

T.C.  
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS  
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI  
HİDROBİYOLOJİ BİLİM DALI

*OSCILLATORIA* SP.'NİN Cr(VI) VE Zn(II) İYONLARINI BAĞLAMA  
KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ

GÜLŞAN SEZGİN

Danışman  
Doç. Dr. ŞÜKRAN YILDIZ



MANİSA-2017

## TEZ ONAYI

Gülşan SEZGİN tarafından hazırlanan "*Oscillatoria* sp.'nin Cr(VI) ve Zn(II) İyonlarını Bağlama Kapasitelerinin Belirlenmesi" adlı tez çalışması 09/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyoloji Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Doç. Dr. Şükran YILDIZ**  
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Özdemir EGEMEN**  
Ege Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Orkide MİNARECİ**  
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Gülşan SEZGİN**



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER .....	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IV
TABLO DİZİNİ .....	V
TEŞEKKÜR.....	VI
ÖZET .....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	6
2.1. Ağır Metaller .....	6
2.1.1. Ağır Metallerin Çevresel Etkileri .....	7
2.1.2. Atık Sularda Bulunan Ağır Metaller .....	8
2.1.2.1. Krom ve Biyolojik Önemi .....	10
2.1.2.2. Çinko ve Biyolojik Önemi .....	12
2.2. Algler .....	15
2.2.1. Biyosorpsiyon Yönteminde Alglerin Kullanılması .....	15
2.2.2. Ağır Metallerin Algler Etkisi .....	17
2.2.2.1. Hücreye Etkileri .....	17
2.2.3. Alglerin Ağır Metalleri Tolerans Mekanizmaları.....	18
2.2.4. Ağır Metallerin Alglerde Birikim Bölgeleri .....	19
2.2.4.1. Hücre Yüzeyleri .....	19
2.2.4.2. Organeller ve Hücre Altı Bileşenleri .....	19
2.3. Geleneksel Metal Giderim Yöntemleri .....	19
2.3.1. Biyosorpsiyon.....	20
2.3.1.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	21
2.3.1.2. Biyosorpsiyon Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları .....	23
2.4. Literatür Özeti .....	23
2.5. Tezin Amacı .....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	32
3.1. Materyal.....	32
3.1.1. Biyosorbent.....	32
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	33
3.2. Yöntemler.....	34
3.2.1. Deney Düzenegi ve Ortami .....	34
3.2.1.1. Biyosorbentin Kültüre Alınması .....	34
3.2.1.2. Biyosorbentin Hazırlanması.....	35
3.2.1.3. Cr(VI) ve Zn(II) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması .....	35
3.2.2. Analiz Yöntemleri .....	36
3.2.2.1. Krom ve Çinko Analizleri.....	36
3.2.2.2. Klorofil- <i>a</i> Analizleri .....	37
3.2.2.3. pH Ölçümleri .....	38
3.2.2.4. Kuru Madde Analizi .....	39
3.2.3. İstatistiksel Analizler .....	39
3.2.3.1. Biyosorpsiyon İzotermi .....	39
3.2.3.1.1. Langmuir İzotermi .....	40
3.2.3.1.2. Freundlich İzotermi .....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	42
4.1. Bulgular .....	42

4.1.1. Cr(VI) ve Zn(II) İyonları İçin ICP-MS Analiz Sonuçları.....	42
4.1.2. Cr(VI) ve Zn(II) İyonları İçin Klorofil- <i>a</i> Analiz Sonuçları.....	48
4.1.3. İstatiksel Sonuçlar.....	49
4.2. Tartışma .....	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR .....	61
ÖZGEÇMİŞ .....	74



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>µg</b>	Mikro gram
<b>µmol</b>	Mikromol
<b>mg</b>	Miligram
<b>mL</b>	Mililitre
<b>cm</b>	Santimetre
<b>L</b>	Litre
<b>g</b>	Gram
<b>cm<sup>3</sup></b>	Santimetre küp
<b>m</b>	Metre
<b>°C</b>	Santigrat derece
<b>%</b>	Yüzde
<b>ppm</b>	Milyonda bir kısım
<b>nm</b>	Nanometre
<b>Lux</b>	Aydınlatma şiddeti
<b>log</b>	Logaritma
<b>rpm</b>	Dakikadaki devir sayısı
<b>q<sub>max</sub></b>	Maksimum soğurulan kirletici/soğurucu ağırlığı
<b>qe</b>	Biyokütle yüzeyinde adsorplanan metal iyonu miktarı
<b>Ce</b>	Çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı
<b>BG-11</b>	(Blue-Green) Mavi yeşil algler için kullanılan besiyeri
<b>EDTA</b>	Etilendiamin tetraasetik asit
<b>U.V.</b>	Ultra viyole
<b>U.S. EPA</b>	United States Environmental Protection Agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Metal ve mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizmaları .....	21
Şekil 3.1. Yurtdışından temin edilen <i>Oscillatoria</i> sp. suşu.....	32
Şekil 3.2. Mikroskop altında <i>Oscillatoria</i> sp. genel görünüşü (100x).....	33
Şekil 3.3. Çalışma için hazırlanan Cr(VI) ve Zn(II) iyon solüsyonları.....	36
Şekil 3.4. Laboratuarda kullanılan ICP-MS cihazı.....	37
Şekil 3.5. Laboratuarda kullanılan spektrofotometre cihazı.....	38
Şekil 3.6. Yaygın olarak kullanılan bazı ağır metal iyonlarının, farklı konsantrasyon değerlerinde ( $\text{mg L}^{-1}$ ) pH'a karşı göstermiş olduğu çökeltme eğrisi .....	39
Şekil 4.1. Cr(VI) iyonuyla canlı <i>Oscillatoria</i> sp. biyosorbentlerinin muamelesi sonucu elde edilen maksimum giderim değerleri ( $\text{mg g}^{-1}$ ) .....	43
Şekil 4.2. Cr(VI) iyonuyla ölü <i>Oscillatoria</i> sp. biyosorbentlerinin muamelesi sonucu elde edilen maksimum giderim değerleri ( $\text{mg g}^{-1}$ ).....	43
Şekil 4.3. Cr(VI) iyonu için canlı ve ölü <i>Oscillatoria</i> sp. biyosorbentlerinin metal giderim yüzdeleri (%) .....	44
Şekil 4.4. Zn(II) iyonuyla canlı <i>Oscillatoria</i> sp. biyosorbentlerinin muamelesi sonucu elde edilen maksimum giderim değerleri ( $\text{mg g}^{-1}$ ) .....	45
Şekil 4.5. Zn(II) iyonuyla ölü <i>Oscillatoria</i> sp. biyosorbentlerinin muamelesi sonucu elde edilen maksimum giderim değerleri ( $\text{mg g}^{-1}$ ) .....	45
Şekil 4.6. Zn(II) iyonu için canlı ve ölü <i>Oscillatoria</i> sp. biyosorbentlerinin metal giderim yüzdeleri (%) .....	46
Şekil 4.7. Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının <i>Oscillatoria</i> sp. biyosorbentine birlikte muamele edilmesi sonucu elde edilen maksimum giderim değerleri ( $\text{mg g}^{-1}$ ) .....	47
Şekil 4.8. Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının <i>Oscillatoria</i> sp. biyosorbentine birlikte muamele edilmesi sonucu elde edilen maksimum giderim yüzdeleri (%).....	47
Şekil 4.9. Ağır metallere tek tek maruz bırakılan canlının klorofil- <i>a</i> değerindeki değişim .....	48
Şekil 4.10. Ağır metallerin birlikte uygulanmasıyla canlının klorofil- <i>a</i> değerindeki değişim .....	49
Şekil 4.11. Cr(VI) ve Zn(II) iyonları ile muamele edilmiş <i>Oscillatoria</i> sp. canlı hücreleri için Langmuir izoterm eğrileri .....	50
Şekil 4.12. Cr(VI) ve Zn(II) iyonları ile muamele edilmiş <i>Oscillatoria</i> sp. canlı hücreleri için lineerize edilmiş Freundlich izoterm eğrileri....	50
Şekil 4.13. Cr(VI) ve Zn(II) iyonları ile muamele edilmiş <i>Oscillatoria</i> sp. ölü hücreleri için Langmuir izoterm eğrileri.....	51
Şekil 4.14. Cr(VI) ve Zn(II) iyonları ile muamele edilmiş <i>Oscillatoria</i> sp. ölü hücreleri için lineerize edilmiş Freundlich izoterm eğrileri .....	52
Şekil 4.15. Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının, karışım çözeltileri için Langmuir izoterm eğrileri .....	53
Şekil 4.16. Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının, karışım çözeltileri için lineerize edilmiş Freundlich izoterm eğrileri .....	53

## TABLO DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 1.1. Atık sulara metal bırakan temel endüstriyel sektörler .....	2
Tablo 2.1. CERCLA'nın kimyasal öncelik listesindeki ağır metallerin üst sınır değerleri .....	8
Tablo 2.2. Atık su altyapı tesislerine bırakılması öngörülen ağır metal standartları.....	9
Tablo 2.3. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri.....	10
Tablo 2.4. Çeşitli sanayi atık sularında bulunan krom(VI) ağır metalinin alıcı ortama deşarj parametreleri.....	12
Tablo 2.5. Çeşitli sanayi atık sularında bulunan çinko ağır metalinin alıcı ortama deşarj parametreleri.....	14
Tablo 2.6. Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları .....	20
Tablo 3.1. <i>Oscillatoria</i> sp. mikroalgi için hazırlanan besi ortamı (BG-11).....	35
Tablo 4.1. Ağır metallerin tek tek uygulanmasıyla elde edilen klorofil- <i>a</i> değerleri .....	48
Tablo 4.2. Ağır metallerin birlikte uygulanmasıyla elde edilen klorofil- <i>a</i> değerleri .....	49
Tablo 4.3. <i>Oscillatoria</i> sp. canlı hücreleri için Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon izoterm katsayıları.....	50
Tablo 4.4. <i>Oscillatoria</i> sp. ölü hücreleri için Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon izoterm katsayıları.....	51
Tablo 4.5. Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının karışım çözeltilerindeki adsorpsiyon izoterm katsayıları .....	52
Tablo 4.6. Literatür özeti: <i>Oscillatoria</i> biyosorbenti ile yapılmış olan metal giderim çalışmaları ve adsorpsiyon kapasiteleri .....	58



## TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gsteren, tecrübeleri ile beni aydınlatan ve desteğini hiç eksik etmeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Őukran YILDIZ'a, bu araştırmanın yürütölmesi sırasında gerekli finansal desteği FEF 2014-089'nolu projeyle sağlayan Manisa Celal Bayar Üniversitesi Rektörlüęü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüęü'ne, bilgi ve tecrübesi ile lisansüstü öğrenim hayatımın tüm zorlu aşamalarında maddi manevi her yönden desteğini esirgemeyen, kendisini tanımaktan büyük onur duyduğum değerli arkadaşım Sayın Arař. Gör. Tuęba ŐENTÜRK'e, öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve yanımda olan sevgili aileme yürekten sonsuz teşekkür ederim.

Gülşan SEZGİN  
Manisa, 2017

## ÖZET

Yüksek Lisans

### ***OSCILLATORIA* SP.'NİN Cr(VI) VE Zn(II) İYONLARINI BAĞLAMA KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ**

Gülşan SEZGİN

**Manisa Celal Bayar Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Biyoloji Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Şükran YILDIZ**

Ağır metal kirliliği olan ortamlardan metallerin uzaklaştırılmasında fitoplanktonik alglerden yararlanılabileceği uzunca bir süredir bilinmektedir. Bu yöntem aynı zamanda diğer uzaklaştırma yöntemlerine göre hem daha ekonomik hem de daha etkin bir yoldur.

Bu çalışma ile *Oscillatoria* sp. mikroalginin atık sularda yüksek düzeyde bulunan Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarını uzaklaştırma kapasitesini belirlemek amaçlanmış, metal bağlama çalışmaları için sırasıyla K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ve Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O bileşenleri kullanılmıştır. Biyosorpsiyon işlemi *Oscillatoria* sp. hücreleri canlı ve ölü olarak, krom ve çinko metallerinin farklı konsantrasyonlarına (2.5, 5 ve 10 ppm) 24 saat süresince maruz bırakılmıştır. Ayrıca krom ve çinko metallerinin hücre metabolizması üzerindeki etkilerini incelemek için klorofil-*a* analizleri yapılmıştır.

En iyi metal giderim yüzdeleri; krom(VI) iyonu için % 46.74 ile ölü hücrelerle, çinko(II) iyonu için % 82.53 ile canlı hücrelerle elde edilmiştir. Yapılan klorofil-*a* analizleri sonucunda metaller ayrı ayrı uygulandığında canlılığın klorofil-*a* içeriğinde bir artış söz konusu iken metaller beraber uygulandığında azalma gözlenmiştir. Sonuç olarak doğada kolay bulunup hızlı büyüyen bu mikroalg, ağır metal uzaklaştırma işlemleri için potansiyel bir tür olabileceğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** *Oscillatoria*, biyosorpsiyon, biyosorbent, krom(VI), çinko(II)

**2017, 74 sayfa**

## ABSTRACT

M.Sc.

### DETERMINING THE BINDING CAPACITIES OF Cr(VI) AND Zn(II) IONS OF *OSCILLATORIA* SP.

Gülşan SEZGİN

Manisa Celal Bayar University  
Natural Sciences  
Department of Biology

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Şükran YILDIZ

It is known for a long time that the removal of metals from the environment with heavy metal pollution phytoplanktonic algae can be utilized. This method is also both more economical and more efficient way compared to other disposal methods.

This study aimed to determine *Oscillatoria* sp. of microalgae removal capacity for Cr(VI) and Zn(II) ions from high levels of the waste water. Respectively  $K_2CrO_4$  and  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  compounds used for metal binding studies. In the biosorption process *Oscillatoria* sp. live and dead cells were exposed for 24 hours to chromium, and zinc metals of different concentrations (2.5, 5 and 10 ppm). In addition, chlorophyll-*a* analysis have been made to examine the effects on cell metabolism of chromium and zinc metals.

The best metal removal percentages was obtained; of chromium(VI) ion is 46.74% with dead cells; for zinc(II) ion 82.53% with living cells. Chlorophyll-*a* analysis shows that when the metals separately applied chlorophyll-*a* content of organism increase but when metals together applied reduction of chlorophyll-*a* content was observed. As a conclusion this microalgae that is fast growing and easy availability in the nature. It shows that it is a kind of potential for heavy metal removal operations.

**Keywords:** *Oscillatoria*, biosorption, biosorbent, chromium(VI), zinc(II)

**2017, 74 pages**

## 1. GİRİŞ

Son yıllardaki hızlı nüfus artışı, düzensiz kentleşme, enerji ve besin yetersizliği, aşırı tüketim isteği ve baş döndürücü bir hızla gelişen teknoloji, çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmiştir [1]. Çevre kirliliği sorunlarının en başında ise canlılar için yaşamsal öneme sahip olan suyun çeşitli etkenlerle kirlenmesi gelmektedir.

Yeryüzünde hidrolojik döngü tarafından sağlanan su sınırlı bir miktardadır. Artan su ihtiyacı nedeniyle hızlanan su kirliliği bu sınırlamayı daha da etkilemektedir. Bu nedenle, insan yaşamı için vazgeçilmez bir unsur olan suyun kullanıma uygun olan kısmı giderek azalmaktadır. Bu olumsuz gelişmenin önlenmesi için su kirliliğinin ciddi biçimde kontrol edilmesi ve kullanım sonucunda niteliği bozulan suların arıtılarak hidrolojik döngüye iade edilmesi gerekmektedir.

Su kirliliğinde en büyük payı endüstriyel aktiviteler oluşturmaktadır. Endüstriyel aktiviteler sonucunda ortaya çıkan ve doğaya bırakılan ağır metallerin miktarı her geçen gün hızla artmaktadır. Bu ağır metaller, zehirli olmaları, doğada belirsiz bir süre boyunca bozulmadan kalmaları, besin zinciri boyunca dolaşmaları ve birikmeleri nedeniyle insan ve çevre sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır [2]. Bu sebeple atık suların ağır metal içerikleri çevreye verilmeden önce mutlaka arıtılmalı ve çeşitli su kalitesi standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmelidir [3].

Hızlı bir şekilde sanayileşme ve şehirleşme sonucunda toksik metal miktarındaki artma ekosistem için potansiyel bir risk haline gelmiştir. Madencilik, akımla kaplama gibi pek çok endüstride yer alan uranyum, kadmiyum, kurşun, krom, çinko, civa ve bakır gibi ağır metaller yüksek seviyede dışarıya verilmektedir. Bu üretim prosesleri sonucu oluşan işlenmemiş atıkların çevre üzerinde oldukça negatif etkileri vardır [4].

Sanayi atıklarının döküldüğü nehirlerde veya sulu ortamlarda oldukça ciddi bir ağır metal birikimi meydana gelir. Hem akuatik yaşamı hem de insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen bu birikimin her geçen yıl gittikçe arttığı bilimsel olarak da

kanıtlanmıştır. Birçok gelişmekte olan ülkede içme suyundaki ağır metalleri giderme sistemi bulunmamaktadır. Ağır metallerle kontamine olmuş içme suları veya bu sularla sulanan topraklarda yetişen tarım ürünleri insan sağlığını ciddi şekilde etkiler hale gelmiştir [5, 6].

Atık sularda ağır metal oluşumuna neden olan proseslerden bazıları, metal kaplama, metal cilalama, madencilik ve maden cevheri, metal, pil ve akümülatör üretim prosesleri, termal güç üretimi (kısmen kömür yakan fabrikalar), nükleer güç üretimi vs. olarak sıralanabilir [4]. Tablo 1.1’de atık sulara metal bırakan temel endüstriyel sektörler detaylandırılmıştır [7].

**Tablo 1.1.** Atık sulara metal bırakan temel endüstriyel sektörler [7].

<b>Endüstri</b>	<b>Metaller</b>	<b>Bulunması muhtemel diğer maddeler</b>
<b>Maden prosesleri</b>	Cu, Zn, Pb, Mn, U... Cr, As, Se, V...	Fe, Al Sülfatlar, fosfatlar
<b>Akım ile kaplama prosesleri</b>	Cr, Ni, Cd, Zn	Fe, yüzey aktif maddeler
<b>Metal işleme</b>	Cu, Zn, Mn	Fe, Al, yüzey aktif maddeler
<b>Yanmış kömür güç kaynakları</b>	Cu, Cd, Mn, Zn...	Fe, Al
<b>Nükleer endüstri</b>	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am...	Fe
<b>Özel prosesler</b>	Hg, Au ve değerli metaller	

Metaller, tüm aerob ve çoğu anaerob mikroorganizmalar için temel minerallerdir. Ancak bazı metallerin düşük konsantrasyonları bile insan sağlığını ciddi şekilde tehdit etmektedir. Eser miktarda bile sakıncalı olabilen en önemli metal grubu ağır metaller olarak adlandırılmaktadır ve Cu, Cr, Pb, Ag, Mn ve Hg gibi elementler bunların ilk akla gelenleridir [8].

İnsan vücudu metalleri işleyemediği veya kullanamadığı için bu metaller çeşitli organlarda birikirler [4]. Metallerin toksik etkileri her metalin özelliğine göre değişmek ile beraber genel olarak metallerin hepsi, birden fazla organ ve sistemi etkilemektedir. Toksik etkiye sahip olan ağır metaller; sinirlere ve kemiklere zarar vermekte, vital enzim gruplarının fonksiyonlarını bloke etmekte ve kansere neden olmaktadır [9, 10]. Bununla birlikte ağır metaller böbrek işlevselliğinin son

bulmasına, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminin zarar görmesine de sebebiyet vermektedirler [11].

