbans değerleri karşılaştırıldığında pH 6.0-9.0 aralığında metal iyonlarının çoğunda katyonlarının hidrolize olduğu gözlenmiştir. Hg (II)'nin adsorbsiyonunun pH'dan çok fazla etkilenmediği görülmüştür [64].

Garg vd. (2004) odun talaşı ile Cr (VI) giderimi üzerine pH'nın etkisini gözlemek amacıyla pH 2-10 aralığında çalışılmış ve pH 3.0 değerinin üzerinde adsorbsiyonun derece derece azaldığı gösterilmiştir [65].

Gardea-Torresdey vd. (2000) tarafından bir tarımsal atık olan *Avena monida* (yulaf) ile Cr (VI) bağlanması ve Cr (III)'e indirgenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Çalışmaların sonucunda Cr (VI)'nın ve Cr (III)'ün yulafa bağlanmasına pH'nın

etkisinin büyük olduğu gösterilmiştir. Bağlanmanın hücre duvarlarında bulunan karboksilik ligandlar gibi fonksiyonel gruplar aracılığı ile olduğu rapor edilmiştir [59].

Bayramoğlu vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada ise bir beyaz çürükçül fungus olan *Trametes versicolor* tutuklanmış olarak Cu (II), Pb (II) ve Zn (II) iyonlarının giderimi için kullanılmıştır. pH'nın biyosorbisyona etkisini araştırmak için 25°C'de pH 3.0-7.0 aralığında çalışılmış ve maksimum Cu (II), Pb (II) ve Zn (II) biyosorbisyonunun pH 4.0-6.0 aralığında meydana geldiği gösterilmiştir. Ortam pH'sının metal iyonlarının çözünmesini ve fonksiyonel grupların (karboksilat, fosfat ve amino grupları) iyonizasyonunu etkilediği gözlenmiştir. pH 6.0'nın üzerinde çözünmede azalma ve çökelme meydana gelmiştir [43].

Yan ve Viraraghavan (2003) tarafından *Mucor rouxii* ile ağır metal giderimi (Pb (II), Zn (II), Ni (II) ve Cd (II)) çalışılmıştır. pH 2.0-6.0 aralığında yapılan çalışmada pH 4.0 ve altında düşük biyosorbisyon gözlenmiştir. Özellikle pH 2.0'de hiç biyosorbisyon meydana gelmemiştir (nikel hariç). Biyosorbisyondaki keskin artış pH 4.0-5.0 aralığında gözlenmiştir. pH 4.0 değerinin altındaki pH'larda düşük biyosorbisyon kapasitesinin olması, sorbisyon bölgelerindeki metal iyonları ile hidrojen iyonlarının rekabet etmesinden dolayıdır. Gerçekte mikrobiyal yüzeyler fonksiyonel grupların varlığından dolayı negatif yüklüdür ki bu yükler metalleri bağlarlar [44].

Sheng vd. (2004) tarafından *Sargassum sp.*, *Padina sp.*, *Ulva sp.* ve *Gracillaria sp.*'nin Cu (II), Pb (II), Zn (II), Ni (II) ve Cd (II) biyosorbisyon performansları araştırılmıştır. Biyosorbisyon kapasitesini pH'nın önemli oranda etkilediği bulunmuştur. Metal alınımının pH'ya bağlı olması hem biyomasın hücre duvarlarındaki fonksiyonel gruplarla hem de solüsyondaki metalin kimyasıyla ilişkilidir. Metallerin biyosorbisyonunda pH 2.0- 4.5 arasında keskin bir artış olmamış ve pH 5.0-5.5 arasında en iyi biyosorbisyon verimi elde edilmiştir [46].

Say vd. (2001) *Phanerochaete chrysosporium* ile Cd (II), Pb (II) ve Cu (II)'nin atık sulardan giderimini çalışmıştır. Ortamın pH'sı metallerin çözünürlüğünü ve fungus hücre duvarının fonksiyonel gruplarının (karboksilat, fosfat ve amino grupları) iyonizasyonunu etkilemektedir. Karboksil ve fosfat grupları fungal hücre duvarı bileşenlerinin katyonları güçlü bir şekilde çekmesini sağlayan negatif yükleri taşımaktadır. Maksimum adsorbisyonun pH 6.0'da olduğu ve asidik pH'da (pH=2.0) hücre duvarı bileşenlerinin protonasyonundan dolayı fungal biyomasın biyosorbisyon kapasitesinin düştüğü gösterilmiştir. pH'daki bir artış, hücre yüzeyindeki negatif yük

yoğunluğunun artmasına ve böylece metal bağlama bölgelerinin deprotonasyonuna ve sonuçta biyosorbsiyonun artışına neden olmuştur [21].

4.3 Biyosorbsiyon Üzerine Zamanın Etkisi

Cu (II) ve Pb (II) giderimi üzerine zamanın etkisini belirlemek amacıyla 30-60-90-120-180 dakika aralıklarında çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla, çalışma 50 mg/l metal, 1.0 g/50 ml adsorbent ve 100 mesh (pamuk sapı için) ve 270 mesh (kayıt çekirdeği için) adsorbent partikül büyüklüğü olacak şekilde planlanmıştır. Deneyler 30°C sıcaklıkta, Cu (II) için pH 5.0'de, Pb (II) için pH 4.0'de ve 150 rpm çalkalamalı koşullarda yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Şekiller incelendiğinde, her iki metal için ve her iki tarımsal atık için zamanın artmasına bağlı olarak biyosorbsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Biyosorbsiyon işlemlerinde, zamanın kısa olması yöntemin ekonomik uygulanabilirliğinin en önemli göstergesidir. Çalışmamızda, metal adsorbsiyonunun ilk 30 dakika içinde gerçekleştiği ve daha sonraki zaman periyodunda herhangi bir artış olmadığı görülmektedir.