Son yıllarda ağır metallerin çevre ve insan sağlığına etkilerinin yanı sıra ticari değerleri nedeniyle de atık sulardan arıtılıp geri kazanılması gündemdedir. Bu nedenle geliştirilen geleneksel metal arıtım tekniklerinden oksidasyon, indirgeme, çöktürme, filtrasyon, buharlaştırma, iyon değiştirme, ters osmos gibi metotlar genellikle yüksek işletme masrafları gerektirmeleri ve oluşan katı atık çamurlarının zor işlenir olmasından dolayı ticari olarak pek uygulanabilir değildir [2]. Çok miktarda kimyasal madde gereksinimi ve önceden öngörülemeyen metal giderim yüzdesi, bu teknikler için söz konusu olan bazı dezavantajlardır. Ayrıca, desorpsiyon için güçlü ve kontamine olmuş kimyasal ihtiyacı ve oluşan toksik çamurların depolanacağı özel bölgelere gereksinim duyulması, ikincil bir çevre kirlenmesine neden olmaktadır. Bu dezavantajlar özellikle kompleks yapıcı organik madde ve düşük metal kontaminasyonu içeren büyük hacimli endüstriyel atık suların işlenmesi sırasında daha belirgin olmakta ve proses maliyetini arttırmaktadır [12].

Biyoremediasyon (biyoarıtım) su veya topraktaki bir kirliliğin, bir ortamdan başka bir ortama transfer edilmeden, mikroorganizmalar veya biyolojik kökenli maddeler kullanılarak bir grup uygulama ile yok edilmesi işlemidir. Ağır metallerin canlı veya ölü mikroorganizmalar kullanılarak arıtımı son yıllarda yalnızca yeni olmasıyla değil aynı zamanda endüstrideki potansiyel uygulamaları ile oldukça dikkat çekmiştir [4, 13]. İlk olarak radyoaktif elementlerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplandığı gözlenmiş ve bu özelliğin mikroorganizmaların yaşamsal fonksiyonlarından bağımsız olduğu iddia edilmiştir [12]. Bu yöntemin en çekici yönü maliyetlerinin ucuz olması ve bu amaçla kullanılacak malzeme için seçeneklerin çok çeşitli olmasıdır. Biyomateryallerin fermantasyon, ilaç ve gıda sanayi sektörlerinden kolayca ve atık olarak temin edilebilmesi, bunların biyolojik arıtma sistemlerinde kullanımlarını ekonomik hale getirmektedir.

Literatürde birçok ölü veya ön işlem görmüş mikrobiyal biyokütlenin sentetik metal çözeltileri için yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmektedir ancak bazı araştırmalar gerçek endüstriyel atık sularda bu biyokütlelerin biyosorpsiyon kapasitesinin sınırlı kaldığından söz etmektedir [17,

18]. Ayrıca biyokütlenin desorpsiyon sonrası tekrar kullanımı için daha zayıf kimyasalların kullanılması gerektiği bildirilmektedir. Bu ve bunun gibi nedenlerle sürekli sistemlerde mikrobiyal biyokütle kullanımının, istenen arıtımın gerçekleşmesinde yeterli olamadığı öne sürülmüştür. Mevcut biyosorpsiyon yöntemlerinde pH, iyonik kuvvet gibi ortam koşullarına ve organik veya inorganik maddeler gibi ortamda bulunan parametrelere bağlı olduğu vurgulanmıştır [6].

Uzun yıllardır biyolojik kökenli maddelerle sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasına dayanan çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar hem ölü hem de canlı mikroorganizmaların metalleri tutma özelliğine sahip olduğunu göstermiştir [14, 15]. Biyolojik ayırma işlemlerinde şimdiye kadar tarımsal ve ormansal atıklar, mikroorganizmalar, kazein ve şeker pancarı gibi çeşitli doğal sübstratlar kullanılmıştır [11]. Bakteriler, mantarlar, algler ve mayalar gibi mikroorganizmalar ise yapılarında ve yüzeylerinde ağır metal adsorplayabilme yeteneği olan mikrobiyal türlerden birkaçıdır [19, 20]. Algler yapılarında bulunan protein, vitamin, polisakkarit ve yağ asitlerinden dolayı amin, hidroksil, karboksil, amino ve fosfat gibi fonksiyonel gruplara sahiptirler. Bu fonksiyel grupların alg yüzeyinde gerçekleşen metal bağlama olayında anahtar görevi gördüğü belirtilmektedir [16].

Alg bakteri veya mantar gibi canlıların metabolik çevriminden bağımsız olarak gerçekleştirilen bu uzaklaştırma işlemi, pasif arıtım olarak bilinir. Ağır metaller bazen hücre zarından geçerek, metabolik çevrim içine de katılabilir. Hücre zarından içeri taşınımı içeren, daha yavaş olan hücre içi giderim basamağına ise aktif giderim veya biyoakümülyasyon (biyobirikim) denir. Bu birikimin derişimi önemlidir. Çünkü düşük konsantrasyonlarda birçok ağır metal mikrobiyal büyüme ve metabolizma için gerekli iken yüksek konsantrasyonlar canlı hücrelerde toksik etkiye neden olur. Canlı hücrelerle yapılan çalışmalar sonucunda önce hızlı biyosorpsiyon basamağı yani pasif giderim sonra daha yavaş metabolizmaya bağımlı aktif giderimi içeren iki fazlı mekanizmanın varlığından söz edilmektedir [13].

Biyolojik arıtma yöntemleri arasında alglerin kullanıldığı sistemler son 50 yılda önem kazanmıştır. Bu yöntemin uygulanması, metalce doymuş alglerin sucul ortamdan uzaklaştırılması esasına dayanmakta olup atık sulardan algler yoluyla ağır metallerin uzaklaştırılması ekonomik bir yöntemdir. Yapılan işlemler sonucunda su elverişli bir ortam haline getirilerek alg kütlesi elde edilir [21]. Bu nedenle alglerin

kirli suların arıtılmasında kullanılmaları ile bu organizmaların kirleticileri ortamdaki uzaklaştırmaları, çevre sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Aynı zamanda alg kültürü yapılarak gelir elde edilebilen algal atık su arıtma sistemleri kentsel ve endüstriyel atık su arıtımı için önemli bir seçenek haline gelmiştir [22].

Fitoplanktonik alg türlerinin sayıları binleri aşmasına rağmen yapılan az sayıdaki araştırmada sadece birkaç alg türünün kullanılması bu alandaki eksikliği ortaya koymaktadır. Bu çalışmada ülkemiz sularında bol miktarda bulunabilen *Oscillatoria* sp. fitoplanktonu kullanılarak, biyosorpsiyon yöntemiyle sulardan  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  metalinin giderimi amaçlanmıştır. Böylece çevre kirliliğini arttıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan ağır metallerin giderilmesini sağlayarak, suyun kalitesi arttırılacak bunun yanı sıra bu ağır metallerin *Oscillatoria* sp. mikroalginin klorofil pigmentlerine etkisi incelenecektir.

Bu çalışmada *Oscillatoria* sp. mikroalgi ile sulu ortamdan  $Cr^{+6}$  ve  $Zn^{+2}$  ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır. Canlı ve ölü olarak kullanılan *Oscillatoria* sp. biyosorbentinin atık sularda bol miktarda bulunan bu ağır metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmış, istatistik'i açıdan elde edilen veriler değerlendirilmiştir. *Oscillatoria* mikroalgi ile yapılan bu çalışma ile hangi metalin hangi alg formuyla daha iyi giderildiği karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda elde edilen bulgular ile su kirliliğinin kontrolü ve atık su arıtım uygulama altyapısının geliştirilmesi gibi konularda bilimsel literatüre katkılar sağlanmıştır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Ağır Metaller

Günümüzde endüstrinin çok hızlı bir şekilde büyümesi ve insan popülasyonunun artışı gibi sebeplerle çevreye verilen toksik maddeler doğanın ekolojik dengesini bozacak düzeye ulaşmıştır. Antropojenik aktivitelerin yoğun olduğu kentsel alanlardan ve çeşitli endüstri kuruluşlarından ortama yayılan toksik maddeler çok ciddi bir çevre kirliliğine neden olmaktadır. Meydana gelen bu kirliliğin önemli kaynaklarından birini de ağır metaller oluşturmaktadır

Ağır metaller, yoğunlukları  $5 \text{ g/cm}^3$ 'den büyük olan elementlerin oluşturduğu bir grup olarak tanımlanmakta ve bu kategoriye giren 16'sı yapay, 69 element bulunmaktadır. Sözü edilen 69 element arasında antimon, arsenik, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, civa, nikel, gümüş, talyum, kalay, vanadyum ve çinko genellikle kirliliğe sebep olmaktadır [23, 24].

Ağır metaller, kayaların ve maden cevherlerinin bünyesinde bulunur bu sebeple yaşayan organizmalarda, sularda, sedimentlerde ve toprakta bulunması doğaldır. Bazı metaller çoğu organizma için eser miktarda da olsa gereklidir ve bu ağır metallerin eksikliği canlıların metabolik faaliyetlerini gerçekleştirmemesine neden olur. Hem bitki hem de hayvanlar için Zn, Fe, Mn, Cu gerekli iken yalnız hayvanlar için Co, Cr, Se, I; yalnız bitkiler için ise B ve Mo metalleri gereklidir. Ancak bu elementler organizmaların hoşgörü sınırlarını aşan yoğunluklarda toksik etkiye neden olmaktadır. Aynı zamanda bu organizmalar sahip oldukları homeostatik mekanizmalarıyla çoğu elementin hücre içine alınmasında ortaya çıkan bu düzensizlikleri tolere edebilmektedir [25].

Bigersson ve ark. (1988), ağır metalleri biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırmışlardır. Ayrıca aynı araştırmacılar yaşamsal olarak tanımlanan ağır metallerin biyolojik tepkimelere katılmaları sebebiyle düzenli olarak besinler yoluyla alınmalarının zorunlu olduğunu ve organizma yapısında belirli bir yoğunlukta bulunmalarının gerekliliğini vurgulamışlardır. Örneğin bakır'ın hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok yanma ve indirgeme sürecinin vazgeçilmez bir parçası olduğunu belirtmişlerdir [26].

Bergmann (1992), Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co ve Ni gibi bazı ağır metallerin bitkiler için önemli oldukları halde yüksek konsantrasyonlarda toksik bir etkiye neden olduklarını belirtmiştir. Ayrıca Cd, Cr, Hg ve Pb gibi ağır metallerin de çeşitli yollardan tarımsal ekosisteme girdiklerini ve bunların bitki bünyesinde bulunma düzeylerinin derişimlerine ve çözünebilirliklerine bağılı olduğunu bildirmiştir [27].

### **2.1.1. Ağır Metallerin Çevresel Etkileri**

Su ekosistemlerinin ağır metallerle kirlenmesi günümüzün en önemli çevresel sorunlarından biridir [28, 29]. Bunun nedeni ağır metallerin dünyanın birçok bölgesinde kritik düzeylerde buldukları saptanmıştır. Bu da ağır metallerin su kirliliğinin büyük bir kısmından sorumlu tutulmasına neden olmaktadır [30]. Sözü edilen bu ağır metaller, çeşitli endüstriyel aktiviteler, atık su deşarjları ve asit yağmurlarıyla su ekosistemlerine girmektedirler [31].

Belirli düzeylerin üzerinde toksik etkiye sahip olan bu metaller besin zincirinde birikebilmekte ve insan sağlığını da tehdit edebilmektedir [32-34]. Birçok hastalığın artan ağır metal kirliliğiyle ilişkili olduğu uzunca bir süredir bilinmektedir; örneğin Hg nörolojik etkilere, Cd kanserojenik etkilere, Sr kemik dokularında patolojiye ve Cu ise anemiye neden olmaktadır [35-38]. Bunun yanı sıra kurşun ve arsenik gibi bazı ağır metaller çok toksik olup çok düşük derişimleri bile canlı üzerinde ciddi etkilere neden olabilmektedir [39]. Bu metaller canlı organizmanın proteinlerinin sülfidril gruplarına bağlanarak, protein ve enzimlerin yapısını değiştirebilirler [30]. Fakat unutulmamalıdır ki ağır metallerin toksisiteleri ve biyolojik bulunurlulukları; hedef organizmanın türüne, metalin özelliklerine ve ortam faktörlerine de bağılıdır [40].

Ortamdaki toksik ağır metallerin düzeylerini belirlemek oldukça güçtür. Bunun sebebi, çoğu metal (Cu, Zn, Co, Sr ve Ni gibi) organizmada doğal olarak zaten mikro düzeylerde bulunmaktadır. Ayrıca toksik etki metalin özelliğine, metal kombinasyonlarına (yani sinerjik ve antogonistik etkisine) ve diğer faktörlere bağılıdır. Metal toksisitesi hem metalin direkt muamelesine hem de mutajenik, embriyotoksik, gonadotoksik ve kanserojenik etkilerini içeren uzun dönem biyobirikiminin sonucudur [31].

### 2.1.2 Atık Sularda Bulunan Ağır Metaller

Ağır metaller çeşitli endüstriyel ve kentsel atıklardan atık sulara gelip su ve toprak kirliliğinin başlıca nedenlerinden birisini oluşturmaktadır. Bu metallerin atık sularda birikimi bölgedeki endüstrinin tipine, insanların yaşam koşullarına ve bilgi düzeylerine göre değişmektedir [41].

Çeşitli evsel ve endüstriyel kaynaklardan gelen ağır metallerin sucul ekosistemler üzerine olumsuz etkisi gün geçtikçe ciddi bir şekilde artmaktadır. Besin zincirindeki toksik madde birikiminin artması ve biyolojik çeşitliliğin azalması bu olumsuzların başında gelmektedir [42]. Maden, metal işleme ve kaplama, elektrot kaplama ve petrokimya endüstrilerinin atık sularındaki bu metaller istenen derişimlerin çok üzerindedir [39]. Bu endüstrilerden gelen atık suların fiziksel ve kimyasal özellikleri sık sık değişmektedir. Bahsi geçen sular BOIs (biyolojik oksijen ihtiyacı) değeri yüksek, asidik, inorganik ve organik bileşenleri çözünmüş ya da uçabilen, kolloidal, emülsiyon ve parçacık şeklinde bulunur. Bu sular ortamda yaşayan canlılar ya da sulama için oldukça toksik bir etkiye sahiptir [43]. Ayrıca eser miktarlarda bulunsalar bile çevreden doğal olarak elemine edilmesi zordur bu sebeple ortamda kalıcı olarak kalırlar [44].

Ağır metallerin olumsuz etkisini en aza indirmek amacıyla, dünya üzerindeki tüm yetkililer ve çevreci örgütler açık alanlara veya sulara ağır metallerin boşaltımı için izlenmesi gereken maksimum sınırları belirten uyulması zorunlu standartlar geliştirmişlerdir [45]. Tablo 2.1.'de belirtildiği üzere U.S. EPA ve \*CERCLA bazı ağır metallerin üst sınır değerlerini özetlemiştir [46].

**Tablo 2.1.** CERCLA'nın kimyasal öncelik listesindeki ağır metallerin üst sınır değerleri [46].

Ağır Metaller	Üst Sınır Değeri (mg/L)
Arsenik (As)	0,01
Kurşun (Pb)	0,0015
Cıva (Hg)	0,002
Kadmiyum (Cd)	0,005
Krom (Cr(VI))	0,01
Çinko (Zn)	5,0
Manganez (Mn)	0,05
Bakır (Cu)	1,3
Selenyum (Se)	0,05
Gümüş (Ag)	0,05
Antimon (Sb)	0,006
Demir (Fe)	0,3

\*Kapsamlı Çevresel Tepki Tazminat ve Sorumluluk Yasası (CERCLA)

Çevre ve Şehircilik Bakanlığının yayınladığı, Su Kirliliği Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği'ne göre, endüstriyel kaynaklı metallerin kanalizasyona boşaltım koşulları belli kurallara bağlanmıştır. Yönetmeliğe göre kanalizasyona belli derişimlerde verilebilecek kirleticilere de ön arıtma zorunluluğu getirilmektedir. Kentsel kanalizasyon sistemlerine bağlantı için öngörülen standartlar Tablo 2.2.'de verilmiştir [47].

**Tablo 2.2.** Atık su altyapı tesislerine bırakılması öngörülen ağır metal standartları [47].

Ağır metaller	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde
<b>Toplam kurşun (Pb) (mg/L)</b>	3	3
<b>Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)</b>	2	2
<b>Toplam krom (Cr) (mg/L)</b>	5	5
<b>Toplam civa (Hg) (mg/L)</b>	0.2	0.2
<b>Toplam bakır (Cu) (mg/L)</b>	2	2
<b>Toplam nikel (Ni) (mg/L)</b>	5	5
<b>Toplam çinko (Zn) (mg/L)</b>	10	10
<b>Toplam kalay (Sn) (mg/L)</b>	5	5
<b>Toplam gümüş (Ag) (mg/L)</b>	5	5
<b>Klorür (Cl)(mg/L)</b>	10000	-
<b>Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri (MBAS) (mg/L)</b>	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

Ayrıca yönetmelikte kıta içi su kaynaklarının kullanımına göre sınıflandırılma yapılmış ve her sınıf için gerekli su niteliği değerleri verilmiştir. Bu yönetmelikten yararlanılarak, başlıca dört ana su sınıfının kullanım ve nitelik ölçütleri belirlenmiş ve Tablo 2.3.'de sunulmuştur [48].

**Tablo 2.3.** Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri [48].

İnorganik endüstriyel kirlenme parametreleri	Su Kalite Sınıfları			
	I	II	III	IV
1. Civa ( $\mu\text{g Hg/L}$ )	0.1	0.5	2	>2
2. Kadmiyum ( $\mu\text{g Cd/L}$ )	3	5	10	>10
3. Kurşun ( $\mu\text{g Pb/L}$ )	10	20	50	>50
4. Arsenik ( $\mu\text{g As/L}$ )	20	50	100	>100
5. Bakır ( $\mu\text{g Cu/L}$ )	20	50	200	>200
6. Krom (toplam) ( $\mu\text{g Cr/L}$ )	20	50	200	>200
7. Krom (+6) ( $\mu\text{g Cr}^{+6}/\text{L}$ )	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	>50
8. Kobalt ( $\mu\text{g Co/L}$ )	10	20	200	>200
9. Nikel ( $\mu\text{g Ni/L}$ )	20	50	200	>200
10. Çinko ( $\mu\text{g Zn/L}$ )	200	500	2000	>2000
11. Siyanür (toplam) ( $\mu\text{g CN/L}$ )	10	50	100	>100
12. Florür ( $\mu\text{g F/L}$ )	1000	1500	2000	>2000
13. Serbest klor ( $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ )	10	10	50	>50
14. Sülfür ( $\mu\text{g S}^{2-}/\text{L}$ )	2	2	10	>10
15. Demir ( $\mu\text{g Fe/L}$ )	300	1000	5000	>5000
16. Mangan ( $\mu\text{g Mn/L}$ )	100	500	3000	>3000
17. Baryum ( $\mu\text{g Ba /L}$ )	1000	2000	2000	>2000
18. Alüminyum ( $\mu\text{g Al/L}$ )	0.3	0.3	1	>1
19. Bor ( $\mu\text{g B/L}$ )	1000 <sup>e</sup>	1000 <sup>e</sup>	1000 <sup>e</sup>	>1000
20. Selenyum ( $\mu\text{g Se/L}$ )	10	20	20	>20
21. Radyoaktivite ( $\text{Bq/L}$ )				

#### 2.1.2.1. Krom ve Biyolojik Önemi

Krom atom numarası 24, atom ağırlığı  $51.996 \text{ g mol}^{-1}$  olan bir geçiş elementidir. Yoğunluğu  $7.19 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Gümüş gibi parlak, mavimsi beyaz, kolay kırılan sert bir maden olan krom, havaya karşı çok dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı, paslanma olasılığı yüksek olan madenlerin çoğu ince bir krom tabakası ile kaplanır [49, 50].

Krom, metalurjide sert, dayanıklı alaşımların imalinde ve kimya sanayinde kullanılır. Kromun; demir, nikel, kobalt, volfram ve molibden ile alaşımları vardır. Demir ile olan ferro-krom alaşımına “çelik” denir. Zırh, uçak sanayii, çatal, kaşık, bıçak yapımında kullanılan çelik, korozyona, oksidasyona ve birçok kimyasal maddenin etkisine dayanıklıdır. % 10'dan fazla krom içeren çeliklere “paslanmaz çelik” denir. % 18 Cr ve % 8 Ni içeren alaşımlar en çok kullanılan paslanmaz çeliklerdir. Krom, kaplamacılıkta kullanılır. Otomobil tamponu ve kapı kolu gibi parçalar, kromla kaplıdır. Elektrik rezistansları da nikel-krom çeliklerinden yapılır. Yakutun kırmızı rengi, zümrütün yeşil rengi ve diğer birçok minerallerin renkleri hep çeşitli kromoksitlerden kaynaklanmaktadır [51].

Krom eksikliği, kurşun toksisitesini arttırırken, vücutta aşırı miktarda biriken  $Cr^{+6}$  farklı kanser tiplerinin oluşumuna neden olur. Düşük seviyede kroma maruz kalındığında, böbrek ve karaciğerde hasar oluşabilmektedir. Kan dolaşımı ve sinir dokularını da tahrip eden krom, sulu ortamlarda birikir. Yüksek dozda kroma maruz kalan sularda yaşayan balıkları yemek tehlikeli olabilmektedir [52].

$Cr^{+6}$  tuzları, karsinojenik özellik gösterdiği için içme sularının krom kirliliğinden korunması gerekmektedir. Krom tuzları, endüstriyel proseslerde, özellikle metalik kaplamalarda, boyalarda, patlayıcı madde, kağıt ve seramik endüstrisinde, tekstil boyalarında ve fotoğrafçılıkta kullanılır [53]. Çevre ve Şehircilik Bakanlığının yayınladığı “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde” verilen çeşitli sanayi atık sularında bulunan altı değerlikli krom’un alıcı ortama deşarj parametreleri Tablo 2.4’de verilmiştir [48].

$Cr^{+3}$  ve  $Cr^{+6}$  bileşikleri, deride alerjiye yol açabilir. Solunumla alınan krom tozları, farenjit ve bronşite neden olur. Almanlar 1936 yılında krom tozuna maruz kalan işçilerde akciğer kanserinin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Aynı zamanda  $Cr^{+6}$  iyonuna devamlı maruz kalındığında, işçilerde burun bölmesinin delindiği görülmüştür [54].

**Tablo 2.4.** Çeşitli sanayi atık sularında bulunan krom(VI) iyonunun alıcı ortama deşarj parametreleri [48].

SEKTÖR	BİRİM	KROM (Cr <sup>+6</sup> ) PARAMETRESİ	
		KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Maden Sanayii			
Çimento, Taş Kırma, Karo, Plaka İmalatı, Mermer İşleme, Toprak Sanayi, ve Benzerleri	(mg/L)	0.3	-
Petrol Sanayii			
Petrol Rafinerileri ve Benzerleri	(mg/L)	0.2	0.1
Hidrokarbon Üretim Tesisleri	(mg/L)	0.5	0.2
Deri, Deri Mamulleri ve Benzeri Sanayilerin Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	(mg/L)	0.5	0.3
Kimya Sanayi			
Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri	(mg/L)	0.5	0.3
Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri	(mg/L)	0.5	0.2
Metal Sanayii			
Genelde Metal Hazırlama ve İşleme	(mg/L)	0.5	0.5
Galvanizleme	(mg/L)	0.5	-
Dağlama İşlemi	(mg/L)	0.5	-
Elektrolitik Kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama	(mg/L)	0.5	-
Metal Renklendirme	(mg/L)	0.5	-
İletken Plaka İmalatı	(mg/L)	0.5	-
Sırlama, Emayeleme, Mineleme Tesisleri	(mg/L)	0.5	-
Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri	(mg/L)	0.5	-
Laklama/Boyama	(mg/L)	0.5	-
Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi	(mg/L)	0.5	-
Demir ve Demir Dışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme	(mg/L)	0.5	-
Seri Makina İmalatı, Elektrik Makinaları ve Techizatı, Yedek Parça Sanayii Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	(mg/L)	0.5	0.5
Taşıt Fabrikaları			
Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet ve Benzeri Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar	(mg/L)	0.05	-
Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektör Belirlemesi Yapılmayan Diğer Sanayiler	(mg/L)	0.5	0.5
Katı Artık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	(mg/L)	0.5	0.5

### 2.1.2.2. Çinko ve Biyolojik Önemi

Çinko, atom ağırlığı 65.39 g mol<sup>-1</sup> ve atom numarası 30 olan gümüş renkli bir geçiş elementidir. Çinko, mavimsi açık gri renkte, kırılğan bir metaldir. Kimyasal yönden aktif olduğu ve diğer metallerle kolay alaşım yapabildiği için endüstride birçok alaşım ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır [50, 55-57].

Düşük erime sıcaklığına sahip olduğundan, kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak da kullanılmaktadır. “Çinko

beyazı” veya “Çin beyazı” olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya olarak kullanılır [56, 58]. Çinko bileşiklerinden olan çinko sülfat (ZnSO<sub>4</sub>) dezenfektan madde olarak kullanılmaktadır. Zayıf bakterisit ve fungusit etki gösteren bileşiğin % 0.1-1’lik çözeltisi göz; % 4-5’lik çözeltisi cilt antiseptiği olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kibrit yapımında, kauçuk, merhem ve kozmetiklerin yapımında, plastik, sabun, baskı mürekkebi, ilaç, floresan ışık ve kuru pil üretiminde, metal para yapımında, otomotiv endüstrisinde, pirinç, nikelli gümüş, lehim vb. alaşımların elde edilmesinde, tıpta ve ağaç eşyaların korunmasında kullanılır [56]. Çevre ve Şehircilik Bakanlığının yayınladığı “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde” verilen çeşitli sanayi atık sularında bulunan çinko ağır metalinin alıcı ortama deşarj parametreleri Tablo 2.5.’de verilmiştir [48].

Çinko, kan harici dokularda ve vücut sıvılarında rastlanan en yaygın metal iyonudur [58]. Büyüme ve gelişmede, bağışıklık sisteminde, nörolojik fonksiyonlarda, yaraların iyileşmesinde, karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi ya da degradasyon gibi çeşitli metabolik işlemlerde ve hücrelerin çoğalmasında önemli role sahiptir. Hücrelerin uyarılmasında, hormonların salgılanmasında ve sinir uyarılarının iletilmesinde rol oynamaktadır. Aşırı çinko alımında; iştah ve bağışıklık sistemi aktivitesinin azalması, yaraların geç iyileşmesi, kolesterolün yükselmesi, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik ve yazmada zorluk çekme gibi problemler ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, böbrek yetmezliği, karın ağrısı, bulantı ve kusma gibi sorunlar da meydana gelmektedir [52, 57-59, 60]. Toprakta, çinko konsantrasyonu fazla olduğu zaman bitkide kök gelişimi azalır, fosfor ve demir alınımı azalır [56]. Kimyasal bileşikler, antropojenik etkiyle, hava, su ve toprağa dağılmaktadır. Çevreye yayılan ve artan ağır metal konsantrasyonlarının, yaşayan organizmalara zarar verdiği düşünülmektedir [61].



**Tablo 2.5.** Çeşitli sanayi atık sularında bulunan çinko ağır metalinin alıcı ortama deşarj parametreleri [48].

SEKTÖR	BİRİM	ÇİNKO (Zn) PARAMETRESİ	
		KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Maden Sanayii			
<b>Kadmiyum Metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madencilği, Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler, Kalsiyum, Florür, Grafit ve Benzeri Cevherlerin Hazırlanması</b>	(mg/L)	3	-
<b>Seramik ve Topraktan Çanak-Çömlek Yapımı ve Benzerleri</b>	(mg/L)	3	-
Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretme Tesisleri			
<b>Kapalı Devre Çalışan Endüstriyel Soğutma Suları</b>	(mg/L)	4.0	-
Tekstil Sanayii			
<b>Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri</b>	(mg/L)	12	10
Petrol Sanayii			
<b>Hidrokarbon Üretim Tesisleri</b>	(mg/L)	1	0.5
Kimya Sanayi			
<b>Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri</b>	(mg/L)	4	3
<b>Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri</b>	(mg/L)	1	0.5
Metal Sanayii			
<b>Genelde Demir-Çelik Üretimi</b>	(mg/L)	-	4
<b>Genelde Metal Hazırlama ve İşleme</b>	(mg/L)	5	3
<b>Galvanizleme</b>	(mg/L)	5	-
<b>Dağlama İşlemi</b>	(mg/L)	5	-
<b>Elektrolitik Kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama</b>	(mg/L)	3	-
<b>Sıcak Galvanizleme Çinko Kaplama Tesisleri</b>	(mg/L)	5	-
<b>Akü İmalatı, Stabilizatör İmali, Birincil ve İkincil Akümülatör, Batarya ve Pil İmalatı ve Benzeri</b>	(mg/L)	5	-
<b>Sırlama, Emayeleme, Mineleme Tesisleri</b>	(mg/L)	2	-
<b>Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri</b>	(mg/L)	3	-
<b>Metal Cilalama ve Vernikleme Tesisleri</b>	(mg/L)	3	-
<b>Laklama/Boyama</b>	(mg/L)	3	-
<b>Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi</b>	(mg/L)	5	-
<b>Demir ve Demir Dışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme</b>	(mg/L)	5	-
Taşıt Fabrikaları			
<b>Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet ve Benzeri Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar</b>	(mg/L)	2	-
<b>Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektör Belirlemesi Yapılamayan Diğer Sanayiler</b>	(mg/L)	5	-
<b>Katı Artık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri</b>	(mg/L)	5	-

## 2.2. Algler

Kelime anlamı olarak yosun olarak adlandırılan algler, çok sayıda taksonomik bölümden oluşan oldukça fazla sayıda organizma içeren bir grubu temsil eder. Genel olarak fotosentetik ve akuatik bitki benzeri organizmalar olarak anılırlar. Ancak alglerin gerçek kökleri, sapları, yaprakları, damar dokusu ve basit üreme yapıları yoktur. Biyosferde her yere yayılmışlardır ve çok çeşitli koşullarda yetişebilirler. Tatlısular, çok tuzlu ortama kadar birçok sucül ortamda (deniz, tatlı su kaynağı olan göl, kaplıcalar ve su birikintileri) veya nemli toprak ve hayvanların vücutlarında da kültürlenebilirler. Çoğu mikroskopik olan alglerin bazı örnekleri 50 m uzunluğuna ulaşmaktadır. Algler çok geniş bir genetik çeşitlilik gösterirler ayrıca tek veya çok hücreli olarak, koloni halinde ve filamentli yapıda bulunabilirler. Aynı zamanda mercan kayalıklarının temel bileşeni olarak da bilinirler. Hücrelerinde bulunan klorofil pigmentleri sayesinde fotosentez yapabilirler. Alglerin insan ve hayvan solunumu için gerekli olan global oksijen üretiminin % 73-87'sinden sorumlu oldukları tahmin edilmektedir. Alglerin birçok türü akuatik ekolojide önemli rol oynamaktadır [62].

### 2.2.1. Biyosorpsiyon Yönteminde Alglerin Kullanılması

Atık sulardan algler yoluyla ağır metallerin uzaklaştırılması uzunca bir süredir bilinen ekonomik bir yöntemdir. Algler, bakteriler, cyanobakteriler ve mantarlar gibi pek çok canlı organizma grubu ya da bu organizmalardan elde edilen partiküllerle ağır metaller sucül ortamdan uzaklaştırılmak için kullanılmıştır [63-66].

De Filippis ve Pallaghy (1994), tatlı sulardan denizlere kadar çok geniş bir yaşam alanına sahip olan ve çok yoğun miktarlarda bulunan mikroalglerin, ağır metalleri sulardan uzaklaştırılması konusunda önemli bir yeteneğe sahip olduğunu açıklamışlardır [67]. Aynı zamanda alglerin kolaylıkla kültüre edilebilmesi de tercih edilmelerinin bir diğer nedenidir. Yapılan bu uzaklaştırma işlemleri sonucunda su elverişli bir ortam haline getirilerek alg kütlesi elde edilir. Geri kazanım dediğimiz işlemler ile organizmanın hücre çeperi veya hücre içine aldığı bu metaller tekrar geri kazandırılabilir. Elde edilen alg kütlesi ise yağ, gübre ve yem kaynağı olarak kullanılır [21].

Alglerin metal alım yeteneği türden türe büyük oranda değişmektedir. Herhangi bir metal için aynı tür veya aynı türün alt türleri arasında bile değişimler

görülmektedir. Sözü edilen farklılıkların, farklı çalışmalarda değişken deneysel koşullarından (sıcaklık, pH ve metal konsantrasyonları gibi) doğabileceği düşünülmektedir [68]. Hücre çeperi özellikle pek çok algde metaller için temel bağlanma yeri olarak görülür. Farklı alg türlerinin hücre çeperi kompozisyonu, büyüklüğü ve şeklindeki değişiklikler metal bağlama miktarını etkileyebilir. Ayrıca hücre yoğunluğu ya da biyomas ağır metallerin uzaklaştırılmasını etkilemektedir [69]. Bazı algler özel metal iyonlarının alımı için çok uygun olmalarına karşın bazıları böyle özellikler göstermez ve sadece birkaç metal iyonunu alabilir [68].

Alglerin metal soğurum yeteneği diğer organizmalar ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Yaygın olarak kullanılan iyon değiştiriciler ve reçinelerin metal uzaklaştırma etkisi çok düşük ya da çözeltide 10 mg L<sup>-1</sup> metal derişimin altındadır. Buna karşın algler, düşük metal derişimlerine sahip çözeltilerden bile metal iyonlarının neredeyse tamamını uzaklaştırabilmektedir [68].

Uzaklaştırma çalışmalarında canlı ya da ölü hücreler kullanılmaktadır. Abu Al-Rub ve ark. (2006), uygulamalarında daha çok cansız biyoması tercih etmektedirler. Bunun sebebi canlı hücrelerin varlıklarını sürdürebilmek için besleyici elementlere ihtiyaç duymalarıdır. Bu da ortama ekstradan besin takviyesi anlamına gelir. Ancak cansız biyomasın böyle bir ihtiyacı söz konusu değildir, ayrıca metal iyonlarının toksisitesinden de etkilenmez. Ortamdan uzaklaştırılan metaller pek çok kimyasal veya fiziksel yöntem ile biyomastan kolaylıkla geri alınabilir ve biyomas ekonomik olarak tekrar kullanılabilir [45]. Buna karşın Trollope ve Evans (1976), Wong ve Pak (1992), Wong ve ark. (2000), yaptıkları çalışmalarda, özellikle düşük yoğunluklardaki metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması için canlı hücrelerin daha etkili olduğunu göstermişler. Ayrıca araştırmacılar tarafından, ağır metal bulunduran bölgelerden izole edilmiş dayanıklı mikroalg türlerinin, ağır metal bulundurmayan yerlerden elde edilen türlere göre daha yüksek temizleme kapasitesine sahip olduğu da saptanmıştır [70-72].

Organizmaların metal bağlama kapasitesileri genel olarak hücre duvarı bileşimine ve metal iyonu yoğunluğuna bağlıdır. Yani ağır metal uzaklaştırılması amacı ile kullanılacak en uygun organizmayı seçmek için ortamda bulunan metallerin hangi miktarlarda bulduklarının bilinmesi de gerekmektedir. Ayrıca en uygun biyokütlenin belirlenmesi de ortamda bulunan metallere bağlıdır. Ağır

metallerle kirlenmiş alanların temizlenmesinde mikroalg türü kullanılacak ise yöntemin endüstriyel olarak kullanımı için farklı bilim dallarının bir arada çalışması gerektiği de vurgulanmıştır [73].

### **2.2.2. Ağır Metallerin Algere Etkisi**

Algler sucul ekosistemdeki besin zincirinin ilk halkasını oluştururlar. Bivalv molluskaların bütün gelişim evreleri, zooplankton (rotifer, kopepod ve karides), bazı krustasean ve balık türlerinin larval evreleri için temel besin kaynağı alglerdir. Alglerin besinsel değeri ise şekil, büyüklük, sindirilebilirlik ve toksisiteyi içine alan çeşitli özelliklere göre değişmektedir. Alglerin biyokimyasal bileşimi (yağ asitleri, steroller, aminoasitler, şekerler, mineraller ve vitaminler) besin zincirinin diğer trofik düzeylerinin ve besin niteliğinin belirlenmesinde önemli düzeyde işlevseldir. Ağır metal ve diğer stres etmenleri alglerin biyokimyasal bileşim üzerinden besin değerini etkiler. Ağır metal birikiminin en önemli basamağının da, besin zincirinin temelini oluşturan alglerin olduğu vurgulanmaktadır [74].

#### **2.2.2.1. Hücreye Etkileri**

##### **a. Enzim Aktivitesi ve Metabolik Yollara Etkileri**

Yüksek metal konsantrasyonları, fotosentez, solunum ve biyolojik moleküllerin sentezi gibi biyokimyasal ve fizyolojik fonksiyonları kontrol eden enzim sistemleri üzerine toksik etkilere neden olmaktadır [75].

##### **b. Fotosentez**

Çoğu ağır metalin alglerdeki CO<sub>2</sub> alınımını ya da O<sub>2</sub>'in evolüsyonunu inhibe ettiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra metal stresini değerlendirmek için alglerdeki fotosentez hızı sıklıkla ölçülmektedir [75]. Ağır metallerin doğrudan fotosentez yoluna zarar verdiği veya iyon dağılımını bozduğu ya da enzim aktivitesini engelleyerek veya non-fotosistem membran permabilitesi üzerine etki ederek fotosentez hızını etkilediği gözlenmiştir [76].

##### **c. Pigmentler**

Fotosentetik pigment konsantrasyonları kolayca ölçülebilmektedir. Bu nedenle regülatör amaçlar için sıklıkla stres ölçümünde kullanılırlar. Sıklıkla ölçülen pigment klorofil-*a* olmasına karşın karotenoidler de ağır metal stresinden sorumludurlar [77]. Alglerde klorofil içeriğindeki bir düşüş, yoğunluktaki bir

değişmeye bağlı olabilir. Bu düşüş pigmentte herhangi bir zarar olduğu anlamına gelmez. Saint-Louis ve ark. (1994), *Pavlova lutheri* popülasyonunda hücre yoğunluğundaki azalmaların klorofil konsantrasyonunda düşüşe neden olduğunu rapor etmişlerdir [78].