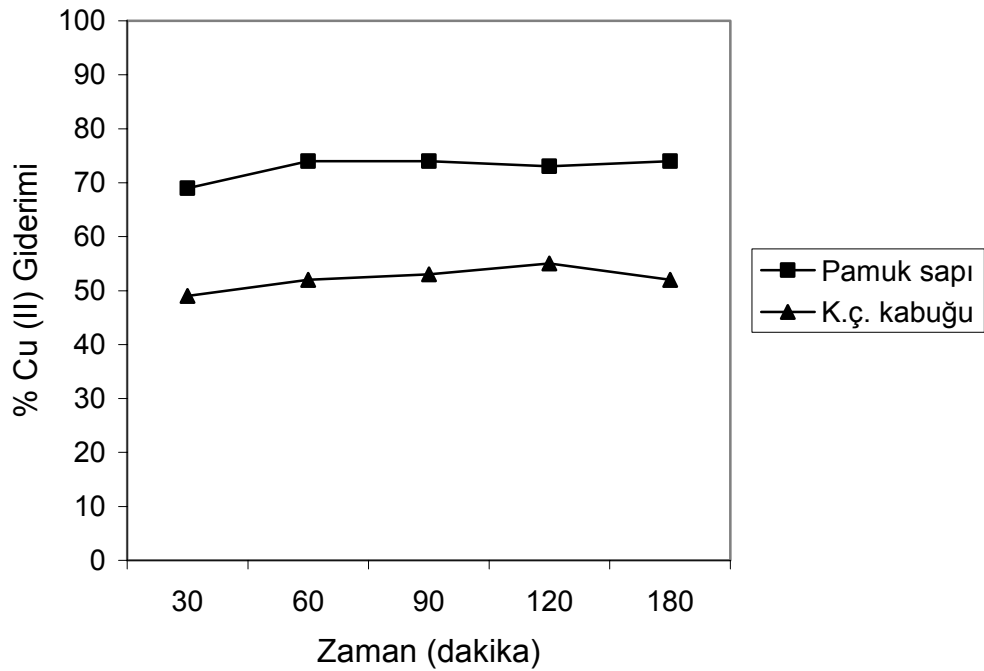
Gardea-Torresdey vd. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, tarımsal atık olan *Avena monida* (yulaf) ile Cr (VI)'nın bağlanması ve Cr (III)'e indirgenmesi esnasında zamanın etkisini görmek için 0-120 dakika aralığında deneyler tasarlanmıştır. Hem Cr (VI) hem de Cr (III)'ün yulaf biyomasına 5 dakika gibi kısa bir sürede hızlıca bağlandığı ve 120. dakikaya kadar Cr (III)'ün bağlanmasında artış görüldüğü fakat daha sonra Cr (VI)'nin bağlanmasının sabit kaldığı gözlenmiştir. Cr (III)'ün bağlanmasında etkenin yulaf hücrelerinin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplarla metaller arasındaki ilişki olduğu belirtilmiş ve bununla birlikte Cr (VI) bağlanmasındaki farklılığın nedeninin, Cr (VI)'nin önce Cr (III)'e indirgenmesi gereğinden kaynaklandığı rapor edilmiştir [59].

Bayramoğlu vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada immobilize beyaz çürükçül fungus *Trametes versicolor* ile Cu (II) iyonlarının gideriminde Cu (II) iyonlarının büyük bir çoğunluğunun ilk 30 dakika içinde adsorbe edildiği ve 60 dakikadan sonra adsorbsiyonda neredeyse hiç artış olmadığı gösterilmiştir [43].

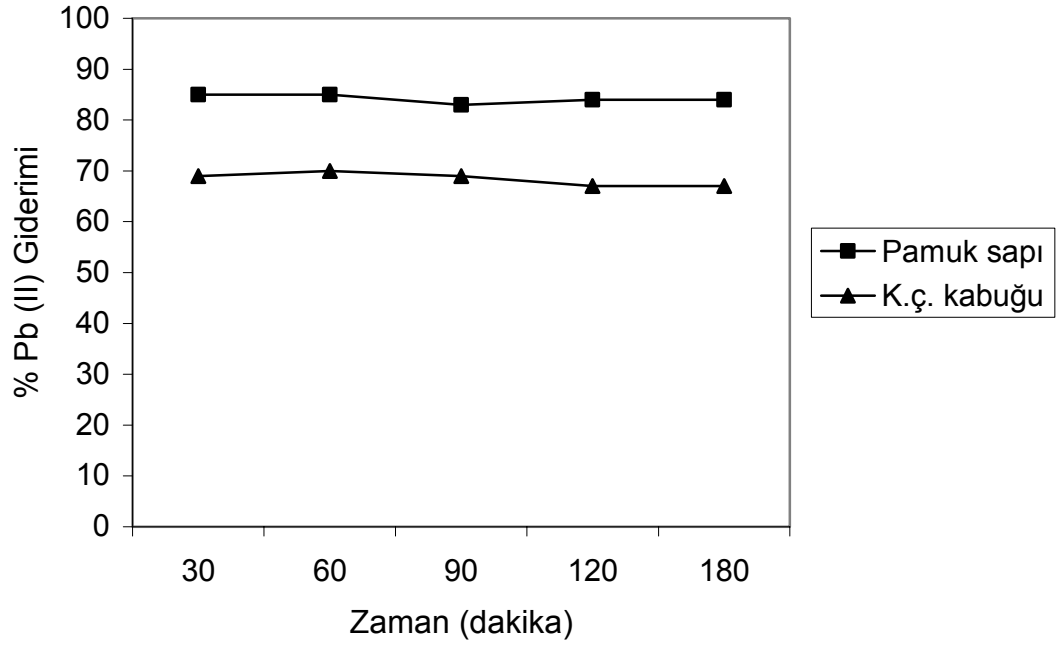
Iqbal ve Edyvean (2004) tarafından Pb (II), Cu (II) ve Zn (II) gibi ağır metallerin gideriminde banyo süngeri içinde tutuklanmış fungus biyomasının performansı test edilmiştir. Biyosorbsiyon üzerine zamanın etkisi çalışılırken her metalin farklı konsantrasyonları (1-50-100 mg/l) çalışılmış ve deneyler 0-25-50-75-100-125-150

dakika zaman aralıklarında tasarlanmıştır. Tüm konsantrasyonlar için metal alınımının hızlı bir şekilde ilk 30 dakikada olduğu gösterilmiştir (Pb (II) için %88, Cu (II) için %85, Zn (II) için %81) [45].

Kahraman vd. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada ölü ve canlı beyaz çürükçül funguslar ile Cu (II) giderimi araştırılmış ve metal alınımının ilk 30-60 dakika içerisinde hızlı bir biçimde gerçekleştiği daha sonraki zaman aralıklarında ise herhangi bir artış gözlenmediği rapor edilmiştir [34].



Şekil 4.5. Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine zamanın etkisi

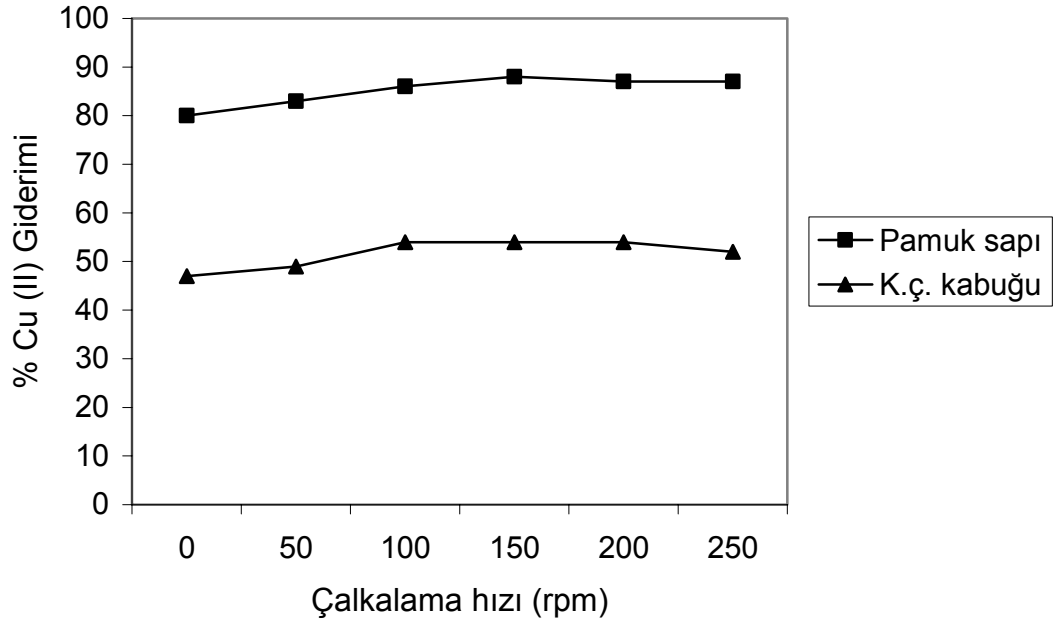


Şekil 4.6. Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Pb (II) biyosorbsiyon verimi üzerine zamanın etkisi

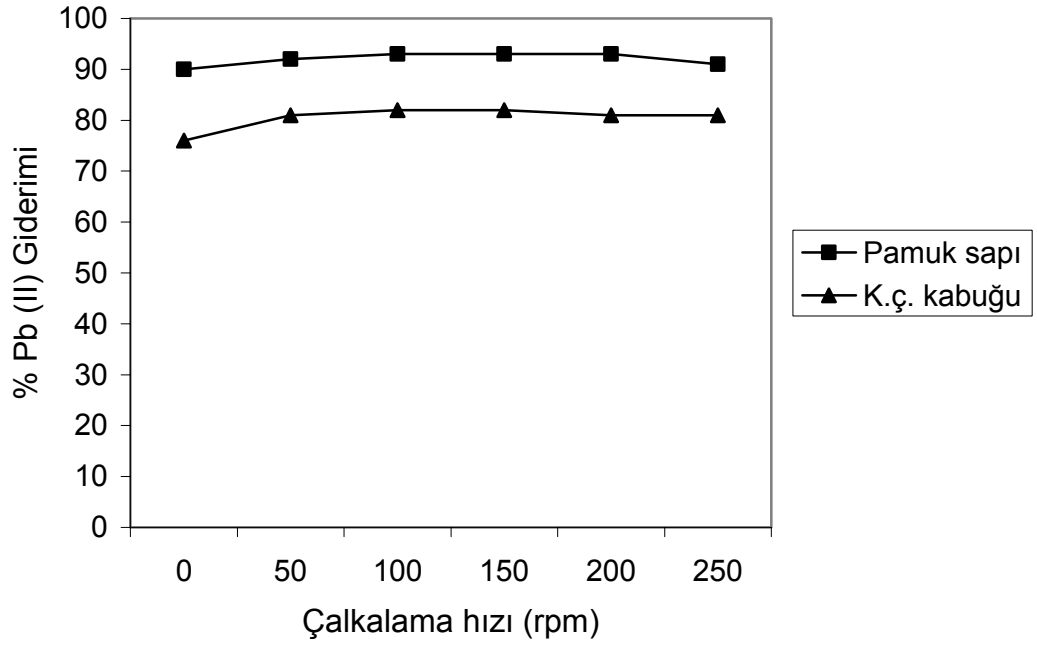
4.4 Çalkalama Hızının Biyosorbsiyon Üzerine Etkisi

Tarımsal atıkların Cu (II) ve Pb (II) giderim verimi üzerine çalkalama hızının etkisini belirlemek amacıyla statik-50-100-150-200-250 rpm'de çalışılmıştır. Bu amaçla, çalışma 50 mg/l metal, 1.0 g/50 ml adsorbent ve 100 mesh (pamuk sapı için) ve 270 mesh (kayısı çekirdeği için) adsorbent partikül büyüklüğü olacak şekilde planlanmıştır. Deneyler 30°C sıcaklıkta, Cu (II) için pH 5.0'de, Pb (II) için pH 4.0'de ve 30 dakikada yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

Şekiller incelendiği zaman, çalkalama hızının metal giderim oranını pek fazla etkilememekle birlikte 150-200 rpm çalkalama hızlarının nispeten daha etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 4.7. Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine çalkalama hızının etkisi



Şekil 4.8. Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Pb (II) biyosorbsiyon verimi üzerine çalkalama hızının etkisi

4.5. Biyosorbsiyon Üzerine Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi

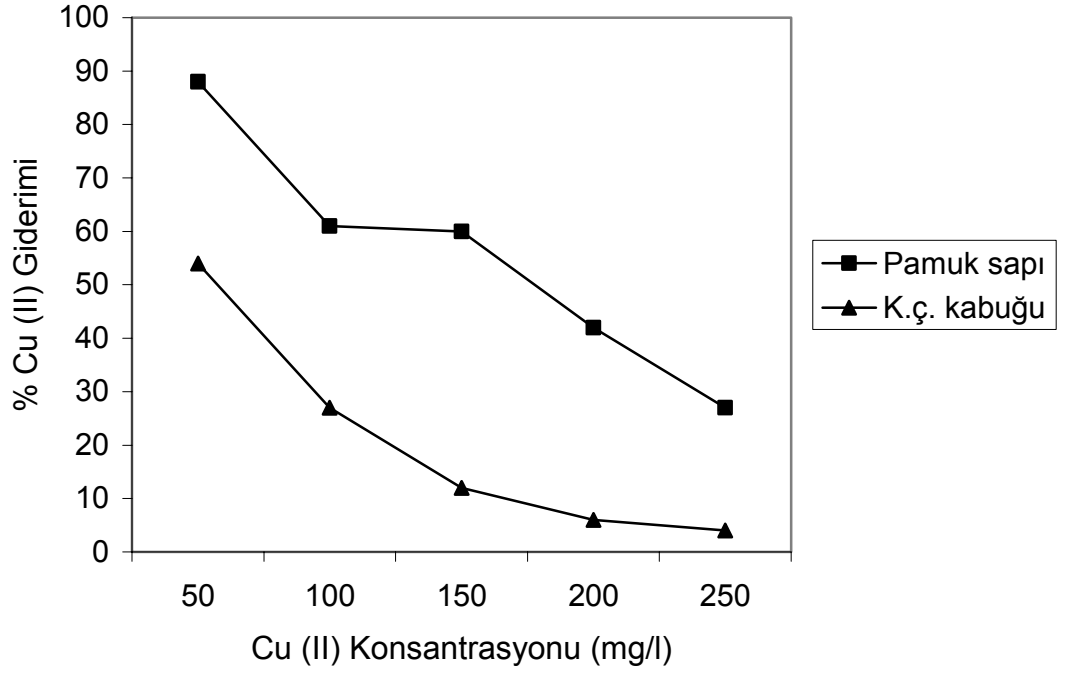
Tarımsal atıkların Cu (II) ve Pb (II) giderim verimi üzerine başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 50-250 mg/l aralığında çalışılmıştır. Çalışma 1.0 g/50 ml adsorbent ve 100 mesh (pamuk sapı için) ve 270 mesh (kayısı çekirdeği için) adsorbent partikül büyüklüğü olacak şekilde planlanmıştır. Deneyler 30°C sıcaklıkta, Cu (II) için pH 5.0'de, Pb (II) için pH 4.0'de, 30 dakikada ve 150 rpm çalkalama hızında yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

Şekil 4.9'a bakıldığı zaman, her iki tarımsal atık ile Cu (II) gideriminde başlangıç metal derişiminin biyosorbsiyon oranını çok fazla etkilediği görülmektedir. Cu (II) konsantrasyonunun artması ile biyosorbsiyon belirgin bir biçimde azalmıştır. Pamuk sapı ile Cu (II) gideriminde derişimin 50 mg/l'den 250 mg/l'ye çıkarılması ile giderim % 88'den %27'ye düşmüştür. Kayısı çekirdeği kabuğunda ise derişimin 50mg/l'den 250 mg/l'ye çıkması ile giderim %54'ten %4'e düşmüştür. Pb(II) biyosorbsiyonunda ise, pamuk sapı ile giderimde derişimin 50 mg/l'den 250 mg/l'e çıkarılması ile biyosorbsiyon oranında azalma gözlenmezken, kayısı çekirdeği ile giderimde derişimin arttırılması sonucunda biyosorbsiyon oranında azalma gözlenmiştir (Şekil 4.10).