#### **d. Biyolojik Makromoleküller**

Ağır metaller, hücrelerdeki organik makromoleküllerin göreceli miktarında değişikliğe neden olabilmektedirler. Örneğin yüksek Ni düzeyleri, *Heamatococcus* alginin protein ve karbonhidrat içeriğinde düşüşe neden olurken [79] düşük Cd düzeyi *Selesnastrum capricornutum* mavi yeşil alginde lipid ya da protein sentezine oranla karbonhidrat sentezinin daha yüksek olmasına neden olmuştur [80].

#### **e. Büyüme ve Yoğunluğa Etkileri**

Toksikantların moleküler düzeydeki etkileri sıklıkla büyüme hızındaki düşüş ya da büyümenin lag fazının bozulması şeklinde görülmektedir. Büyüme hızındaki değişiklikler, standart toksisite testleri için de oldukça uygundur. Ayrıca besin zincirindeki alglerin konumu düşünüldüğünde azalan alg büyümesi daha yüksek düzeylerdeki tüketicileri etkilemektedir [81].

#### **2.2.3. Alglerin Ağır Metalleri Tolerans Mekanizmaları**

Bitki ve algler üzerine metal toksisitesi son yıllarda çalışılmasına karşın, toksisiteye neden olan mekanizmalar üzerindeki (alglerde metallerin neden olduğu oksidatif stres gibi) araştırmalar yoğunlaşarak sürmektedir [74, 82, 83].

Metal toksisitesinin hücre yüzeyi ya da hücre içi birikimle ilgili olduğu belirtilmektedir. Toksikite, proteinlerdeki sülfidril grubuna metal bağlanmasından, temel elementlerin yer değiştirmesinden ya da protein yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır [82, 83]. Bu durumun canlı sistemleri içine alan oksidatif stresle ilgili olduğu da düşünülmektedir [74, 83].

Algler, hücre yüzeyindeki metallerin bağlanma bölgelerinin azaltılması, metabolizmaya bağımlı ağır metal alınımının inhibisyonu, genetik adaptasyon, morfolojik değişiklikler ve hücre içi detoksifiye edici mekanizmalar ya da hücre içi depolama bölgeleri sayesinde hücresel düzeyde ağır metal stresini tolere edebilmektedirler [75]. Mikroorganizmalar, düşük hücre içi konsantrasyonlarını koruyarak, enzimatik detoksifikasyon yaparak, hücre içi metal-bağlayıcı polimerler

sentezleyerek, hücre yüzeyine bağlanarak ya da hücre yüzeyindeki çözünmez metal komplekslerinin presipitasyonunu içeren mekanizmaları aktive ederek de ağır metal stresini tolere edebilmektedirler [84]. Metallothioneinler gibi sitoplazmik şelatörler de mavi-yeşil alglerdeki metal stresinin detoksifiye edilmesinde önemli bir rol oynarlar [14].

#### **2.2.4. Ağır Metallerin Alglerde Birikim Bölgeleri**

Alglerde metal birikimi, hücre yüzeyindeki; hücre duvarı, membran ya da musilajlarla, organellerle, sitoplazmik ligandlar ve sitoplazmik yapılarca yani iç absorpsiyonla olmaktadır [73].

##### **2.2.4.1. Hücre Yüzeyleri**

Algler içerdikleri, protein, vitamin, polisakkarit ve yağ asitlerinden dolayı, hidroksil (-OH), fosforil (-PO<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), amino (-NH<sub>2</sub>), karboksil (COOH), sülfidril (-SH) ve tiyol gibi spesifik fonksiyonel gruplara sahiptirler. Metaller alg yüzeyindeki bu fonksiyonel gruplara bağlanmaktadır [75].

##### **2.2.4.2. Organeller ve Hücre Altı Bileşenleri**

Bir metal hücre içine girdiğinde ya hücre içi bileşenlere bağlanır ya da presipite edilir [14]. Biyolojik makromoleküller ve enzimler, fonksiyonel gruplar olarak ya da kofaktör olarak metallere gereksinim duyarlar. Metaller, ökaryotik alg ve mavi-yeşil alglerin hücre içi metal-bağlayıcı proteinlerinde, polifosfat yapılarında ve bazı ökaryotik alglerin vakuollerinde akümülyasyon yoluyla detoksifiye edilmektedirler [85, 86].

### **2.3. Geleneksel Metal Giderim Yöntemleri**

Ağır metal giderimi için birçok yöntem kullanılmış aynı zamanda yeni ayırma teknikleri de geliştirilmiştir [87-89]. Kimyasal çöktürme, ters osmoz, iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyon yöntemi gibi ikincil bir arıtım gerektiren klasik arıtma yöntemleri uzunca bir süredir uygulanmaktadır [90, 91]. Fakat özellikle düşük metal iyonu konsantrasyonlarında arıtma veriminin düşük olması, yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksekliği ve yeni kirleticilerin oluşması gibi nedenlerden dolayı bu geleneksel yöntemlerde pratik ve ekonomik olmamaktadır. Tablo 2.6.'da ağır metal gideriminde kullanılan bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları detaylı olarak açıklanmaya çalışılmıştır [92].

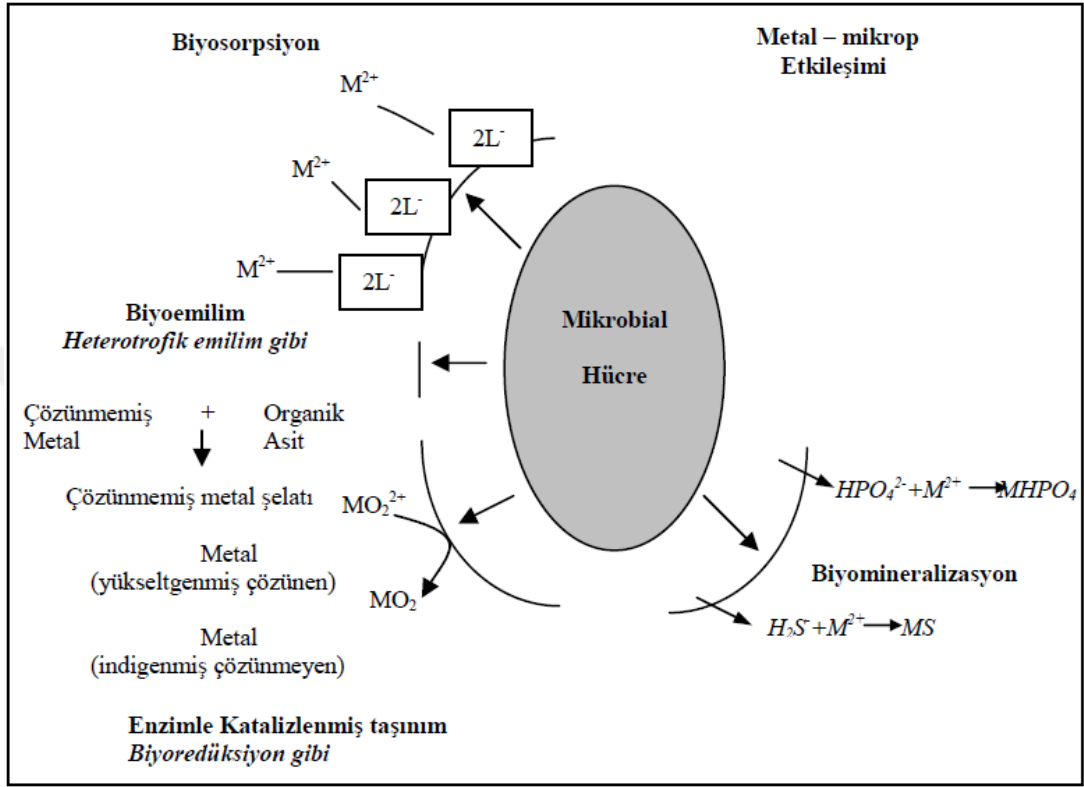
**Tablo 2.6.** Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları [92].

<b>METOT</b>	<b>AVANTAJ</b>	<b>DEZAVANTAJ</b>
<b>Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon</b>	Basit Ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma Etkin değil Aktif çamur oluşumu
<b>Elektrokimyasal Yöntemler</b>	Metali geri elde etme	Pahalı olması Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması
<b>Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenme</b>	İnaktivasyon	Ortam hassasiyeti
<b>İyon Değişimi</b>	Etkin artırım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere hassas ve reçinelerin pahalı olması
<b>Buharlaştırma</b>	Saf atık elde etme	Fazla enerji gereksinimi Pahalı olması Aktif çamur oluşumu
<b>Ters Osmoz</b>	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç Membran boyutu Pahalı olması
<b>Adsorpsiyon</b>	Sorbentlerin aktif karbon olarak kullanımı	Tüm metaller için uygulanamaması

### 2.3.1. Biyosorpsiyon

İnsanların tüketim hızına yetişmeye çalışan teknolojik gelişmeler, toksik metal kontaminasyonlarının da asıl kaynağını oluşturmaktadır. Bu toksik metallerin neden olduğu su kirliliğinin çözümü çok uzun bir süredir sorun oluşturmaktadır. Biyosorpsiyon da bu çözümün bir parçası olabilmek için ortaya atılmıştır [91]. Geleneksel arıtma teknolojilerinin belirtilen dezavantajlarından dolayı araştırmalar daha ekonomik, etkili ve emniyetli teknolojilerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Son yıllarda klasik arıtım tekniklerinin dezavantajlarını en aza indirmek için mikroorganizmaların metal iyonlarını adsorplama yeteneklerinden yararlanılmıştır. Bu yöntemin bakteri, yengeç kabukları, fungus ve alg gibi biyomateryaller kullanılarak metal içeren düşük konsantrasyon ve yüksek hacimli atık suların iyileştirilmesi için uygun maliyetli biyoteknolojik bir yöntem olduğu bilinmektedir. Kısaca biyosorpsiyon, biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddelerin hücre yüzeyi veya içinde akümüle edilmesidir. Son yıllarda biyosorpsiyon yöntemi, metal uzaklaştırma işlemi için en uygun alternatif yöntemlerden birini oluşturmaktadır [93-95].

Biyosorpsiyon işleminde kullanılan bu organizmaların hücre yüzeyleri negatif yüklü olup sahip oldukları bu özellik sayesinde pozitif yüklü metal iyonlarını negatif yüklü hücre yüzeyleri ile adsorbe edebilmektedirler [96, 97]. Şekil 2.1.'de metal ve mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizmaları şema olarak gösterilmiştir [98].



Şekil 2.1. Metal ve mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizmaları [98].

### 2.3.1.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyon işleminde pH, sıcaklık değerleri ve biyokütlelere uygulanan ön işlemler biyosorpsiyonun verimini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu etkiler her organizma türü için farklı olabilmektedir. Sıcaklık ve pH gibi biyosorpsiyonda çok fazla önemi olan parametrelerin biyosorpsiyon sürecine etkisi birbirinden bağımsız olup sıcaklık ve pH'ın aynı veya zıt yönde azalış ve artışlarından sistem farklı yönde etkilenmektedir. Bunun yanı sıra farklı organizmaların aynı ortam koşullarında farklı giderim kapasiteleri sağladığı görülmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı farklı türlerle yapılan biyosorpsiyon çalışmaları geniş pH ve sıcaklık aralıklarında yapılmalı ve optimum işletme koşulları belirlenmelidir [99]. Bunlara ek olarak biyosorpsiyon kinetiğinin; konsantrasyon, biyokütle miktarı, karıştırma hızı ve çözelti pH'ı gibi fizikokimyasal faktörlere de bağlı olduğu belirtilmiştir [100].



**a. Karıştırma Hızı:** Yöntemin gerçekleştiği ortamdaki karıştırma hızı, metal biyosorpsiyonuna etki eden faktörlerden birisidir. Biyosorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına da bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Yapılan çalışmalarla karıştırma hızının artması ile adsorpsiyon hızını yavaşlatan yüzey film kalınlığında azalma meydana geldiği bulunmuştur. Bunun da maddenin partikül yüzeyine daha kolay ulaşmasını sağladığı ifade edilmiştir [101, 102]. Benefield ve ark. (1982) sentetik kauçuk ham maddesi tozu üzerine palmiye yağı adsorpsiyonunu incelediği bir çalışmada karıştırma hızının artması ile yağ adsorpsiyonu hızının ve yağ gideriminin arttığını belirtmiştir [101].

**b. pH:** Biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametre de ortamın pH'ıdır. Daha önce yapılan çalışmalar hafif asidik pH'ların daha iyi bir adsorpsiyon sağladığını göstermiştir. Miranda ve ark. (2012a) yapmış oldukları çalışmada pH'ın metal giderimi için önemli bir parametre olduğunu vurgulamış ve yaşayan organizmalar için en yüksek metal giderimini pH 5-5.9, ölü organizmalar için pH 2 olarak bildirmişlerdir [103].

**c. Sıcaklık:** Sıcaklık biyosorpsiyonu etkileyen diğer önemli bir faktördür. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar sıcaklığın, organizmanın canlı veya cansız olarak kullanımına bağlı olarak ya da uzaklaştırılan maddenin çeşidine göre değişiklik gösterdiği bildirmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda biyosorpsiyonunun ilk anlarında artan sıcaklık sebebiyle biyokütleyle bağlanan iyonların, tekrar biyokütleden salınma eğiliminde olduğu gözlenmiştir [104, 105]. Deng ve ark. (2007) benzer sıcaklık aralıklarında gerçekleştirdiği çalışmada sıcaklık artışı ile biyosorpsiyonun arttığını ve gerçekleşen reaksiyonun endotermik olduğunu belirtmişlerdir [106]. Bu sonuçların yanı sıra Kuyucak ve Volesky (1989) *Ascophyllum nodosum* biyokütlesi ile Co giderimini çalışmışlar ve sıcaklığın 4°C'den 23°C'ye yükselmesi sonucu iyonların giderim yüzdesinin % 50-70 arttığını kaydetmişlerdir. Ancak sıcaklık 40°C'ye çıktığında az miktarda tutunmanın gerçekleştiğini, 60°C ve üzeri sıcaklıklarda ise biyosorbentin yapısında meydana gelen değişimler veya biyokütlenin bozulmasından dolayı biyosorpsiyon kapasitesinde azalma meydana geldiğini belirtmişlerdir [107]. Verilen bilgiler ışığında sıcaklık artışının biyosorpsiyon kapasitesini arttırdığı ancak belirli bir seviyeden sonra biyosorpsiyonu olumsuz yönde etkilediği anlaşılmaktadır.

**d. Biyokütle Miktarı:** Biyosorpsiyon yöntemlerine etki eden önemli faktörlerden biri de biyokütle miktarıdır. Genel bir kural olarak sabit bir başlangıç metal konsantrasyonunda biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon veriminin de arttığı bilinmektedir. Yu ve ark. (2003) Akçaağaç talaşı ile gerçekleştirdikleri krom(VI) giderimi çalışmalarında biyokütle miktarı artışı ile biyosorpsiyon veriminin artmasının arasındaki ilişkiyi daha yüksek biyokütle miktarlarında iyonlar açısından daha büyük bağlanma bölgeleri veya yüzey alanı oluşması şeklinde ifade etmişlerdir [99].

### **2.3.1.2. Biyosorpsiyon Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları**

#### **Biyosorpsiyonun Avantajları**

1. Biyokütle genellikle atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir.
2. Biyokütle canlı veya cansız olarak kullanılabilir. Cansız biyosorbentlerde üreme parametreleri elimine edildiği için artı bir avantaj sağlar.
3. Metal giderimi çok hızlıdır biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır.
4. Metal desorbe edilebilir veya geri kazanılabilir.
5. Düşük metal konsantrasyonları için de kullanılabilir.
6. Sistem matematiksel olarak tanımlanabilir.

#### **Biyosorpsiyonun Dezavantajları**

1. Hücre yüzeyi çok hızlı bir şekilde metale doygun hale gelmektedir. Yüzeyde metali tutan yerler dolduğunda daha ileri arıtım için metali desorbe etmek gerekmektedir.
2. Ölü hücreler çökmeyi kolaylaştıran metalin değerliğini biyolojik olarak değiştirme potansiyeline sahip değildir.
3. Adsorpsiyon pH ve sıcaklık gibi parametrelere duyarlıdır.
4. Organik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildir.
5. Canlı hücreler metal toksisitesinden etkilenip savunma mekanizmalarını devreye sokarak daha az giderim yapabilir [108, 109].

### **2.4. LİTERATÜR ÖZETİ**

Ahuja ve ark. (1999a), yürüttükleri bu çalışmada *Oscillatoria angustissima* organizması ile  $Zn^{+2}$  iyonun biyosorpsiyonunun etkileri çalışılmıştır. Yapılan

araştırma sonucunda *Oscillatoria angustissima* ile  $Zn^{+2}$  biyosorpsiyonun hızlı ve çok yüksek bir kapasitede olduğu bildirilmiş, parametreler ışığında pH'ın bağımlı, sıcaklığın bağımsız bir parametre olduğu kaydedilmiştir. Biyomasın önceden işlem görmesi *O. angustissima* organizmasının biyosorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemediği belirtilmiştir. Bunun yanı sıra iyokütleyle bağlanmış çinkonun EDTA (10mM) kullanılarak etkinleştirilebilir olduğu gözlemlenmiştir [17].

Ahuja ve ark. (1999b), *Oscillatoria angustissima* organizması ile Co metalinin biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. Yürütülen bu çalışmada *Oscillatoria angustissima* mikroalgi ağır metal solüsyonu ile muamelesinin ilk 15 dakikası içerisinde, sulu çözeltideki Co miktarında hızlı bir adsorbans kaydedilmiştir. Çalışmada Freundlich modeli kullanılmıştır ve kobaltın düşük denge konsantrasyonları kullanılarak yüksek adsorplama elde edildiği gözlemlenmiştir. Adsorplamada pH bağımlı, sıcaklık ise bağımsız bir parametre olarak kaydedilmiştir.  $Na_2CO_3$  (1.0 mM) ilave edilmiş olan biyomasda  $Co^{+2}$  iyonunun biyosorpsiyonunun yaklaşık % 76 olduğu diğer bilgiler arasındadır [110].

Tien (2002), farklı hücre yüzeyi özelliklerine sahip 4 mikroalg türünün (*Oscillatoria limnetica*, *Anabaena spiroides*, *Eudorina elegans* ve *C. vulgaris*) bakır(II), kadmiyum(II) ve kurşun(II) iyonlarını soğurum değerlerini araştırmıştır. Çalışma sonucunda tüm alg türlerinin üç metal arasından en yüksek oranda kurşunu soğurduğu bildirilmiştir. Soğurum etkilerinin başlangıç metal derişimi ile değiştiği belirlenmiş ve yüzey alanı/kuru ağırlık oranının soğurum etkinliği ve algde işleyiş yönünden önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Ayrıca metal bağlama yeteneği ve musilaj oranı arasında hiçbir ilişkinin olmadığı belirtilmiştir [111].

Mohapatra ve Gupta (2005) bu çalışmada *Oscillatoria angustissima* mikroalginin tekli, ikili ve üçlü metal solüsyonlarının eş zamanlı sorpsiyonunu ve pH'ın bu duruma etkisini araştırmışlardır. Araştırma sonunda metal etkileşimlerinin en iyi pH aralığının 4.0 ila 5.0 arasında olduğu, bunun da tüm metal iyonlarının birlikte kullanılabilirliğini arttırdığı ortaya çıkmıştır. Tek metal için sorpsiyon kapasitesi sırasıyla  $Zn(II) > Co(II) > Cu(II)$  olmak üzere azalış göstermiş, ikili birleşme serilerinde ise sıralama  $Cu(II) > Co(II) > Zn(II)$  şeklinde olmuştur. Metallerin üçününde birlikte kullanılarak etkisine bakıldığında çinkonun emiliminin

üzerindeki bakırın kısıtlayıcı etkisine karşın, kobaltın arttığı kaydedilmiş ve diğer taraftan kobaltın emiliminin üzerindeki çinko ve bakırın engelleyici etkisi çalışmanın verileri arasında yer almıştır [112].