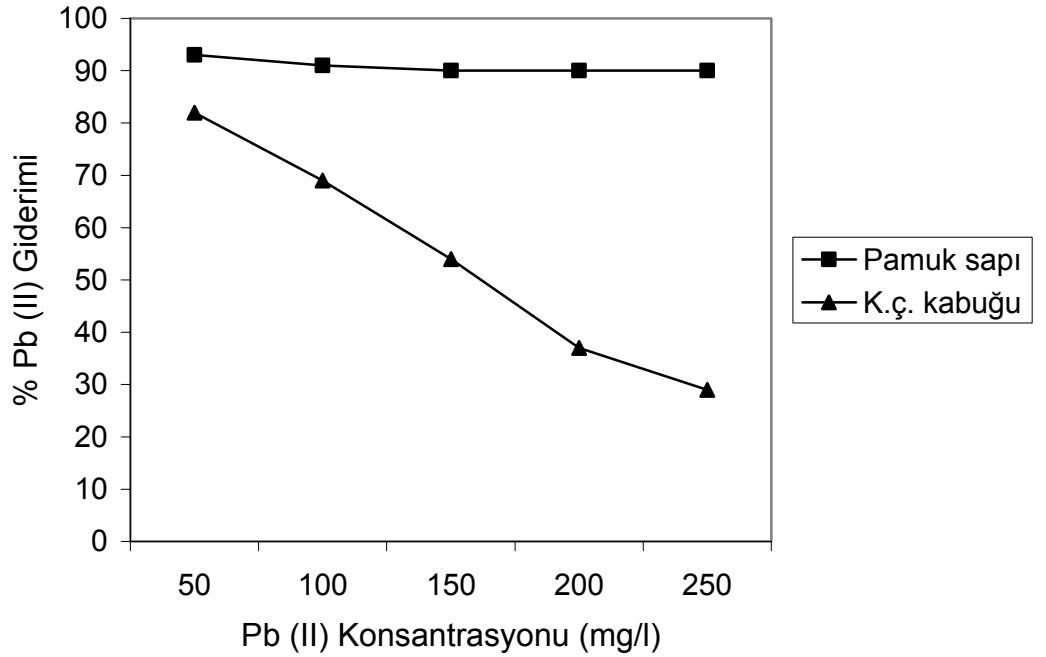
Say vd. (2001) *Phanerochaete chrysosporium* 'un Cd (II), Pb (II) ve Cu (II)'i atık sularından giderimini çalışmıştır. Biyomasın biyosorbsiyon kapasitesi ilk olarak başlangıç metal konsantrasyonunun artışıyla artmış ve bir doyma derecesine ulaşmıştır. Bu doyma değerleri tüm ağır metal türleri için 300 mg/l civarındadır [21].

Iqbal ve Edyvean (2003) 10-500 mg/l Pb (II), Cu (II) ve Zn (II) gibi ağır metallerin gideriminde banyo süngeri içinde tutuklanmış fungus biyomasının performansı test edilmiştir. Banyo süngeri içinde tutuklanmış fungus biyomasının adsorbe ettiği metal iyonlarının miktarı başlangıçta metal konsantrasyonunun artışıyla (100 mg/l'ye kadar) artmış fakat daha yüksek konsantrasyonlarda artış gözlenmemiş ve giderim sabit kalmıştır [45].

Kahraman vd. 2005 tarafından ölü ve canlı fungus biyoması ile Cu (II) giderimi için 10-300 mg/l başlangıç metal derişiminde çalışmalar yapılmıştır. Ölü biyomasın biyosorbsiyon kapasitesinin metal derişiminden çok fazla etkilendiği ve derişimin artmasına bağlı olarak giderimin azaldığı gözlenmiştir. Canlı biyomas ile giderimde ise, başlangıçta metal derişiminin artması ile biyosorbsiyon artmış fakat daha sonra doyumluğa ulaşmış ve artış gözlenmemiştir [34].



Şekil 4.9. Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Cu (II) biyosorbsiyon verimi üzerine başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi



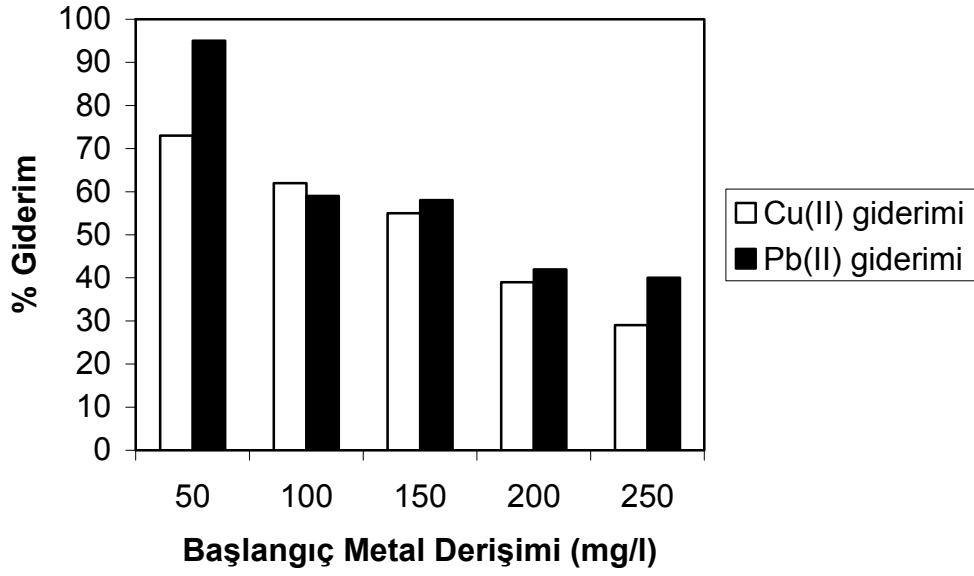
Şekil 4.10. Pamuk sapı ve kayısı çekirdeği kabuğunun Pb (II) biyosorbsiyon verimi üzerine başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi

4.6. Biyosorbsiyon Üzerine İkili Metal Karışımının Etkisi

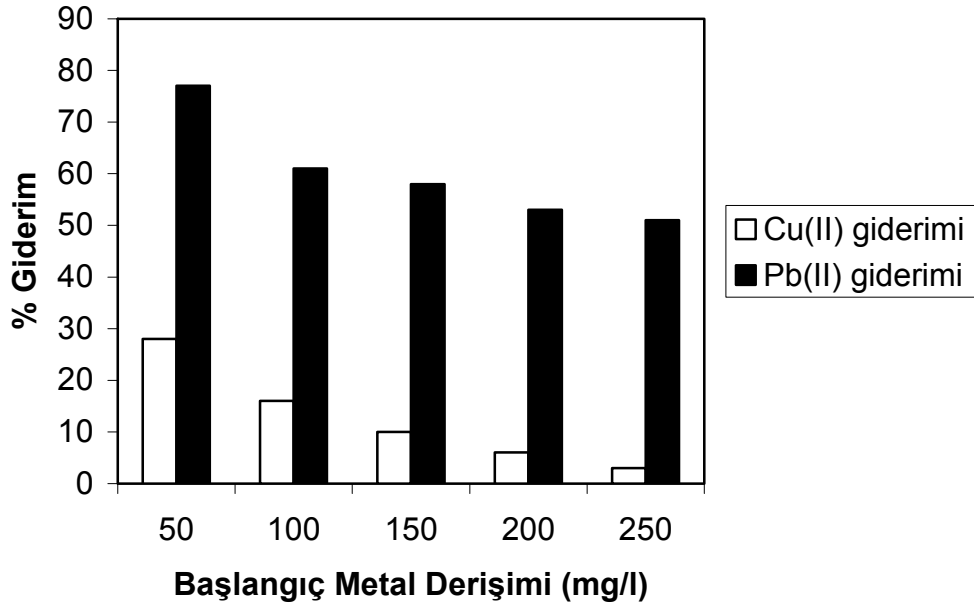
Adsorbentlerin metal iyonlarını adsorblama kapasitesi, ortamda başka bir metal varken, tek bileşenli duruma göre artabilir (sinerjizm), azalabilir (antagonizm) veya hiçbir değişim göstermeyebilir [72-74]. Birden çok ağır metal iyonunun birarada olduğu zaman, biyosorbsiyonun nasıl değiştiğini görmek amacıyla Cu (II) ve Pb (II) iyonlarının birarada olduğu bir çalışma planlanmıştır. Bu amaçla farklı başlangıç derişiminde (50-250 mg/l) Cu (II) + Pb (II) içeren çözeltiden metallerin giderimi, optimum koşullarda çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11 ve 4.12’de görülmektedir.

Şekiller incelendiği zaman, pamuk sapı ile ikili metal karışımından metallerin giderimi çalışmasında, kurşun gideriminin ikili metal karışımında tek başına bulunduğu ortama göre düştüğünü görmekteyiz. Bunun nedeni bakır iyonlarının ikili metal karışımında pamuk sapına bağlanma hızının kurşun iyonlarına göre daha yüksek olması olabilir. Bu sonuç bize, pamuk sapı üzerinde kurşun ve bakır için ortak bağlanma noktaları olduğunu göstermektedir. Bakır iyonları başlangıçta pamuk sapına bağlanınca, kurşun için bağlanma bölgeleri azalmaktadır ve kurşun biyosorbsiyonu düşmektedir. Bu durumda seçimli ya da yarışmalı bir biyosorbsiyon söz konusudur.

Ancak, Şekil 4.12 incelendiği zaman, kayısı çekirdeği kabuğu ile ikili metal karışımından metal gideriminin tekli metal çözeltilerine göre çok fazla bir değişiklik göstermediği anlaşılmaktadır. Her iki metal bir arada olduğu zaman, tek başına olduğu durum ile benzer bir biyosorbsiyon oluşmuştur. Bu durum , kayısı çekirdeği üzerinde her iki metal için spesifik bağlanma bölgeleri olduğunu göstermektedir. Volesky ve Holan (1995) tarafından yapılan bir çalışmada, adsorbentler üzerinde metaller için farklı (spesifik) bağlanma bölgeleri olduğu rapor edilmiştir [27]. Sağ vd. 1998 tarafından *R. arrhizus* ve *C. vulgaris* ile krom, demir ve bakır iyonlarının ikili karışımlarında yarışmalı biyosorbsiyon ile ilgili olarak yapılan çalışmada, her iki mikroorganizma üzerinde Cr-Fe ve Cr-Cu karşılıklı etkileşimlerinin antagonistik olduğu gösterilmiştir (42). *A. fumigatus* ile uranyum biyosorbsiyonu üzerine yapılan bir diğer çalışmada, çözeltideki Al^{+3} varlığının uranyum biyosorbsiyonunu inhibe ettiği, ancak Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ca^{+2} ve Zn^{+2} varlığının biyosorbsiyonu etkilemediği gösterilmiştir (31).



Şekil 4.11. Pamuk sapının ikili metal karışımından Cu (II) + Pb (II) biyosorbsiyonu



Şekil 4.12. Kayısı çekirdeği kabuğunun ikili metal karışımından Cu (II) + Pb (II) biyosorbsiyonu

4.7. Desorbsiyon Çalışmaları

Ağır metal biyosorbsiyonu ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda, metallerin desorbsiyonundan sonra biyosorbentin rejenerasyonunun etkinliği biyoteknolojik olarak uygulamanın başarılı olduğunu göstermektedir [75]. Metal iyonlarının solüsyonlardan geri alınımı işlemi sırasında adsorbe olan metal iyonlarının kolaylıkla desorbe edilmesi ve adsorbentin maliyetinin düşmesi için pek çok kez kullanılabilmesi gereklidir [76]. Bir adsorbent için maliyeti düşürecek en önemli faktör, tek kullanımlık kapasiteye sahip olması yerine çok kez kullanılacak bir kapasiteye ve yapıya sahip olmasıdır [77]. Desorbsiyon işlemi sonrası kalan adsorbent miktarı ve adsorbentin kaç kez kullanıldığı desorbsiyon çalışmalarının odak noktasını oluşturmaktadır.

Yaptığımız çalışmada, ağır metal adsorbsiyonu sonrası her iki tarımsal atık, 0.1 N HCl ile muamele edilerek metallerin geri kazanımı ve adsorbentlerin tekrar kullanımı sağlanmıştır. Her iki atık ile yapılan biyosorbsiyon çalışmalarında, birinci kullanım sonrası asit ile muamele edilen biyosorbentlerden metallerin %90'ından daha fazlası desorbe edilebilmiştir. Aynı tarımsal atıklar ikinci kez kullanılarak yapılan çalışmada ise, biyosorbentin miktarında azalma meydana gelmesine rağmen adsorbsiyon kapasitesinde herhangi bir düşüş gözlenmedi. İkinci kullanım sonrası yapılan asitle muamele sonrasında, adsorbe olan metaller %90'dan daha fazla oranda tekrar desorbe edilebilmiştir. Ancak, aynı tarımsal atıklar işlemler sırasında miktar kaybı meydana geldiği için üçüncü kullanım tekrarlanamadı. Hem pamuk sapı hem de kayısı çekirdeğinin 0.1 N HCl gibi çok derişik olmayan bir asit ile adsorbe ettiği metalleri geri bırakabilmesi ve tarımsal atıkların tekrar tekrar adsorbsiyon kapasitelerinde düşüş meydana gelmeden kullanılabilmesi biyoteknolojik uygulamalarda maliyetin düşük olması şartı göz önünde bulundurulduğu zaman çok önemli avantajlar sağlayacaktır kanısındayız.