Singh (2007a), mavi yeşil aglerden *Oscillatoria* sp. ve *Spirogyra* sp. alglerini kullanarak sulu çözeltilerden Ni(II) iyonunun uzaklaştırılmasını çalışmıştır. Yürüttüğü bu çalışmada türler kurutulmuş olarak işleme alınmış, sıcaklık, pH, alg dozu, başlangıç iyon konsantrasyonu ve temas süresinin fonksiyonları incelenmiştir. Algal biyomasın metal adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç iyon konsantrasyonunun artması ile arttığı bildirilmiştir. Nikel iyonlarının uzaklaştırılmasında *Oscillatoria* sp. mikroalginin *Spirogyra* sp.'e göre daha üstün bir biyosorbent olduğu gözlemlenmiştir. İki biyomasa yapılan çalışmada da sıcaklık artışının biyosorpsiyonda artışa neden olduğu bulunmuştur [113].

Dabbagh ve ark. (2007), *Oscillatoria homogenea* cyanobakterisinin kararlı stronsiyum ve stronsiyum 90 metalinin biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyonunu çalışmışlardır. Stronsiyum için optimum pH'ın  $9 \pm 0.3$  olduğu kaydedilmiş ve mavi-yeşil algdeki biyomas artışının biyosorpsiyonu yükselttiği bildirilmiştir. Sıvı kültürde filamentli hücre miktarı  $21.2 \text{ mm}^3 \cdot \text{ml}^{-1}$ , başlangıç stronsiyum konsantrasyonu  $1000 \text{ nM} \cdot \text{ml}^{-1}$  iken maksimum stronsiyum gideriminin  $455.34 \text{ nM} \cdot \text{ml} \cdot (\text{mm}^3)^{-1}$ ,  $6590 \text{ nM} \cdot \text{ml}^{-1}$  olduğunda ise giderimin  $235.40 \text{ nM} \cdot \text{ml} \cdot (\text{mm}^3)^{-1}$  olduğu kaydedilmiştir. Aydınlatma miktarı  $1200 \text{ Lux}$  olduğunda maksimum giderimin  $58.62 \text{ nM} \cdot \text{ml} \cdot (\text{mm}^3)^{-1}$  olduğu çalışma bulguları arasındadır [114].

Singh (2007b), yapmış olduğu bu çalışmada ölü *Oscillatoria* sp. mikroalgini kullanarak sulu çözeltilerden Zn(II) iyonunun uzaklaştırılmasında etkili bir tür olup olmadığı araştırılmıştır. Zn(II) iyonunun biyosorpsiyonu için optimum başlangıç pH'ı 6.0 olarak kaydedilmiştir. Çinkonun emiliminin ilk 10 dakika içerisinde çok hızlı olduğu ve başlangıç iyon konsantrasyonunun artmasıyla emilimin daha da arttığı belirtilmiştir. Sıcaklık için ise çinkonun ortamdaki uzaklaştırılmasında pozitif bir etkiye sahip olduğu vurgulanmıştır. Aynı zamanda 0.1 N HCl kullanılarak çinko iyonları tekrar geri kazandırılmıştır [115].

Katircioğlu ve ark. (2008), Mogan Gölü'nden izole ettikleri *Oscillatoria* sp. H1 mikroalginin canlı ve ısı ile inaktive edilmiş kuru biyomasları ile sulu

çözeltilerden kadmiyum(II) iyonunun uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. 25-250 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon değerleri içinde başlangıç Cd(II) konsantrasyonu 100 mg L<sup>-1</sup> olan çözeltilerde biyosorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir. Düz alginat taneleri, kuru biyomas, canlı *Oscillatoria* sp. H1 ve ölü *Oscillatoria* sp. H1 için maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 21.2, 30.1, 32.2 ve 27.5 mg g<sup>-1</sup> olarak verilmiş ve maksimum adsorpsiyonun pH 6.0 olduğu kaydedilmiştir. Çalışmada biyosorpsiyon dengesinin yaklaşık bir saat içinde kurulduğu bildirilmiştir. Aynı zamanda biyosorpsiyon işlemi için kullanılan alginat yosun tanelerinin 0.1 mol/L HCl solüsyonu kullanılarak yaklaşık % 85 oranında tekrar geri kazandırıldığı da bulgular arasındadır [116].

Arimachalam ve ark. (2009), deri sanayisi atıkları üzerinde entegre ve etkin bir atık arıtım ve geri dönüşüm süreci geliştirmek için ekonomik öneme sahip olan *Oscillatoria* cyanobakterisini serbest ve laboratuvar ortamında olmak üzere iki şekilde de kullanmışlardır. Çalışmada atık suların başlıca fiziko-kimyasal parametreleri ve krom (Cr), bakır (Cu) ve çinko (Zn) gibi ağır metallerin analizlerinin yapıldığı bildirilmektedir. *Oscillatoria* ile gerçekleştirilen bu çalışmada atık sulardaki ağır metal iyonlarının önemli ölçüde azaldığı ve pH'ın nötr'e yaklaştığı kaydedilmiştir. Ayrıca *Oscillatoria* alginin serbest ve kontrol altında tutularak kullanılmaları, fiziko-kimyasal parametreleri ve ağır metal düzeyleri karşılaştırılmış, sonuç olarak laboratuvar ortamındaki düzenekte atık su giderimini daha etkin olduğu kaydedilmiştir [117].

Priyadarshani ve ark. (2011) yapmış oldukları bu çalışmada, tehlikeli maddelerin neden olduğu çevre kirliliğini önlemek için son yirmi yılda oldukça dikkat çekici bir meblağ ödendiği ve bu sebeple de çöktürme, buharlaştırma, iyon değişimi gibi çok sayıda metot geliştirildiği ancak bu metotlarında birçok dezavantajları olduğu tekrar vurgulanmıştır. Bu bilgiler ışığında doğada bol miktarda bulunan biyolojik ajanlara yönelim gerçekleşmiş ve mikroalglerin çevredeki bu toksik maddelerin uzaklaştırılmasında potansiyel bir emici olduğu belirtilmiştir. Atık su arıtma tesislerinde kullanılan mikroalgal biyokütlenin hem ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılırken hem de temizlik ve su arındırma işlemi için gerekli olan toksik kimyasalların daha az kullanılmasını sağladı bildirilmiştir. Ayrıca bu canlıların içine aldıkları toksik maddeleri bünyelerinde biriktirdikleri, adsorbe

ettikleri ya da önemli düzeyde metabolizmalarında yaktıklarını da belirtmişlerdir [118].

Dubey ve ark. (2011) yapmış oldukları bu çalışmada, endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında potansiyel verim alınabilecek cyanobakterilere ait çevreci türleri araştırmışlardır. Biyosorpsiyon kapasiteleri yüksek olan bazı potansiyel cyanobakteri türleri *Oscillatoria* sp., *Synechococcus* sp., *Nodularia* sp., *Nostoc* sp. ve *Cyanothece* sp. olarak sıralanmaktadır. Tüm türlerin kirletici maddeyi hem bireysel hem de karışık olarak çeşitli konsantrasyonlarda uzaklaştırdığı vurgulanmıştır. Çalışılmış olan cyanobakteri türlerinin kirletici maddeyi uzaklaştırma yüzdeleri 5 ppm'de maksimum % 97.0 - 99.6 olduğu, 10 ppm'de maksimum % 95.5 - 99.7 arasında, karışık kültürlerde ise 10 ppm'de maksimum % 96.0 - 100 arasında değişiklik gösterir iken 5 ppm'de maksimum olarak % 99.3 - 100 arasında değişiklik gösterdiği bildirilmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada kirliliğin kontrolü için etkili ajanlar olarak doğal kaynakların potansiyeline dikkat çekilmiştir [119].

Shashirekha ve ark. (2011) yapmış oldukları çalışmada, dericilik endüstrisinin çevreye olan olumsuz etkilerinin mavi yeşil algler kullanılarak nasıl uzaklaştırıldığına dikkat çekmişlerdir. Sentetik BCS ve ECL solüsyonundan  $Cr^{+3}$  iyonunun uzaklaştırılmasında *Spirulina* sp., *Oscillatoria* sp. ve *Synechocystis* sp. türlerinin her biri ayrı ayrı ve birlikte kullanılarak bir fizibilite çalışması yapılmıştır. Bu türlerle yapılan çalışmalarda çeşitli konsantrasyonlarda gözle görülür bir azalma görülmüştür. Üç değerlikli kromun hemen hemen % 80'i uzaklaştırılmıştır. Alg biyokütlelerinde bulunan  $Cr^{+3}$  sorpsiyonunun kinetik verileri, ikinci derece model alglerde daha iyi olduğu bildirilmiştir [120].

Azizi ve ark. (2012), yapmış oldukları bu çalışma ile *Oscillatoria* sp. mikroalginin saf ve kurutulmuş kültürleriyle sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılması, çoklu deneylerle incelenmiştir. *Oscillatoria* sp. biyosorbentinin saf ve kurutulmuş kültürlerinde Cd(II) adsorpsiyonu karşılaştırıldığında kurutulmuş kültürlerin biyosorpsiyonunun daha hızlı olduğu kaydedilmiştir. Deneyler sonucunda *Oscillatoria* sp. saf kültürleri ile yapılan çalışmalarda ise pH 7 olduğunda Cd(II) biyosorpsiyonunun arttığı, sıcaklık 100°C olduğunda Cd(II) biyosorpsiyonunun önemli ölçüde iyileştiği gözlemlenmiştir [121].

Shukla ve ark. (2012), cyanobakterilerden ya da diğer adıyla mavi-yeşil alglerden olan *Chlorella* sp., *Phormidium* sp., ve *Oscillatoria* sp. ile Cr<sup>+6</sup> iyonunun sulardan uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde pH 5.5-6.2, krom konsantrasyonları da 2-10, 15-30 ve 300 ppm olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun 15 dk içerisinde başladığı; ancak metalin % 96'a kadar uzaklaştırılmasının 210 dk sürdüğü bildirilmiştir. Belirlenmiş olan konsantrasyon değerlerinde en iyi uzaklaştırmanın 4 ppm ve 25 ppm'de gerçekleştiği kaydedilmiştir [122].

Miranda ve ark. (2012a), yapmış oldukları bu çalışmada fitoplanktonik bir alg olan *Oscillatoria laete-virens* ve *Oscillatoria trichoides* ile sulu çözeltilerden Cr<sup>+6</sup> iyonunu uzaklaştırmışlardır. Hem ölü hem de canlı örnekler üzerinde yapılan bu çalışmada yaşayan organizmaların biyosorpsiyonda daha etkili oldukları görülmüştür. En yüksek uzaklaştırmanın yaşayan organizmalarda pH 5-5.9 arasında, ölü organizmalarda ise pH 2'de olduğu kaydedilmiştir. Maksimum uzaklaşma iki tür içinde onuncu günde gerçekleşmiştir. Her iki türünde Cr<sup>+6</sup> iyonunun 30 mg L<sup>-1</sup>'deki konsantrasyonunu tolere edebildiği kaydedilmiştir. *O. laete-virens* için maximum giderim kapasitenin  $q_{max}=21.88 \text{ mg g}^{-1}$ , *O. trichoides* için ise  $q_{max}=38.7 \text{ mg g}^{-1}$  olduğu belirtilmiştir. Her iki türünde Cr<sup>+6</sup> iyonunun uzaklaştırılmasında umut verici bir biyosorbent olduğu bildirilmiştir [103].

Miranda ve ark. (2012b), endüstriyel atıklardan izole edilmiş olan canlı *Oscillatoria laete-virens* cyanobakterisi ile sulu ortamlardan Pb<sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bulgular arasında *O. laete-virens* cyanobakterisinin artan hücre kapasitesi Pb<sup>+2</sup> uzaklaştırılmasında olumlu yönde etki ettiği bildirilmiş, *O. laete-virens*'in düşük konsantrasyonlarının (100 mg L<sup>-1</sup>'in altında) Pb<sup>+2</sup> uzaklaştırılmasında daha etkili olduğu kaydedilmiştir. Değerlendirilen parametreler içerisinde çözelti pH'nın en kritik öneme sahip olduğu, pH 5 iken Pb<sup>+2</sup> gideriminin en üst düzeye ulaştığı bildirilmiştir. Deneylerin sonucunda maksimum kapasiteye  $q_{max}=20.36 \text{ mg g}^{-1}$  ile Langmuir izoterminde ulaşılmıştır. Bu türün Pb<sup>+2</sup> iyonunun 60 mg L<sup>-1</sup> gibi yüksek bir konsantrasyonu tolere edebildiği ancak metal konsantrasyonunun artması ile uzaklaştırma oranının azaldığı kaydedilmiştir [123].

Brahmbhatt ve ark. (2012) çok hücreli, iplikli ve besin değeri yüksek cyanobakterilerden olan *Spirogyta* sp. ve *Oscillatoria* sp. ile kadmiyumun atık sulardan giderilmesi üzerine çalışmışlardır. Biyoremediasyon düzeyini incelemek

için *Spirogyta* sp. ve *Oscillatoria* sp. kültürleri ile çeşitli varyasyonlardaki (2, 5, 10, 20 ve 30 ppm) kadmiyum ( $CdCl_2$ ) ağır metali muameleye tabii tutulmuştur. Çalışma sonucunda kadmiyum iyonları arttıkça klorofil, protein, şeker ve prolin miktarlarının azaldığı kaydedilmiştir. *Spirogyta* sp. ve *Oscillatoria* sp. mikroalglerinin atık sulardan kadmiyumun uzaklaştırılmasında etkili, ucuz, gelecek vaat eden biyosorbentler olduğu bildirilmiştir [124].

Jayashree ve ark. (2012) yapmış oldukları bu çalışmada, biyosorpsiyon yöntemi kullanılarak bir cyanobakteri olan *Oscillatoria* sp. mikroalgi ile altı değerlikli krom uzaklaştırılmıştır. Ayrıca kromun bu canlı üzerindeki toksik etkileri belirlenmiştir. Deneyle sonucunda metal konsantrasyonu arttıkça *Oscillatoria* sp. alginin büyümesinde bir azalma gözlenirken aynı zamanda klorofil-*a*, karotenoidler, fikosiyanın, allokosiyanın, şekerler, serbest aminoasit ve proteinler gibi hücre bileşenlerinde de bir azalma gözlemlendiği vurgulanmıştır. Kromun uzaklaştırılmasında mikroalgin ölü ve canlı olarak kullanıldığı bildirilmiş sonuç olarak her iki formunun da yapılan uzaklaştırma çalışmalarında metali yüksek miktarda adsorbe ettiği kaydedilmiştir [125].

Das (2012), ölü olarak kullanılan *Oscillatoria laete-virens* cyanobakterisinin krom ve nikel'in biyosorpsiyonunda etkili bir tür olup olmadığını çalışmıştır. Çalışmanın bulguları arasında adsorpsiyonun ilk aşamada çok hızlı yani ilk 60-75 dakika arasında maksimum düzeye ulaştığı bildirilmiş ve başlangıçtaki iyon konsantrasyonunun, adsorpsiyon kapasitesini belirlemede önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Krom ve nikel ağır metalleri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{max}$ ) sırasıyla 103.09 ve 84.75 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu çalışma *Oscillatoria laete-virens* biyomasının ölü hücrelerinin, kirletilmiş sulardan Cr(VI) ve Ni(II) gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında, potansiyel bir tür olduğunu göstermiştir [126].

Brahmbhatt ve ark. (2013) yürütmüş oldukları bu çalışmada *Oscillatoria* sp. mikroalginde ağır metal birikiminin biyokimyasal etkileri incelenmiştir. Çalışmada hızla büyüyen fitoplanktonik alg 21 gün boyunca Pb ve Cr'un çeşitli konsantrasyonlarına (2, 5, 10, 20 & 30 ppm) maruz bırakılmıştır. Organizmanın iki metali de kayda değer bir miktarda bünyesinde biriktirdiği ancak krom'un birikiminin kurşun'a göre daha düşük olduğu elde edilen bulgular arasındadır. Bu deneyde aynı dozlarda çeşitli biyokimyasal aktivitelerin değişiklikleri de çalışılmıştır.



Metal toksisitesinin bir biyomarker olarak kullanıldığı düşünülürse stressiz alge göre metale maruz bırakılmış algin klorofil miktarında tüm metal dozlarında bir artış gözleendiği bildirilmiştir [127].

Shankar ve ark. (2013) yürütmüş oldukları bu çalışmada, deri sanayi atıklarının biyoremediasyonu için *Oscillatoria annae* cyanobakterisini farklı konsantrasyonlarda kullanmışlardır. Bu canlı için en iyi büyüme değerleri optimum  $29\pm 2^{\circ}\text{C}$  sıcaklık iken, ortamın pH'ının yaklaşık 7 olduğu kaydedilmiştir. Yapılan analizler sonucunda klorofil-*a* konsantrasyonunda ve protein miktarında bir artışa rastlanmıştır. Spektral analizlerle giderim yüzdeleri, biyolojik oksijen ihtiyacı ve çözünmüş oksijen ihtiyaçları da çalışmanın diğer bulguları arasında yer almaktadır [128].

Bhatnagar ve ark. (2013) yapmış oldukları bu çalışma ile biyoremediasyon işleminin çevre yönetim sistemindeki sürdürülebilirliği bir daha gözden geçirilmiştir. Çevredeki mevcut ağır metallerin ve petrol sızıntılarının biyoremediasyon ile giderilmesi süresince başlıca bakteri, maya, mantar, alg ve yüksek su bitkileri gibi çeşitli canlılar kullanılır. Mikroorganizmalar çok çeşitli olup birçok mekanizmaya sahiptir ve bunların bir kısmının hala ne işe yaradığı bilinmemektedir. Bu yüzden biyoremediasyonun sürekli gelişmekte olan bir teknoloji olduğunun altı çizilip çevrenin temizlenmesi için kullanılabilir seçeneklerin bizim ihtiyaçlarımıza göre acil olarak gözden geçirilip yeniden modifiye edilmesinin gerekliliği bildirilmiştir [129].

Azarpira ve ark. (2014) belediye atık sularının fitoremediasyonu işlemi için potansiyel olabilecek *Oscillatoria limosa* ve *Nostoc commune* gibi mavi yeşil alglerden yararlanarak su kalitesinin daha da kötüleşmesini önlemeyi amaçlamışlardır. Araştırmanın sonuçları iki alg türünde  $\text{NO}_3^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^{-}$  iyonlarını uzaklaştırmada ve EC değerlerini indirgemede oldukça etkili olduğunu belirtmektedir. Ortalama uzaklaştırmanın % 84-98 olduğu verilmiş, atık suyun miktarındaki azalmanın biyosorpsiyonu olumlu yönde etkilediği bildirilmiştir. İki alg türü karşılaştırıldığında *Oscillatoria limosa* mikroalginin *Nostoc commune* göre daha etkin bir tür olduğu ve cyanobakterilerin fitoremediasyon için en iyi seçenek olacağı çalışmanın sonuçları arasında yer almıştır [130].

Balaji ve ark. (2015) yapmış oldukları bu çalışma ile metal bağlama yeteneğine sahip mikroalglerin, deri endüstrisi atıklarında bulunan Cr(VI) iyonunu adsorplama potansiyellerini belirlemek amaçlanmıştır. *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Phormidium* ve *Spirogyra* için bulunmuş olan ilgili değerler aşağıda sırasıyla (%) 53.99, 60.03, 55.76 ve 55.85; biyomas yüzdeleri (%) 60.65, 77.61, 67.16 ve 76.01; Cr(VI) adsorpsiyon potansiyelleri (%) 70.96, 80.64, 76.12 ve 74.83; ve biyosorpsiyon potansiyelleri (%) 75.48, 80.64, 79.35 ve 77.41 olarak verilmiştir. Bu çalışmanın sonucu bu mikroalgal türlerinin deri endüstrisi atıklarındaki Cr(VI) iyonunu uzaklaştırmakta etkili biyosorbentler olduğunu önermektedir [131].

### 2.5. Tezin Amacı

Atık sularında ağır metal içeren kuruluşların endüstriyel faaliyetleri, çevre kirliliğinin artmasına ve ekolojik dengenin bozulmasına neden olmaktadır. Bu endüstri kuruluşlarının mevcut su kaynaklarını kirletmesi, zaten bulunan susuzluk sorununu iyice artırmış ve son yıllarda ülkemiz ve dünya için en büyük sorunlardan biri haline getirmiştir. Bu problemin çözülmesi için yapılan teknolojik gelişmelerden biri de biyosorpsiyon yöntemidir. Son yıllarda biyosorpsiyon yönteminde mikroorganizmalar ile ağır metallerin arıtımı için yapılan çalışmalarda yüksek ağır metal giderim verimleri elde edilmiştir.

Bu çalışma ile atık sularda yüksek düzeylerde bulunabilen Cr(VI) ve Zn(II) ağır metallerini *Oscillatoria* sp. mavi-yeşil algi ile uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Çalışma atık su arıtım uygulama altyapısının geliştirilmesi, atık su içeriğindeki maddelerin değerlendirilmesi ve su kirliliğinin kontrolü gibi konularda ülke ekonomisine ve bilimsel literatüre yapacağı katkılar yönünden önem taşımaktadır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Biyosorbent

Çalışmada biyosorbent olarak kullanılan *Oscillatoria* sp. mikroskobik algi İspanya’da bulunan “CicCartuja Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis” enstitüsünden temin edilmiştir. Aşağıda Şekil 3.1.’de örneklerin gelmiş oldukları tüpler gösterilmiştir.



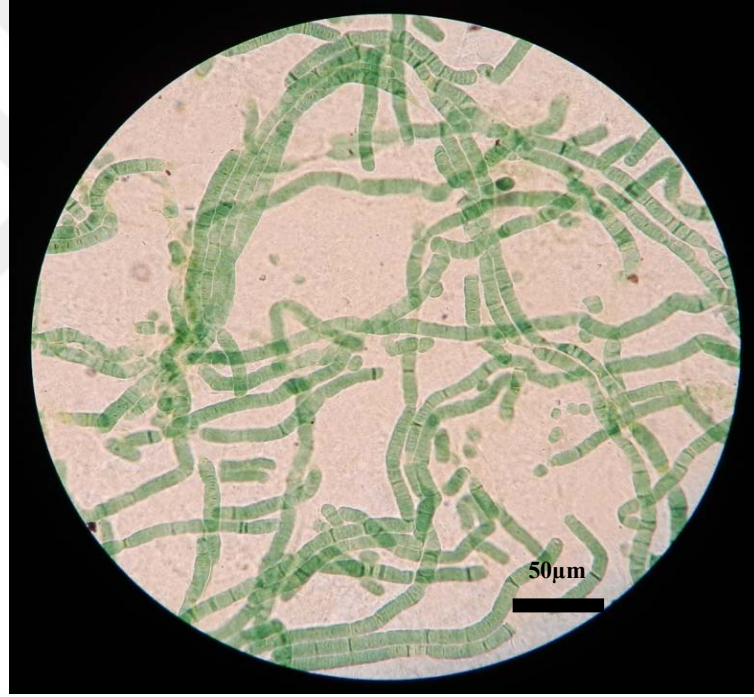
Şekil 3.1. Yurtdışından temin edilen *Oscillatoria* sp. suşu

*Oscillatoria* sp.

#### SİSTEMATİK

Üst Alem	:	Prokaryota
Alem	:	Eubacteria
Alt Alem	:	Negibacteria
Şube	:	Cyanobacteri
Sınıf	:	Cyanophyceae
Alt Sınıf	:	Oscillatoriophycideae
Takım	:	Oscillatoriales
Familiya	:	Oscillatoriaceae
Cins	:	<i>Oscillatoria</i> sp.

*Oscillatoria* filamentli bir cyanobakteri olup yaptığı salınma hareketinden dolayı *Oscillatoria* adını almıştır. Bu hareketin sebebi filamentlerinin ışık kaynağının konumuna göre yön değiştirip ileri geri salınmasıdır. Genellikle dip sularında bulunup mavi yeşil renkte olurlar. Bu canlılar hayatta kalmak ve üremek için fotosentez yapıp parçalanma yani fragmentasyon yöntemiyle çoğalırlar. *Oscillatoria* formları uzun filamentli hücrelerden oluşmaktadır ki her bir filament trikom adı verilen yapıları oluşturur. Bu filamentler bazen kırılıp hormogonia denilen parçalara ayrılabilirler. Hormogonia da kaldığı yerden üremeye devam edip yeni daha uzun bir filamente dönüşebilir. Filamentlerin kırılmaları sonucunda orada genellikle ölü hücreler meydana gelir ki bunlara da nekrit adı verilir [132]. Şekil 3.2.'de çalışmada kullanılan *Oscillatoria* mikroalginin mikroskop altında genel görünüşü verilmiştir.



Şekil 3.2. Mikroskop altında *Oscillatoria* sp. genel görünüşü (100x).

### 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Metal bağlama çalışmalarında kullanılan krom için Fluko marka  $K_2CrO_4$  (potasyum kromat), çinko için Sigma Aldrich marka  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (çinko nitrat heksahidrat) kullanılmıştır. Metal solüsyonları 2.5, 5 ve 10 ppm (1 ppm=1 mg L<sup>-1</sup>) olacak şekilde hazırlanmıştır.

## 3.2. Yöntemler

### 3.2.1. Deney Düzenegi ve Ortami

Bu çalışma Manisa Celal Bayar Üniversitesi Hidrobiyoloji laboratuvarlarında yürütülmüştür. Biyosorbent olarak kullanılan *Oscillatoria* sp. mikroalginin kültürlerinin devamlılığı Biosan marka ES 20/60 model çalkamalı inkübatörde sağlanmıştır. Kültürün ve çözeltilerin pH ayarlaması için 0.1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılmış, pH ölçümleri Hanna Instruments marka pH211R model pH metre ile yapılmıştır. Kültüre alınan hücrelerin her hafta düzenli olarak U.V. Spektrofotometrede (Varian Carry 50-UV-Vis) 660 ve 730 nm dalga boylarında klorofil pigment içeriği ölçümü yapılmıştır. Canlı ve ölü olarak kullanılan biyosorbentler hazırlanmış olan metal çözeltilerine 24 saat süresince maruz bırakılmış ve bu işlem sonrasında biyosorbentler Nüve marka NF 800 tipi santrifüj kullanılarak çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Adsorblanmadan kalan metal iyonu derişimini tayin etmek için ICP-MS (Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometer-Agilent 7700) cihazı kullanılmıştır.

#### 3.2.1.1. Biyosorbentin Kültüre Alınması

Projede kullanılmak üzere yurt dışından getirilen *Oscillatoria* sp. suşu Tablo 3.1.'de verilmiş olan BG-11 (Blue-Green) besi ortamında [133] 250 mL'lik erlenlerle kültüre alınmıştır. Ortamın pH'ı 7 olarak ayarlanmıştır. Kültürün devamlılığı Biosan marka ES 20/60 model PP-9/500 kısaçallı tip platforma sahip çalkalamalı inkübatörde 100 rpm çalkalama hızında,  $\pm 28^{\circ}\text{C}$  sıcaklık ve sürekli aydınlanmanın sağlandığı  $36 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  ışık şiddetindeki beyaz floresan ışıkla sağlanmıştır.

Kültürler her hafta düzenli bir şekilde U.V. Spektrofotometrede 530 nm dalga boyunda klorofil pigment analizi yapılarak izlenmiş, gerekli olan büyüme eğrisi sağlandıktan sonra adsorpsiyon çalışmasına başlanmıştır.

**Tablo 3.1.** *Oscillatoria* sp. mikroalgi için hazırlanan besi ortamı (BG-11) [133].

<b>BG-11 (Blue Green) Besi Ortamı</b>	
<b>Reaktifler</b>	<b>Miktar</b>
<b><i>KISIM 1</i></b>	
<b><i>1000 mL tamamla</i></b>	
NaNO <sub>3</sub>	15.00 g
<b><i>KISIM 2</i></b>	
<b><i>500 mL tamamla</i></b>	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.0 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2.00 g
NaCl	2.00 g
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	3.75 g
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.80 g
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0.30 g
EDTANa <sub>2</sub>	0.05 g
Ammonium ferric citrate green	0.30 g
<b><i>Mikroelement Çözeltisi</i></b>	
<b><i>1000 mL tamamla</i></b>	
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.22 g
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1.81 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.86 g
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.39 g
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.05 g
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.08 g
<b><i>Besiyeri</i></b>	
<b><i>1000 mL nihayi besiyeri</i></b>	
<i>Kısım 1</i>	<i>100.0 mL</i>
<i>Kısım 2</i>	<i>Her birinden 10.0 mL</i>
<i>Mikroelement Çözeltisi</i>	<i>1.0 mL</i>

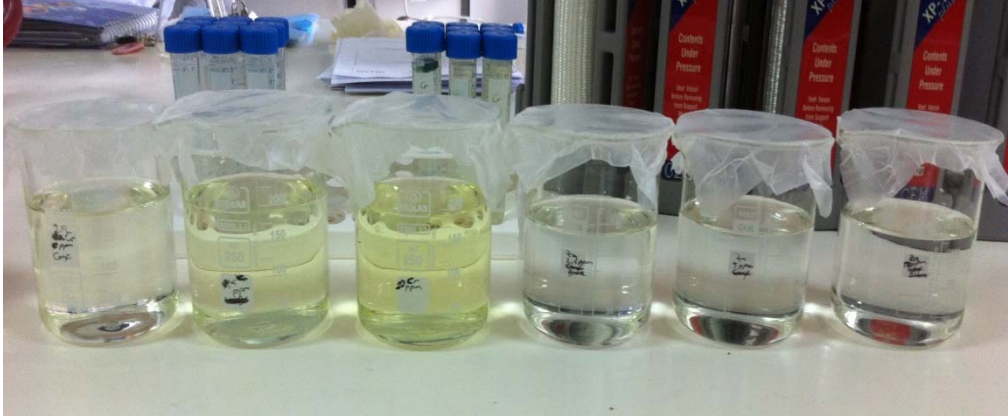
### 3.2.1.2. Biyosorbentin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmalarında daha iyi bir karşılaştırma sağlayabilmek için biyosorbent hem canlı hem de ölü olarak kullanılmıştır. Örnekler önce 400 mesh'lik elekten geçirilmiş ve saf su ile yıkanarak besin tuzlarında arındırılmıştır. Çalışma için gerekli biyosorbent miktarı yaklaşık 2 mg olarak belirlenmiştir. Ölçümler için Radweg marka AS 220 model hassas terazi kullanılmıştır.

### 3.2.1.3. Cr(VI) ve Zn(II) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Metal bağlama çalışmalarında krom(VI) için K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, çinko(II) için Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O bileşenleri kullanılmıştır. Cr<sup>+6</sup> ve Zn<sup>+2</sup> metalleri 2.5, 5 ve 10 ppm olacak şekilde üç farklı dozda, hem birlikte hem de ayrı olarak uygulanmıştır. 10 mg L<sup>-1</sup>'lik (10 ppm) Cr<sup>+6</sup> stok çözeltisi hazırlamak için K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> bileşiğinden 0,0373 g alınıp 1 L'ye, 10 mg L<sup>-1</sup>'lik Zn<sup>+2</sup> stok çözeltisi hazırlamak için Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

bileşiginden 0,04549 g alınıp 1 L'ye tamamlanmıştır. Diğer derişimler de 10 ppm'lik stok çözeltisi seyreltilerek hazırlanmıştır (Şekil 3.3.).



**Şekil 3.3.** Çalışma için hazırlanan Cr(VI) ve Zn(II) iyon solüsyonları.

### **3.2.2. Analiz Yöntemleri**

#### **3.2.2.1. Krom ve Çinko Analizleri**

Ön hazırlıktan geçen biyosorbentler, farklı derişimlerde hazırlanmış olan 15 mL plastik flasklardaki ağır metal solüsyonları ile 24 saat muamele edilmiştir. Bu işlem boyunca örnekler çalkamalı inkübatörde 100 rpm,  $\pm 28^{\circ}\text{C}$ 'de tutulmuştur. Süre sonunda çözelti içerisindeki biyosorbentler Nüve marka NF 800 tipi santrifüjde 4000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüjlenerek ayrılmıştır. Ayrılan örneklerdeki supernatant kısım alınmış, kalan kısmın metal ölçümleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi DEFAM Laboratuvarında bulunan Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometer marka Agilent 7700 tipi ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Argon Plazma - Kütle Spektrometresi) cihazında yapılmıştır (Şekil 3.4.). Konsantrasyonun belirlenmesi için istenilen elementin bilinen farklı konsantrasyonlardaki standartları hazırlanmış ve buna göre bir kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Daha sonra örneklerde okunan adsorbans değerleri standartlardan elde edilen eğri ile karşılaştırılarak mg/L cinsinden verilmiştir. Denemeler üç tekrarlı olacak şekilde ayarlanmıştır.



**Şekil 3.4.** Laboratuarda kullanılan ICP-MS cihazı.

ICP-MS cihazıyla elde edilen veriler aşağıda belirlenen formüle göre hesaplanmıştır.

$$q = \frac{V(C_i - C_t)}{M}$$

- q:** Adsorplanan madde miktarı  
**V:** Örneğin hacmi  
**C<sub>i</sub>:** Başlangıç metal konsantrasyonu  
**C<sub>t</sub>:** Dengedeki metal konsantrasyonu  
**M:** Biomassın kuru ağırlığı

#### **3.2.2.2. Klorofil-a Analizleri**

*Oscillatoria* sp. mikroalginin kültüre alınma aşamasında büyüme gelişimini takip etmek için düzenli olarak U.V. Spektrofotometrede 530 nm dalga boyunda klorofil-a pigment analizleri yapılmıştır. Ağır metallere maruz bırakılan algin klorofil-a değerine etkisini incelemek için de yine U.V. Spektrofotometresi kullanılmıştır (Şekil 3.5.). Spektrofotometre cihazında okutma işlemi için öncelikle, hazırlanmış olan % 90'lık aseton çözeltisi örneklerin üzerine eklenir ve ağızları mantar tıpa ile kapatılır. Örnekler dikkatlice çalkalandıktan sonra buzdolabında (+4°C) 24 saat süresince karanlıkta bekletilir. Ekstraksiyon süresinin (1 gün) sonunda örnekler 3500 rpm'de 5 dakika santrifüj edildikten sonra üstteki berrak



kısım alınarak spektrofotometrede 630, 645, 665 nm’de klorofil değerleri ölçülür. Bu işlem sonucunda elde edilen değerler aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır [134].



**Şekil 3.5.** Laboratuvarda kullanılan spektrofotometre cihazı.

$$\text{Chl-a} = 11,6 * D_{665} - 0,14 * D_{630} - 1,31 * D_{645}$$

$$\mu\text{g/L} = \frac{\text{Chl. a} * v}{1 * V}$$

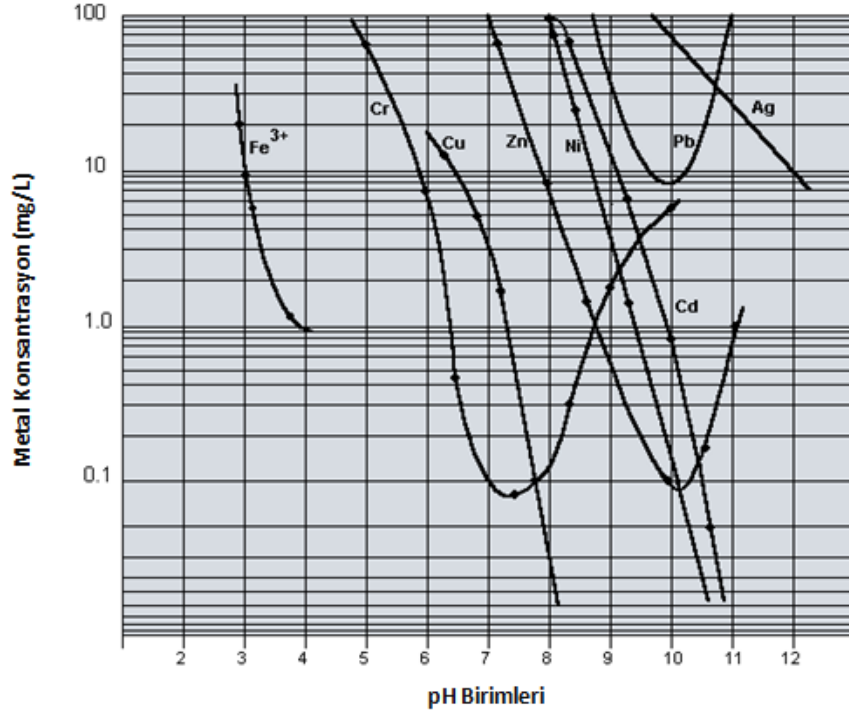
V= Filtre edilen biomass örneği(L)

v= Kullanılan asetonun hacmi (mL)

l= Küvetten geçen ışık yolu (cm)

### 3.2.2.3. pH Ölçümleri

Solüsyonların pH’ı Şekil 3.6.’da verilen bazı ağır metal iyonlarının belirli mg L<sup>-1</sup>’lerde pH değerlerine karşı göstermiş olduğu çökelme eğrisi [135] göz önüne alınarak hazırlanmıştır. Krom ve çinko metalleri için pH değerleri sırasıyla 5 ve 7 olarak belirlenmiştir.



**Şekil 3.6.** Yaygın olarak kullanılan bazı ağır metal iyonlarının, farklı konsantrasyon değerlerinde ( $\text{mg L}^{-1}$ ), pH'a karşı göstermiş olduğu çökeltme eğrisi.

#### 3.2.2.4. Kuru Madde Analizi

Kuru madde analizi için saf su ile tuzlarından arındırılmış örnekler hassas terazide tartıldıktan sonra  $60^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde 24 saat süre ile kurutma işlemine tabii tutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası desikatörde 6 saat süreyle soğutulan örnekler hassas terazide yaklaşık olarak 2 mg hassasiyetle tartılmış ve yine desikatöre alınmıştır.

#### 3.2.3. İstatistiksel Analizler

##### 3.2.3.1. Biyosorpsiyon İzotermi

Soğurum bir denge olayıdır ve çözeltilde kalan metal derişimi ile mikroorganizma yüzeyine tutulan metal derişimi arasında dinamik bir denge oluşuncaya değin sürer. Dengenin bu durumda soğurulanın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır [100]. Soğurum dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta ve dengedeki çözeltilde soğurulan derişimine karşın, soğurum materyalinin birim ağırlığında soğurulan çokluğu şekil olarak verilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler soğurum izotermi olarak adlandırılır.