Garg vd. (2004) odun talaşı ile Cr (VI) adsorbsiyonu sonrası, odun talaşını 1 N NaOH.HCl ile desorbe edilmiş ve desorbsiyon sonrası toplam Cr (VI)'nın %66-72'si geri kazanılmıştır [65]. Yan ve Viraraghavan (2003) tarafından *Mucor rouxii*'nin ölü biyoması kullanılarak yapılan biyosorbsiyon çalışmasında, ölü biyomas HCl ve HNO₃ ile rejenere edildikten sonra tekrar kullanımı araştırılmıştır. Pb, Cd, Ni ve Zn ağır metallerinin %90'dan daha fazla oranda desorbe edildiği ve biyomasın 5-6 defa tekrar adsorbsiyon-desorbsiyon çalışmalarında kullanılacağı gösterilmiştir [44]. Say vd. (2004) tarafından Cr (VI) adsorbsiyonunda *Penicillium purpurogenum* 'un ölü biyoması

kullanılmış ve biyosorbsiyon sonrasında 0.5 M HCl ile rejenere edildikten sonra %90'dan fazla oranda desorbsiyon oranına ulaşılmıştır ve biyomas 6 kez kullanılabilmiştir ve bu kullanımlarda biyomasın adsorbsiyon kapasitesinde önemli bir kayıp gözlenmemiştir [76].

Desorbsiyon çalışmaları ile ilgili olarak daha ileri araştırmaların yapılmasına ihtiyaç vardır. Bu nedenle tez çalışmalarımın devamında biyosorbentlerin tekrar kullanım kapasitelerinin araştırılması ile ilgili ek çalışmalar yapılacaktır.

4.8. Biyosorbsiyon Öncesi ve Sonrası Metallerin Antibakteriyel Etkisi

Ağır metaller sucul ve karasal çevrelerde yaşayan pek çok organizmaya toksik etki yapmaktadır. Bu nedenle, atık sulara bulunan ağır metallerin giderilmesi ve kirlenici etkilerinin azaltılması çevrede yaşayan canlılar açısından oldukça önemlidir [44, 78]. Çalışmamızın bu kısmında, bir toprak bakterisi olan *Pseudomonas aeruginosa*'nın üremesi üzerine ağır metallerin etkisi test edilmiştir. Bu amaçla, biyosorbsiyon öncesi ve sonrası Cu ve Pb'nin antibakteriyel etkisi belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge incelendiği zaman, Cu ve Pb'nin biyosorbsiyon sonrası toksik etkisinin azaldığı görülmektedir. Toksik etkideki bu düşüş, çevresel biyoteknoloji ve atık detoksifikasyonu açısından oldukça önemlidir.

Çizelge 4.1. Pamuk sapı ile Biyosorbsiyon öncesi ve sonrası Cu ve Pb'nin *P. aeruginosa*'nın üremesi üzerine etkisi

Canlı Hücre sayısı (cfu/ml)				
Metal Konsantrasyonu (mg/l)	Bakır		Kurşun	
	Biyosorbsiyon Öncesi	Biyosorbsiyon Sonrası	Biyosorbsiyon Öncesi	Biyosorbsiyon Sonrası
50	0	1.4×10^{10}	5.3×10^8	1.79×10^{10}
100	0	3.8×10^9	0	6.8×10^9

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ağır metallerin çok çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri, çevre koşullarına dayanıklı olmaları ve besin zinciri yoluyla canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle tüm kirleticiler arasında ayrı ve önemli bir yeri vardır. Metallerin giderimi için ekonomik ve etkili metotlara ihtiyaç duyulması ayrı bir teknolojinin gelişmesini sağlamış ve biyosorbsiyon, atıksulardan metallerin giderimi ve değerli metallerin geri alınımında geleneksel metotlara alternatif bir yöntem olarak gelişmiştir. Son yıllarda ağır metal giderimi için düşük maliyetli biyosorbentler geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır ve ağır metal giderimi ile ilgili son gelişmeler düşük maliyetli biyosorbentlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Son yıllarda, ağır metal gideriminde cansız biyosorbent kullanımının hakim olduğu ve biyosorbsiyon koşullarının optimize edildiği pek çok çalışma ortaya konmaktadır. Ağır metal biyosorbsiyonunda ölü alg, fungus, bakteri gibi cansız mikroorganizmaların yanı sıra mısır koçanı, yer fıstığı kabuğu, soya fasulyesi kabuğu gibi **tarımsal atıklar** da biyosorbent olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ağır metal gideriminde tarımsal atık kullanımının sağlayacağı faydalar şunlardır;

- Tarımsal atıklar her yıl büyük miktarlarda oluşmaktadır,
- Bulunabilirliği kolaydır ve elde edilmesi düşük maliyet gerektirir,
- Çevrede atık problemi yaratmalarından dolayı bu alanda değerlendirilmeleri kirletici etkilerini azaltmaktadır,
- Cansız biyosorbent olduğu için, ağır metallerin toksik etkisinden olumsuz yönde etkilenmemektedir,
- Canlı biyosorbentler için önemli bir dezavantaj oluşturan kültür koşullarının optimize edilmesine ihtiyaç göstermemektedirler,
- Canlı biyosorbentlere göre daha kısa sürede metalleri adsorblayabilmektedirler,
- Biyosorbsiyon sonrasında rejenerasyona uygun olmaları ve tekrar kullanıldığında adsorbsiyon kapasitelerinde önemli bir düşüş olmaması gibi avantajları vardır.

Sonuç olarak, ağır metal gideriminde tarımsal atıkların biyosorbent olarak kullanılması hem çevrede bu tarımsal atıkların yaratacağı kirlilik potansiyelini düşürecektir, hem de ağır metal gideriminde ucuz, kolay bulunabilir bir alternatif

biyosorbent geliştirilmiş olacaktır. Çalışmamızın bilimsel literatürde bu konudaki bilgileri destekleyeceği ve bundan sonra yapılacak çalışmalara temel oluşturacağı inancındayız.