### 3.2.3.1.1. Langmuir İzoterminin

Bu izoterm kuramsal tabanlı olup bazı varsayımlar üzerine kurulmuştur;

- Soğurucu yüzeyindeki her bölge için soğurum enerjisi aynıdır ve bu soğurum enerjileri yüzey kaplamasından bağımsızdır.
- Soğurum sonucunda tek tabaka kaplanması olduğu varsayılmıştır.
- Soğurulan her molekül belli bir yerde tutulur ve yer değiştirmez.
- Denge durumunda yüzeye tutulan ve ayrılan moleküllerin hızları değişmezlik (dinamik denge oluşumu) gösterir. Yukarıda verilen varsayımlardan türetilen eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q = \frac{QbCe}{1 + bCe}$$

**b** = Soğurucu enerjisi ile ilgili bir etmen

**q** = Soğurulan kirletici ağırlığı/ soğurucu ağırlığı

**Ce** = Denge durumunda çözeltideki metal derişimi

Gerçekte soğurum enerjisi heterojen yüzeylerde değişmesine karşın Langmuir izotermi soğurum enerjisini tüm bölgeler için sabit kabul eder. Bu durumda soğurucunun yüzey derişimi (**Ce**) artsa da doygunluk değerine ulaşamaz. Böyle durumlarda Freundlich izotermine kullanımını daha uygundur [136].

### 3.2.3.1.2. Freundlich İzoterminin

Bu izoterm teoremi temel bir ilkeye bağlı olmayıp tümüyle ampirik bir bağıntıdır. Bununla birlikte Freundlich izotermi, özellikle heterojen yüzeyler için pek çok soğurum verisini açıkladığından, sık olarak kullanılan doğrusal olmayan soğurum denge modellerindedir. Bu bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{veya} \quad q_e = K_F C_e^n$$

**q<sub>e</sub>** = Soğurucunun birim ağırlığında soğurulan çözünmüş madde miktarı

**Ce** = Denge de çözeltide kalan çözünmüş madde derişimi

**K<sub>F</sub>** = Soğurum kapasitesi göstergesi (soğurma katsayısı)

**n** = Soğurum yoğunluk göstergesi  $C_e = 1$  iken  $q_e = K_F^n$  dir.

$1/n$ , soğurum şiddetine ve soğurum enerjilerinin eşitliğine bağlıdır.  $1/n$  değeri ne kadar küçük olursa o kadar çok soğurum bağları oluşur ve soğurucu yüzeyi o düzeyde çok heterojendir [136].

$K_F$  ve  $1/n$  değerlerini elde etmek için izoterm eşitliği aşağıdaki gibi gösterilir;

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

$K_F$  ve  $1/n$  değerleri  $\ln q_e - \ln C_e$  grafiğinden bulunur.

Freundlich eşitliği tüm  $C_e$  değerlerine uygulanamaz. Bununla birlikte Freundlich modeli  $C_e$ 'nin artmasıyla  $q_e$ 'nin de arttığını gösterir. Gerçekte  $q_e$  sadece soğurucu doygunluğa ulaştıkça artar (doygunluğa ulaşıldığında  $q_e$ ,  $C_e$  artsa da sabit kalır). Bu yüzden, Freundlich dengesi yüksek  $C_e$  değerlerinde uygulanamaz. Freundlich izotermi daha fazla kullanılmasına rağmen Langmuir modelinin tersine, tek katman soğurum kapasitesi hakkında hiçbir bilgi vermez [137, 138].

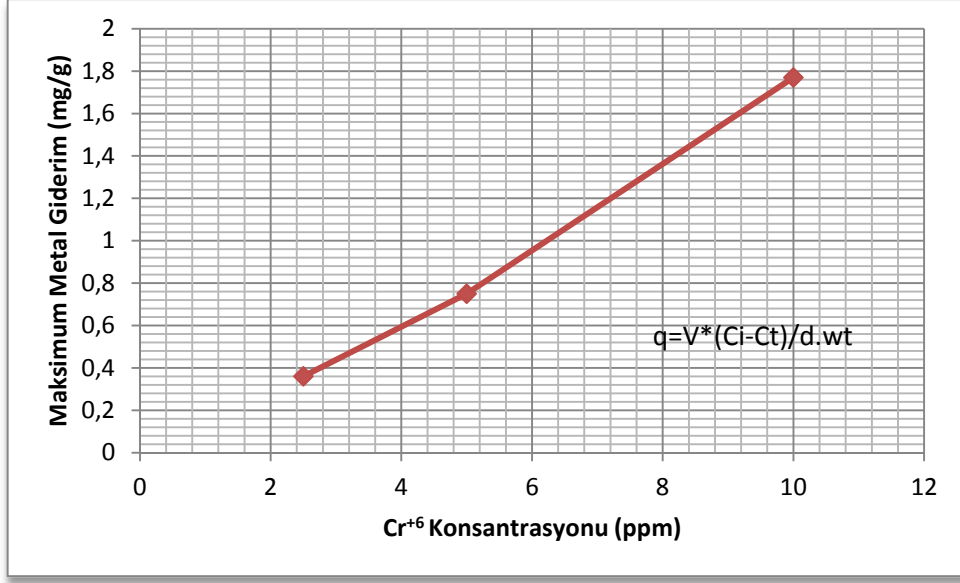
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. BULGULAR

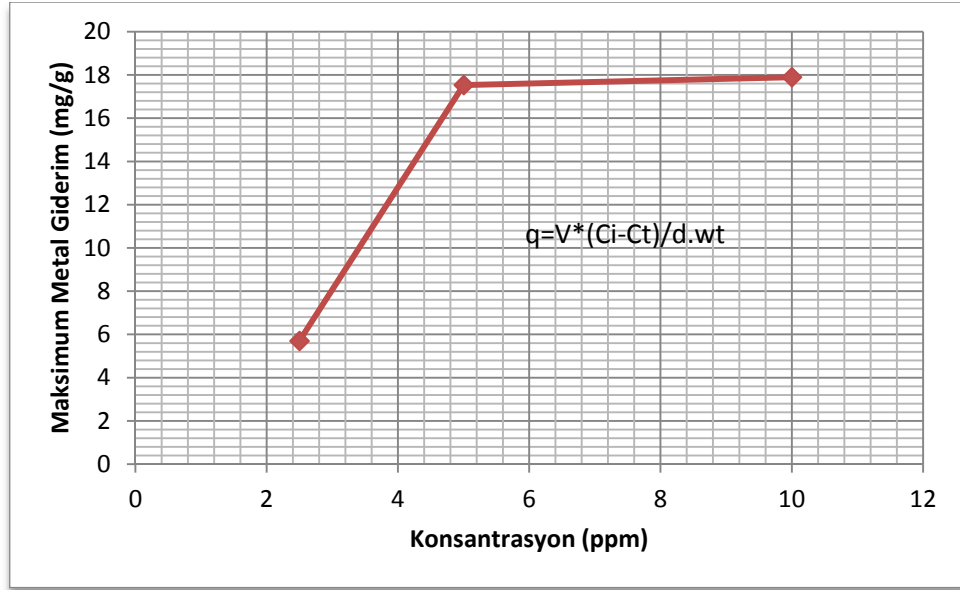
Bu çalışmada *Oscillatoria* sp. mikroalginin ölü ve canlı olarak hazırlanan biyomasları 2.5, 5, 10 ppm'lik Cr(VI) ve Zn(II) çözeltileriyle 24 saat süresince muamele edilmiştir. Bu süre zarfında krom ve çinko ağır metallerinin bu canlı üzerinde birikimi ve bu ağır metallerin canlının klorofil-*a* değerlerine etkisi araştırılmıştır.

#### 4.1.1. Cr(VI) ve Zn(II) İyonları İçin ICP-MS Analiz Sonuçları

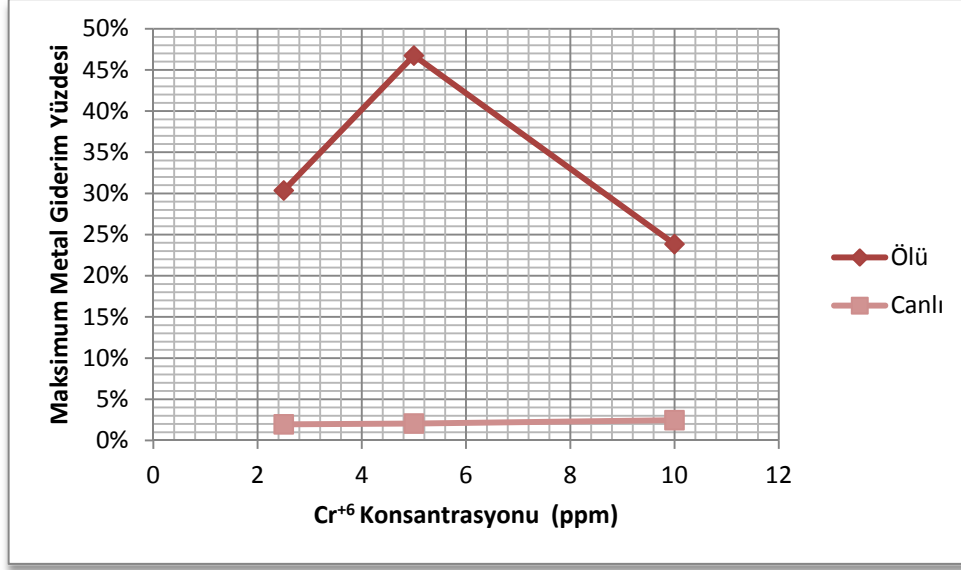
Çalışmada *Oscillatoria* algi daha iyi karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla ölü ve canlı olarak kullanılmıştır. Belirlenen derişimler için canlı ve ölü *Oscillatoria* hücreleri ile elde edilen maksimum metal giderim değerleri ( $\text{mg g}^{-1}$ ) aşağıda Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Buna göre 2.5, 5 ve 10 ppm'lik çözeltilerde canlı hücrelerle yapılan Cr(VI) iyonunun metal giderim kapasiteleri sırasıyla 0.36, 0.75 ve  $1.77 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Canlı hücrelerle en yüksek giderim kapasitesi 10 ppm'de gözlemlenmiştir. *Oscillatoria* alginin ölü hücreleriyle yapılan çalışmada 2.5, 5 ve 10 ppm'lik çözeltilerde Cr(VI) iyonunun metal giderim kapasiteleri sırasıyla 5.69, 17.52 ve  $17.89 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Ölü hücrelerle en iyi giderim yine 10 ppm'lik çözeltide görülmüştür. Krom ile elde edilen veriler sonucunda çözelti derişiminin artması ile metal gideriminin de arttığı görülmektedir. Krom iyonu için ölü ve canlı *Oscillatoria* hücreleri karşılaştırıldığında ölü hücrelerin Cr(VI) iyonunu uzaklaştırmada daha etkili olduğu bulunmuştur. Canlı hücrelerle yapılan çalışmada metal giderim yüzdeleri 2.5, 5 ve 10 ppm için sırasıyla % 1,96; 2,06; 2,46, ölü hücreler için metal giderim yüzdeleri sırasıyla % 30,36; 46,74; 23,85 olarak bulunmuştur. Şekil 4.3.'de krom'un giderilmesinde ölü ve canlı hücrelerin metal giderim yüzdeleri karşılaştırılmış en iyi giderim yüzdesi ölü hücrelerin 5 ppm'lik çözeltisinde % 46,74 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1. Cr(VI) iyonuyla canlı *Oscillatoria* sp. biyosorbentlerinin muamelesi sonucu elde edilen maksimum giderim değerleri ( $\text{mg g}^{-1}$ ).



Şekil 4.2. Cr(VI) iyonuyla ölü *Oscillatoria* sp. biyosorbentlerinin muamelesi sonucu elde edilen maksimum giderim değerleri ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

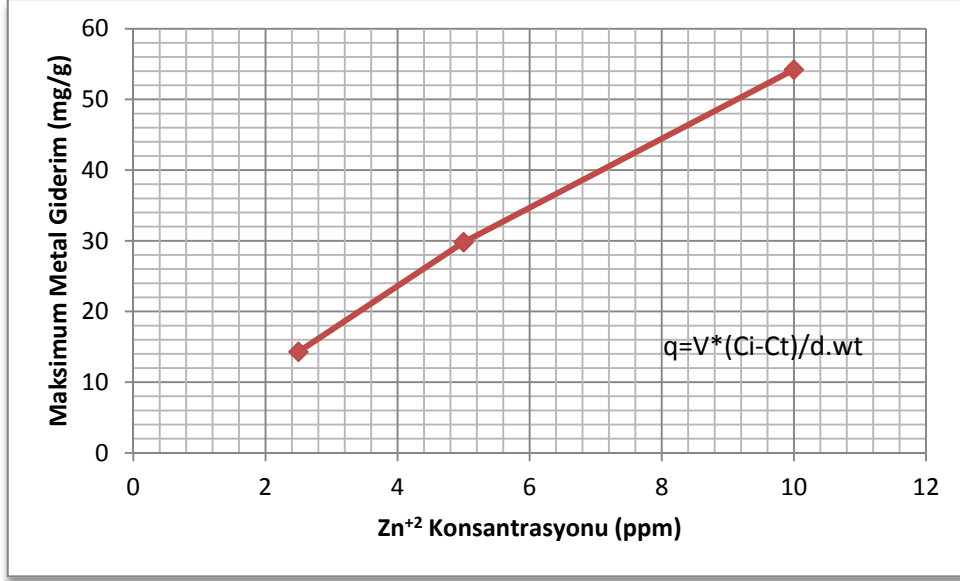


**Şekil 4.3.** Cr(VI) iyonu için canlı ve ölü *Oscillatoria* sp. biyosorbentlerinin metal giderim yüzdeleri (%).

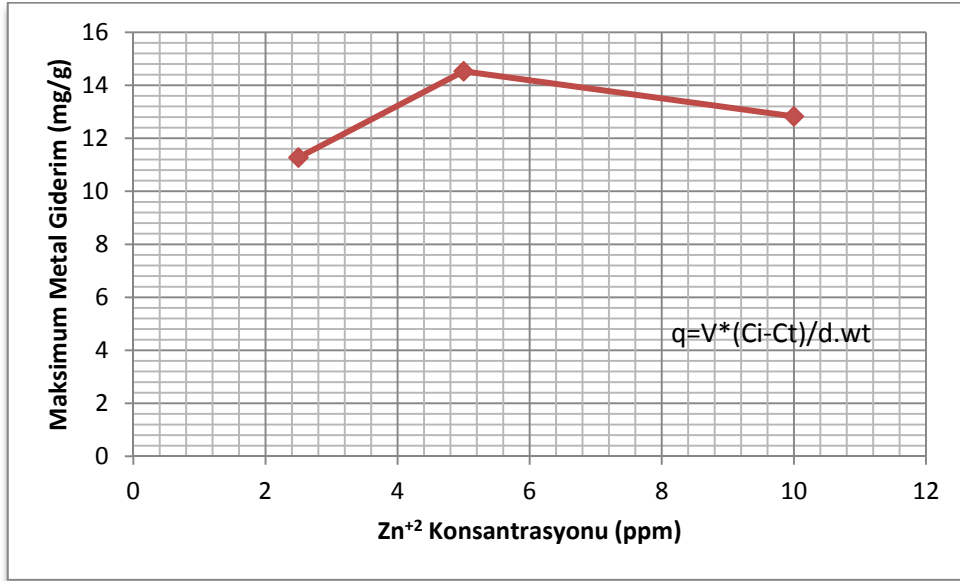
*Oscillatoria* hücrelerinin canlı ve ölü örneklerinin Zn<sup>+2</sup> iyonu ile muamelesi sonucunda elde edilen maksimum metal giderim kapasiteleri (mg g<sup>-1</sup>) Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'de gösterilmektedir. Belirlenen 2.5, 5 ve 10 ppm'lik çözeltilerde canlı *Oscillatoria* hücrelerinin metal giderim kapasiteleri sırasıyla 14.28, 29.81 ve 54.20 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Aynı ppm düzeylerinde ölü hücrelerle yapılan çalışmada ise metal giderim kapasiteleri 11.27, 14.53 ve 12.83 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler sonucunda çinko iyonu için en iyi giderim, canlı *Oscillatoria* hücrelerinin 10 ppm'lik çözeltilerinde gözlemlenmiştir.

*Oscillatoria* alginin canlı hücreleriyle yapılan çalışmada çinko'nun derişiminin artmasıyla metal adsorplama miktarında arttığı gözlemlenmiş, ölü hücrelerde ise böyle bir bağıntı kurulamamıştır. Ölü hücrelerle yapılan çalışmada en yüksek derişim 10 ppm'de bulunurken metal giderim kapasiteleri üç derişim içinde birbirine yakın bulunmuştur.

Çinko iyonu için canlı ve ölü hücrelerin metal giderim yüzdeleri Şekil 4.6.'da karşılaştırılarak verilmiştir. Canlı hücrelerle yapılan çalışmada metal giderim yüzdeleri 2.5, 5 ve 10 ppm için sırasıyla % 82,53; 80,96; 74,98, ölü hücreler için metal giderim yüzdeleri sırasıyla % 54,18; 40,07; 17,07 olarak bulunmuştur. Metal konsantrasyonu arttıkça giderim yüzdesinin düştüğü gözlemlenmiştir. En iyi giderim yüzdesi canlı hücrelerin 2.5 ppm'lik derişimlerinde % 82,53 olarak bulunmuştur.

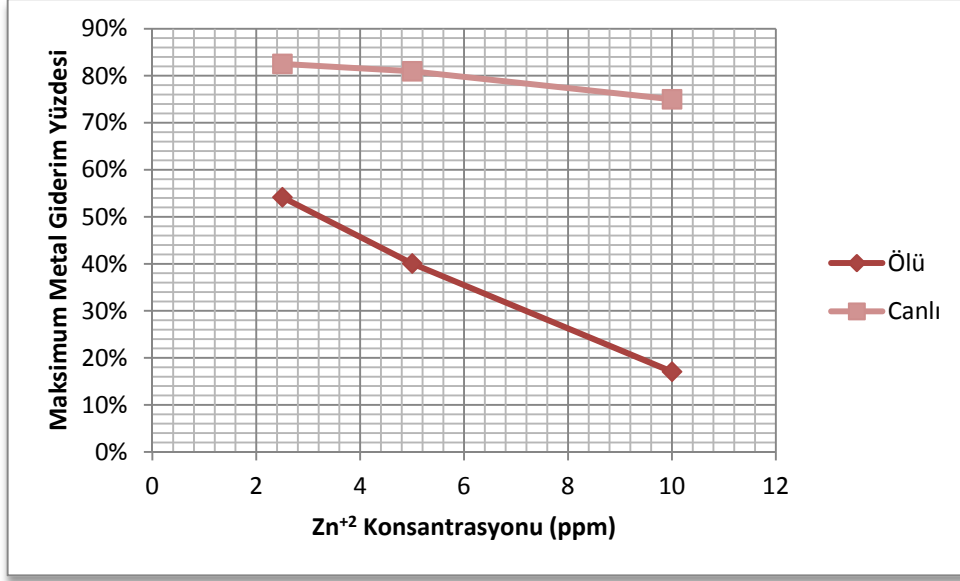


Şekil 4.4. Zn(II) iyonuylu canlı *Oscillatoria* sp. biyosorbentlerinin muamelesi sonucu elde edilen maksimum giderim değeri (mg g<sup>-1</sup>).



Şekil 4.5. Zn(II) iyonuylu ölü *Oscillatoria* sp. biyosorbentlerinin muamelesi sonucu elde edilen maksimum giderim değeri (mg g<sup>-1</sup>).