KAYNAKLAR

- [1] Yıldız, K., Sipahioğlu, Ş., Yılmaz, M., Çevre Bilimi, Ankara, Türkiye, 2000, 11-34-75.
- [2] <http://www.zmo.org.tr/etkinlikler/5tk02/44.pdf>
- [3] Özer, A., Ekiz, İ., Özer, D., Kutsal, T., Çağlar, A., The adsorption of lead(II) ions to *R. arrhizus* in a batch reactor, **Ekoloji ve Çevre Dergisi**, 21: (1996) 27-31.
- [4] Shen, J., "Biosorption of cupric and cadmium ions by corn cob particles" Master Thesis, Ottawa Üniversitesi, Kanada, 2003.
- [5] <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/tez/atiksu.htm>
- [6] Baş, A., L., Demet, Ö., Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller, **Ekoloji ve Çevre Dergisi**, 5: (1992) 42-46.
- [7] Gravilescu, M., Removal of heavy metals from the environment by biosorption, **Engineering Life Science**, 3: (2004) 219-232.
- [8] Forster, C., F., Wase, D., A., J., Biosorbents for Metal Ions, London, UK: CRC Press: 1997, 1-9.
- [9] Yang, J., "Biosorption of uranium and cadmium on Sargassum Seaweed biomass" Doctora Thesis, McGill Üniversitesi, Montreal, Canada, 1999.
- [10] Beliles, R., P., Metals in Toxicology, The Basic Science of Poisons, L.J. Casarett & J. Dull (Eds.), Macmillan Publ. Co, Inc., New York, 1975.
- [11] Yiğit, V., Teke, İ., Yazar, O., Bozkurt, E., Ceritoğlu, A., Nas, C., Saygı, G., Firgin, Y., Bazı gıda maddelerinde kimyasal kontaminantlar (ağır metaller) üzerine araştırmalar, **TUBİTAK, MBEAE**, Beslenme ve Gıda Tekn. Ünitesi, 37: (1979).
- [12] Tuncer, S., İzmir ve Çandarlı (Aliğa Limanı) Körfezlerinde yaşayan bazı mollusk, alg ve ortamlarındaki ağır metal kirlenmesi ile ilgili araştırmalar, E.Ü. Hidrobiyoloji ve Su Ürünleri ve Araştırma-Uygulama Merkezi, (Doktora Tezi), **Ekoloji ve Çevre Dergisi**, 8: (1985) 1-8.
- [13] Aberhart, A.R., Larson, G.L., Mathews, J.R., Heavy metals in surficial sediments of Fontana Lake, North Carolina, 18(13); (1984) 351-354.
- [14] Klassen, C.D., Amdur, M.O., Doull, J., Toxicology. 3 th Ed. Macmillian Publishing Company, New York, USA, 1986.
- [15] Abu-Hilal, A.H., Bardan, M.M., Effect of pollution sources on metal concentration in sediment cores from the Gulf Aqaba (Red Sea), **Marine Pollution Bulletin**, 21, 4: (1990) 190-197.
- [16] Barak, N.A.E., Mason, C.F., Mercury, cadmium and lead in eels and roach: The effect of size, season and locality on metal concentrations in flesh and liver, **Science of The Total Environment**, 92: (1990) 249-256.
- [17] Topçuoğlu, S., Erentürk, N., Saygı, N., Kut, D., Esen, N., Başsarı, A., Seddigh, E., Trace metal levels of fish from the Marmara and Black Sea, **Toxic. Environ. Chem.**, 29: (1990) 95-99.
- [18] Güneş, H.İ., İzmir Körfezi deniz suyunda ve su ürünlerinde ağır metal kontaminasyonunun (Hg, Pb, Cd, As, Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) araştırılması, TOK Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, İzmir Gıda Kontrol ve Araştırma Enst. Md., Genel Yayın No: 130 (1984) (çevre ve ekolojiden aldım).
- [19] Cordle, F., Kolbye, A.C., Environmental Contaminants in Food, In Nutritional Toxicology. J.N. Hathcock(Ed.), Academic Pres, New York, 1982.
- [20] Celeya, R.J., Noriega, J.A., Yeomans, J.H., Ortega, L.J., Ruiz-Manriquez, A. Biosorption of Zn (II) by *Thiobacillus ferrooxidans*, **Bioproc. Eng.**, 22; (2000) 539-542.

- [21] Say, R., Denizli, A., Arıca, M.Y., Biosorption of Cadmium (II), Lead (II) and Copper (II) with the filamentous fungus *P. chrysosporium*, **Biores.Technol.**, 76; (2001) 67-70.
- [22] Yetiş, Ü., Dölek, A., Dilek, F.B., Özcengiz, G., The removal of Pb(II) by *Phanerochaeta chrysosporium*, **Water Res.**, Vol.34, 16: (2000) 4090-4100.
- [23] Zhou, P., Huang, J.C., L₁ AWF, Wei S, Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor, **Water Res.**, 33: (1999) 1918-1924.
- [24] Malik, A., Metal bioremediation through growing cells, **Environment International**, 30: (2004) 261-278.
- [25] Bilgin, A., Balkaya, N., Atıksudan kurşun adsorbsiyonunda koyun yünü kullanımı (Usage of Wool in Lead Adsorption from Wastewater), **Çev. Kor.**, Cilt:12, 47: (2003) 1-4.
- [26] Modak, J.M., Natarajan, K.A., Biosorption of metals using nonliving biomass, **Minerals and Metallurgical Processing**, 12(4); (1995) 189-196.
- [27] Volesky, B., Holan, Z.R., Biosorption of heavy metals, **Biotechnol. Prog.**, 11(3): (1995) 235-250.
- [28] Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D.R., Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, **Biores. Technol.**, 70; (1999) 95-104.
- [29] Dilek, F.B., Erbay, A., Yetiş, Ü., Ni(II) bisorption by *Polyporous versicolor*, **Process Biochemist.**, 37: (2002) 723-726.
- [30] Sağlam, A., Yalçinkaya, Y., Denizli, A., Arıca, M.Y., Genç, Ö., Bektaş, S., Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaeta Chrysosporium*, **Microchem. Journal.**, 71: (2002) 73-81.
- [31] Bhainsa, K.C., D'Souza, S.F., Biosorption of uranium(VI) by *Aspergillus fumigatus*, **Biotechnol. Tech.**, 13: (1999) 695-699.
- [32] Lee, C.K., Low, K.S., Gan, P.Y., Removal of some organic dyes by acid treated spent bleaching earth, **Environmental Technology**, 20: (1999) 99-104.
- [33] Sing, C., Yu, J., Copper adsorption and removal from water by living mycelium of white-rot fungus *Phanerochaeta chrysosporium*, **Wat. Res.**, 32(9): (1998) 2746-2752.
- [34] Kahraman, S., Asma, D., Erdemoglu, S., Yeşilada, Ö., Bisorption of copper(II) by live and dried of the white-rot fungi *Phanerochaeta chrysosporium* and *Funalia trogii*, **Engineering Life Science**, 5: (2005) 72-77.
- [35] İleri, R., Sümer, B., Şengörür, B., Biyosorbsiyon kinetiği ve izotermelerinin araştırılması, **Ekoloji ve Çevre Dergisi**, 7: (1993) 39-45.
- [36] Tsezos, M., Volesky, B., The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, **Biotechnology and Bioengineering**, 24: (1982) 385-401.
- [37] Volesky, B., Biosorbents for metal recovery, **Trends in Biotechnology**, 5:(1987) 96-101.
- [38] Kuyucak, N., Volesky, B., Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, **Biotechnology Letters**, 10:(1988) 137-142.
- [39] Volesky, B., Removal and recovery of heavy metals by biosorption, a p38, b p13, Biosorption of heavy Metals, Ed by Volesky, B., CRC Pres, Inc., Boca Raton, Florida, 1990.
- [40] Sağ, Y., Nourbakhsh, M., Aksu, Z., Kutsal, T., Comparison of Ca-alginate and immobilized *Zooglea ramigera* as sorbents for copper(II) removal, **Process Biochemistry**, 30(2): (1995) 175-181.
- [41] Sağ, Y., Özer, D., Kutsal, T., A comparative Study of the biosorption of Lead(II) ions to *Zooglea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, **Process Biochemistry**, 30(2): (1995) 169-174.

- [42] Sağ, Y., Açıkkel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., İkili metal karışımlarından krom(VI), demir(III) ve bakır(II) iyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Chlorella vulgaris*'e yarışmalı biyosorbsiyonu, **Tr. J. Of Engineering and Environmental Sciences**, 22: (1998) 145-154.
- [43] Bayramoğlu, G., Bektaş, S., Arıca, M.Y., Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*, **Journal of Hazardous Materials**, 101: (2003) 285-300.
- [44] Yan, G., Viraraghavan, T., Heavy-metal removal from aqueous solutions by fungus *Mucor rouxii*. **Water Research**. 37: (2003) 4486-4496.
- [45] Iqbal, M., Edyvean, R.G.J., Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaeta chrysosporium*, **Minerals Engineering**, 17: (2004) 217-223.
- [46] Sheng, P.X., Ting, Y-P., Chen, J.P., Hong, L., Sorption of lead, copper, zinc and nickel by marine algal biomass: characterizaiton of biosorptive capacity and investigaiton of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, 275: (2004) 131-141.
- [47] Fridedman, M., Waiss, A.C. Jr., Mercury uptake by selected agricultural products and by-products, **Environmental Science and Technology**, 6(5): (1972) 457-458.
- [48] Odozi, T.O., Okeke, S., Lartey, R.B., Studies on binding metal ions with polymerizes corn cob and a composite resin with sawdust and onion skin, **Agricultural Wastes**, 12: (1985) 13-21.
- [49] Odozi, T., Emelike, R., The sorption of heavy metals with corncob hydroxylate-red onion skin resins, **Journal of Applied Polymer Science**, 30: (1985) 2715-2719.
- [50] Azab, M.S., Peterson, P.J., The removal of cadmium from water by the use of biological sorbents, **Water Science and Technology**, 21: (1989) 1705-1706.
- [51] Singh, D.K., Tinari, D.P., Saksena, D.N., Removal of lead from aqueous solutions by chemically treated used tea leaves, **Indian J. Environ. Health**, 35(3): (1993) 169-177.
- [52] Marshall, W.E., Evans, W.J., Champagne, E.T., Use of rice milling byproducts (hulls&bran) to remove metal ions from aqueous solution, **J. Environ. Sci. Health**, A28(9): (1993) 1977-1992.
- [53] Periasamy, K., Namasivayam, C., Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rate and equilibrium studies, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 33: (1994) 317-320.
- [54] Marshall, W.E., Champagne, E.T., Agricultural byproducts as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater, **J. Environ. Sci. Health**, A30(2): (1995) 241-261.
- [55] Bosinco, S., Roussy, J., Guibal, E., Cloirec, P., Le, Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corncob, **Environmental Technology**, 17: (1996) 55-62.
- [56] Al-Asheh, S., Duvnjak, Z., Adsorption of copper by canola meal, **Journal of Hazardous Materials**, 48: (1996) 83-93.
- [57] Lehrfeld, J., Conversion of agricultural residues into cation exchange materials, **Journal of Applied Polymer Science**, 61: (1996) 2099-2105.
- [58] Sun, G., Shi, W., Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 37: (1998) 1324-1328.
- [59] Gardea- Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Armendariz, V., Bess- Oberto, L., Chianelli, R.R., Rios, J., Parsons, J.G., Gamez, G., Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass, **Journal of Hazardous Materials**, B80: (2000) 175-188.

- [60] Senthilkumaar, S., Bharathi, S., Nithyanandhi, D., Subburam, V., Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions, **Bioresource Technology**, 75: (2000) 163-165.
- [61] Pagnanelli, F., Toro, L., Veglio, F., Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study, **Waste Management**, 22: (2002) 901-907.
- [62] Ho, Y.-S., Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, **Water Research**, 37: (2003) 2323-2330.
- [63] Tarley, C.R.T., Arruda, M.A.Z., Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, **Chemosphere**, 54: (2004) 987-995.
- [64] Farajzadeh, M.A., Monji, A. B., Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations, **Separation Purification Technology**, (2004).
- [65] Garg, V.K., Gupta, R., Kumar, R., Gupta, R.K., Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust, **Bioresource Technology**, 92: (2004) 79-81.
- [66] Ho, Y.-S., Chiu, W.-T., Hsu, C.-S., Huang, C.-T., Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent, **Hydrometallurgy**, 73: (2004) 55-61.
- [67] Basci, N., Kocadağistan, E., Kocadağistan, B., Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by wheat shell, **Desalination**, 164: (2004) 135-140.
- [68] Saeed, A., Akhter, M.W., Iqbal, M., Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, **Separation and Purification Technology**, 2005.
- [69] Yesilada, O., Sam, M., Toxic effects of biodegraded and detoxified olive oil mill wastewater on the growth of *Pseudomonas aeruginosa*, **Toxicological and Environmental Chemistry**, 65: (1998) 87-94.
- [70] Benguella, B., Benaissa, H., Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, **Water Res.**, 36: (2002) 2463-2474.
- [71] Huang, C.P., Morehart, A.L., Proton competition in Cu (II) adsorption by fungal mycelia, **Water Res.**, 25:1: (1991) 1365-1375.
- [72] Ting, Y.P., Lawson, F., Prince, I.G., Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion situation, **Biotech. and Bioeng.**, 37: (1991) 445-455
- [73] Avery, S.V., Tobin, J. M., Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to *Saccharomyces cerevisiae* influence of hard and soft anions, **Appl. Environ. Microbiol.**, 59: (1993) 2851-2856.
- [74] Hu, M.Z.C., Norman, J.M., Faison, B.D., Reeves, M.E., Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: Characterization and Comparison Studies, **Biotech. and Bioeng.**, 51: (1996) 237-247.
- [75] Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., Saxena, R.K., Mohapatra, H., Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, **Current Science**, Vol: 78, 8: (2000) 967-973.
- [76] Say, R., Yılmaz, N., Denizli, A., Removal of chromium (VI) ions from synthetic solutions by the fungus *Penicillium purpurogenum*, **Eng. Life Sci.**, 4, 3: (2004) 276-280.
- [77] Edyvean, R.G.J., Williams, Wilson, M.W., Aderhold, D., Biosorbents for Metal Ions, London, UK: CRC Pres, 1997, 165-179.
- [78] Yesilada, E., Genotoxicity testing of some metals in the *Drosophila* wing somatic mutation and recombination test, **Bull Environ Contam Toxicol.**, 66 (4):(2001) 464-469.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nükhet DOĞAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Malatya – 06.02.1980
Mesleği ve Durumu : Öğretmen

EĞİTİM

İlkokul : Cumhuriyet İlkokulu, 1985-1986
Ortaokul : Malatya Anadolu Ticaret Meslek Lisesi, 1989-1993
Lise : Malatya Anadolu Ticaret Meslek Lisesi, 1994-1995
Malatya Atatürk Kız Lisesi, 1995-1997
Lisans : İnönü üniversitesi, Eğitim Fakültesi,
Biyoloji Öğretmenliği, 1997-2001
Yüksek Lisans : İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Biyoloji Ana Bilim Dalı, 2001-2005

ÇALIŞTIĞI KURUMLAR

Eylül, 2001- Şubat, 2002 : Derme İlköğretim Okulu, MALATYA
Mart, 2002- Ekim, 2003 : Şht. Yrb. Mesut Kuru İlköğretim Okulu, HAKKARİ
Ekim, 2003- Mart, 2004 : Arguvan Çok Programlı Lisesi, MALATYA
Mart, 2004 : Şht. Tuncay Göksu İlköğretim Okulu, MALATYA

BİLİMSEL FAALİYETLER

1. Ağır Metal Kirliliği ve Giderimi (Seminer).