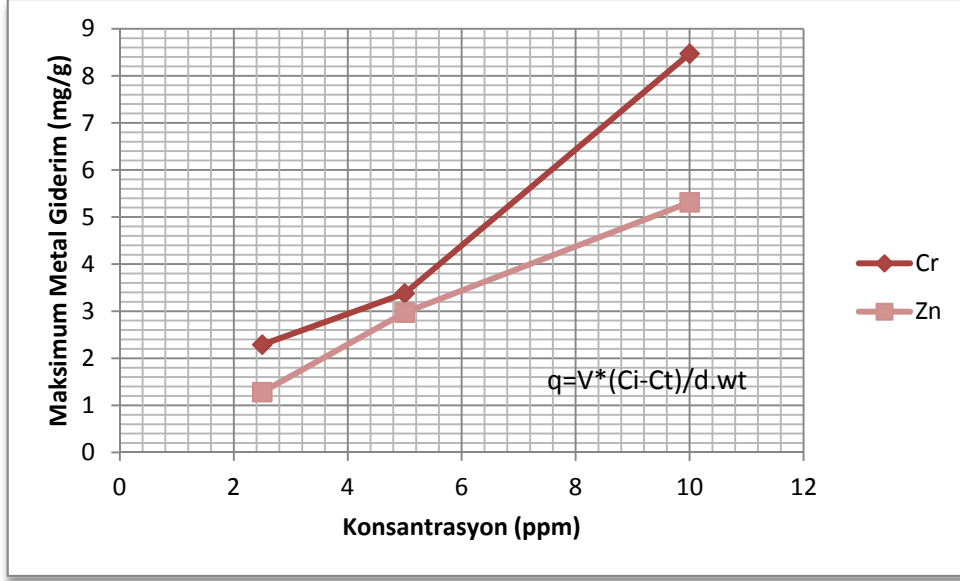




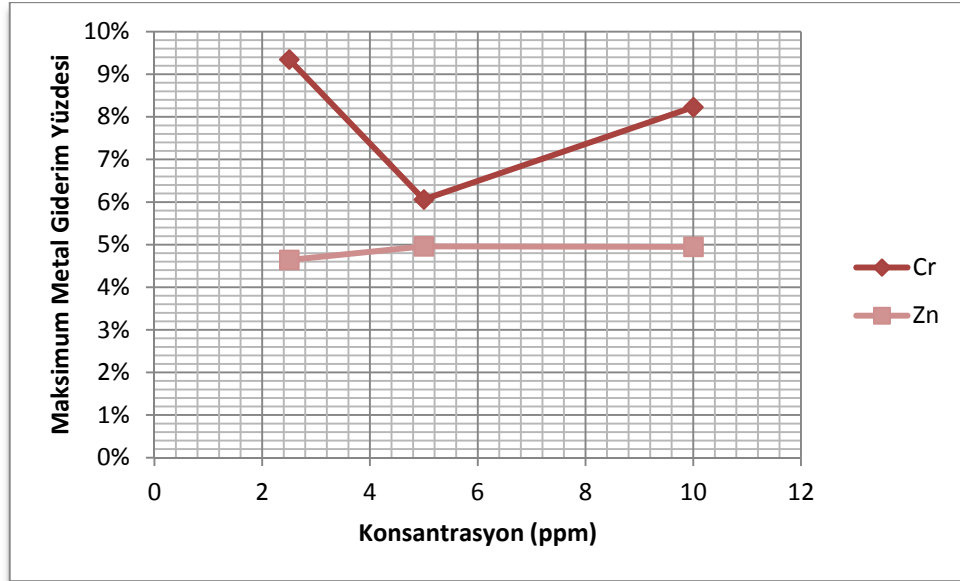
**Şekil 4.6.** Zn(II) iyonu için canlı ve ölü *Oscillatoria* sp. biyosorbentlerinin metal giderim yüzdeleri (%).

Çalışmanın bir sonraki aşamasında metallerin antogonistik etkisi incelenmiştir. Krom ve çinko metallerinin beraber uygulanması sonucu elde edilen maksimum giderim değerleri ( $\text{mg g}^{-1}$ ) aşağıda Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. Belirlenen 2.5, 5 ve 10 ppm'lik çözeltilerde  $\text{Cr}^{+6}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  iyonu için sırasıyla 2.29, 3.38, 8.47 ve 1.28, 2.97, 5.31  $\text{mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Çalışma sonucunda en iyi giderim 8.47  $\text{mg g}^{-1}$  ile  $\text{Cr}^{+6}$  iyonunda gözlemlenmiştir. Aynı zamanda iki metal içinde metal derişiminin artması metal giderim kapasitesilerini arttırmıştır.

Krom ve çinko metallerinin beraber kullanılması sonucu elde edilen metal giderim yüzdeleri (%) aşağıda Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Belirlenen konsantrasyon düzeylerinde krom ve çinko iyonu için bulunmuş olan metal giderim yüzdeleri (%) sırasıyla 9.35, 6.06, 8.23 ve 4.64, 4.96, 4.95'dir. Elde edilen veriler doğrultusunda en iyi giderim  $\text{Cr}^{+6}$  iyonunun 2.5 ppm'lik çözeltilinde % 9.35 olarak bulunmuştur. Değerler metallerin tek tek uygulanması ile karşılaştırıldığında daha düşük düzeyde bir uzaklaştırma elde edilmiştir.



Şekil 4.7. Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının *Oscillatoria* sp. biyosorbentine birlikte muamele edilmesi sonucu elde edilen maksimum giderim değerleri (mg g<sup>-1</sup>).



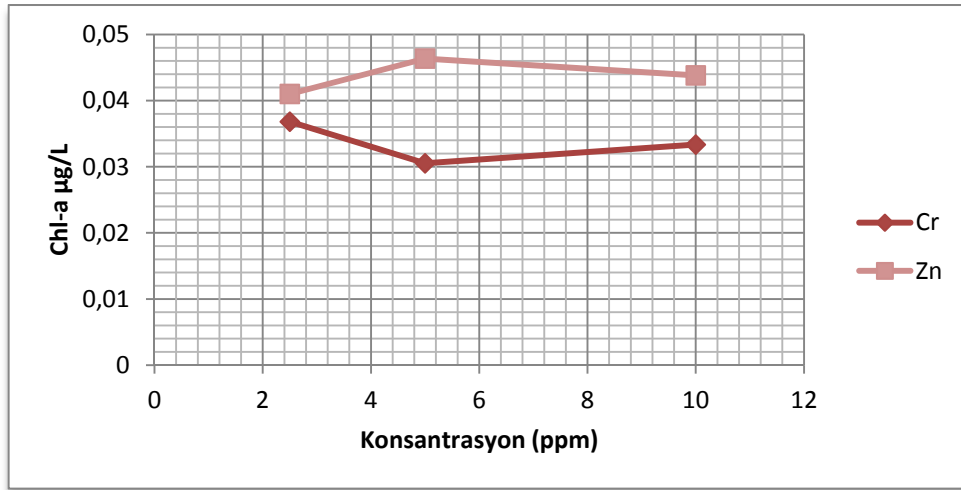
Şekil 4.8. Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının *Oscillatoria* sp. biyosorbentine birlikte muamele edilmesi sonucu elde edilen maksimum giderim yüzdeleri (%).

#### 4.1.2. Cr(VI) ve Zn(II) İyonları İçin Klorofil-*a* Analiz Sonuçları

Krom ve çinko metallerine maruz bırakılan *Oscillatoria* mikroalginin klorofil-*a* analizleri her bir çalışma sonunda ayrı ayrı yapılmış olup her çalışma için bir kontrol grubu oluşturulmuştur. İki çalışma içinde kontrol gruplarının ortalama klorofil-*a* değeri 0,0043018  $\mu\text{g L}^{-1}$ 'dir. Krom ve çinko metallerinin ayrı ayrı uygulaması için belirlenen kontrol grubu 0,00720  $\mu\text{g L}^{-1}$  olup uygulama sonucunda elde edilen klorofil-*a* değerlerinin ortalamaları ise sırasıyla 0,03357 ve 0,04373  $\mu\text{g L}^{-1}$ 'dir (Tablo 4.1. ve Şekil 4.9.). Krom ve çinko metallerinin birlikte uygulanması için belirlenen kontrol grubu 0,00140  $\mu\text{g L}^{-1}$  olup uygulama sonucu elde edilen klorofil-*a* değerlerinin ortalamaları sırasıyla 0,00198 ve 0,00018  $\mu\text{g L}^{-1}$ 'dir (Tablo 4.2. ve Şekil 4.10.). Elde edilen bulgulara göre metaller tek tek uygulandığında klorofil değerinde, konsantrasyon değerleriyle bağıntısı olmayan bir artış söz konusu iken metaller beraber uygulandığında klorofil değerinde genel olarak bir düşüş gözlemlenmiştir.

**Tablo 4.1.** Ağır metallerin tek tek uygulanmasıyla elde edilen klorofil-*a* değerleri.

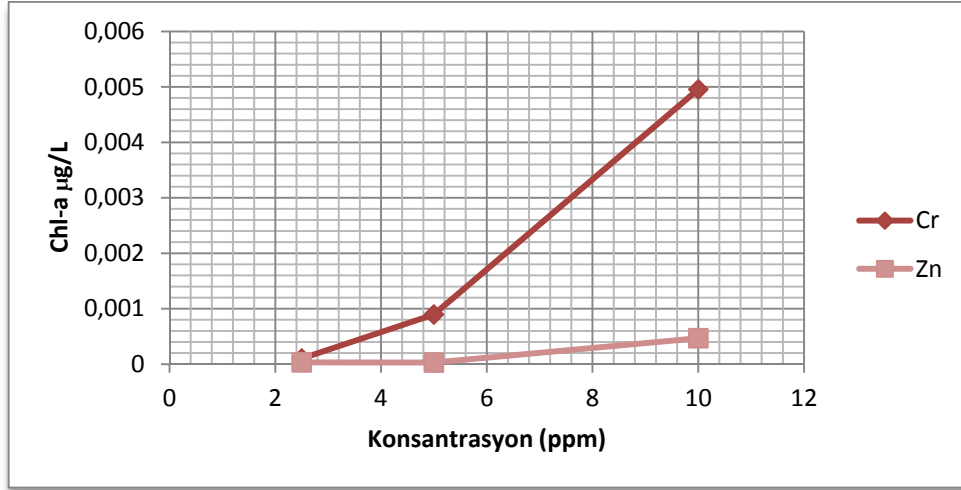
Konsantrasyon (ppm)	Cr <sup>+6</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )	Zn <sup>+2</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )
Kontrol grubu	0,00720	0,00720
2,5	0,03683	0,04102
5	0,03052	0,04636
10	0,03337	0,04382



**Şekil 4.9.** Ağır metallere tek tek maruz bırakılan canlının klorofil-*a* değerindeki değişim.

**Tablo 4.2.** Ağır metallerin birlikte uygulanmasıyla elde edilen klorofil-*a* değerleri.

Konsantrasyon (ppm)	Cr <sup>+6</sup> (µg/L)	Zn <sup>+2</sup> (µg/L)
Kontrol grubu	0,00140	0,00140
2,5	0,00010	0,00003
5	0,00090	0,00003
10	0,00496	0,00047



**Şekil 4.10.** Ağır metallerin birlikte uygulanmasıyla canlının klorofil-*a* değerindeki değişim.

#### 4.1.3. İstatiksel Sonuçlar

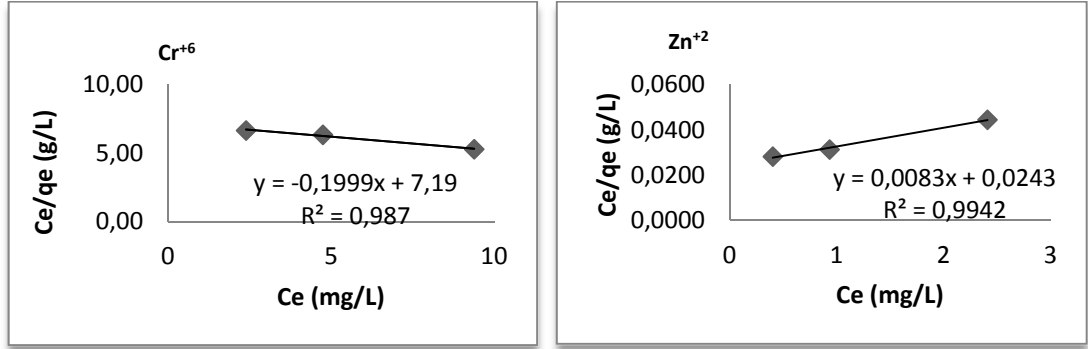
Cr<sup>+6</sup> ve Zn<sup>+2</sup> metallerinin farklı konsantrasyonlarına maruz bırakılan *Oscillatoria* sp. mikroalginin biyosorpsiyon deney sonuçları Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır.

2,5, 5 ve 10 ppm derişimlerinde bulunan krom ve çinko metallerinin canlı *Oscillatoria* hücrelerine maruz bırakılmasıyla Ce ve qe adsorbans değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin Langmuir izotermine uygulanmasıyla elde edilen q<sub>m</sub> (maksimum giderim kapasitesi) katsayı değerleri krom ve çinko metalleri için sırasıyla 0,36 ve 14,2907 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Tablo 4.3.). Freundlich izotermi için Ce ve qe değerlerinin lineerleri alınıp formüle edilmiş ve 1/n değerleri bulunmuştur. Bulunan 1/n değerleri krom ve çinko metalleri için sırasıyla 0,8557 ve 0,3418 L g<sup>-1</sup>'dir (Tablo 4.3.). İzoterm katsayılarından olan K<sub>L</sub> ve K<sub>f</sub> değerleri krom için 2,777 L mg<sup>-1</sup> ve 1,1686 L g<sup>-1</sup> bulunurken çinko için 0,0699 L mg<sup>-1</sup> ve 2,9256 L

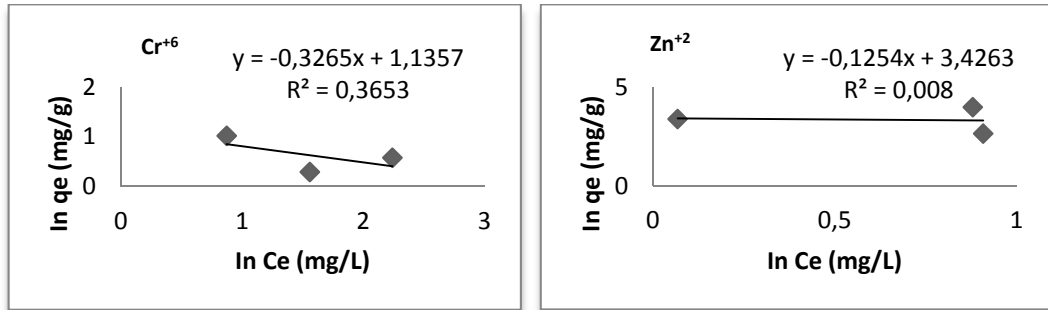
$g^{-1}$  olarak bulunmuştur. Elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri aşağıda sırasıyla Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.3** *Oscillatoria* sp. canlı hücreleri için Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon izoterm katsayıları.

İzoterm sabitleri	Cr(VI)	Zn(II)
<b>Langmuir</b>		
$q_m$ (mg $g^{-1}$ )	0,36	14,2907
$K_L$ (L $mg^{-1}$ )	2,777	0,0699
$R^2$	0,987	0,9942
<b>Freundlich</b>		
$1/n$ (L $g^{-1}$ )	0,8557	0,3418
$K_F$ (L $g^{-1}$ )	1,1686	2,9256
$R^2$	0,3653	0,008



**Şekil 4.11.** Cr(VI) ve Zn(II) iyonları ile muamele edilmiş *Oscillatoria* sp. canlı hücreleri için Langmuir izoterm eğrileri.

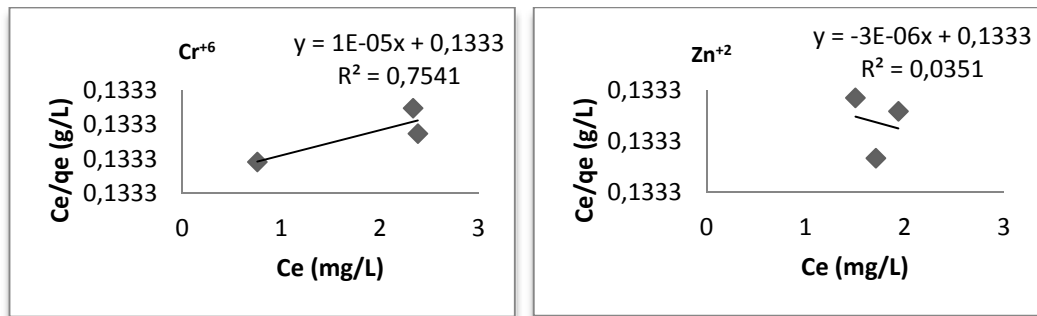


**Şekil 4.12.** Cr(VI) ve Zn(II) iyonları ile muamele edilmiş *Oscillatoria* sp. canlı hücreleri için lineerize edilmiş Freundlich izoterm eğrileri.

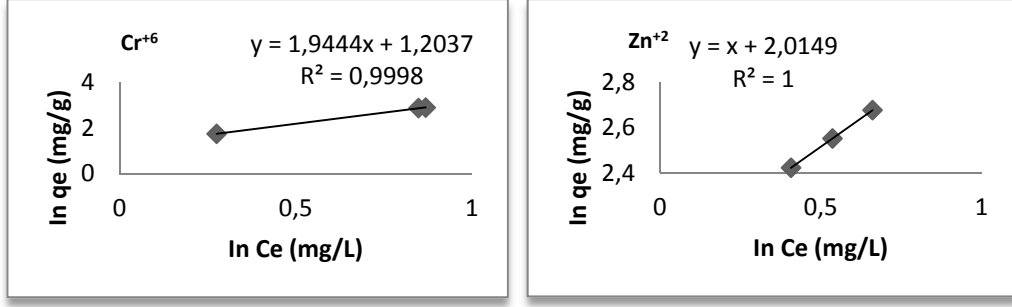
Krom ve çinko metallerinin ölü *Oscillatoria* hücreleri ile muamelesi sonucu elde edilen izoterm verileri,  $q_m$  katsayısı için sırasıyla 5,6939 ve 11,2753  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $1/n$  değerleri ise sırasıyla 0,1585 ve 0,1681  $\text{L g}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Tablo 4.4.). Bu değerler bize ölü hücrelerinde iyi bir adsorbans yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda iki izoterm için verilen  $K_L$  ve  $K_F$  katsayı değerleri; krom için 6,3091  $\text{L mg}^{-1}$  ve 0,1756  $\text{L g}^{-1}$ , çinko için 2,9256  $\text{L mg}^{-1}$  ve 0,0886  $\text{L g}^{-1}$  bulunmuştur. Elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri aşağıda sırasıyla Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.4.** *Oscillatoria* sp. ölü hücreleri için Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon izoterm katsayıları.

İzoterm sabitleri	Cr(VI)	Zn(II)
<b>Langmuir</b>		
$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	5,6939	11,2753
$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	6,3091	2,9256
$R^2$	0,9998	5,9488
<b>Freundlich</b>		
$1/n$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	0,1585	0,1681
$K_F$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	0,1756	0,0886
$R^2$	0,7541	0,0351



**Şekil 4.13.** Cr(VI) ve Zn(II) iyonları ile muamele edilmiş *Oscillatoria* sp. ölü hücreleri için Langmuir izoterm eğrileri.

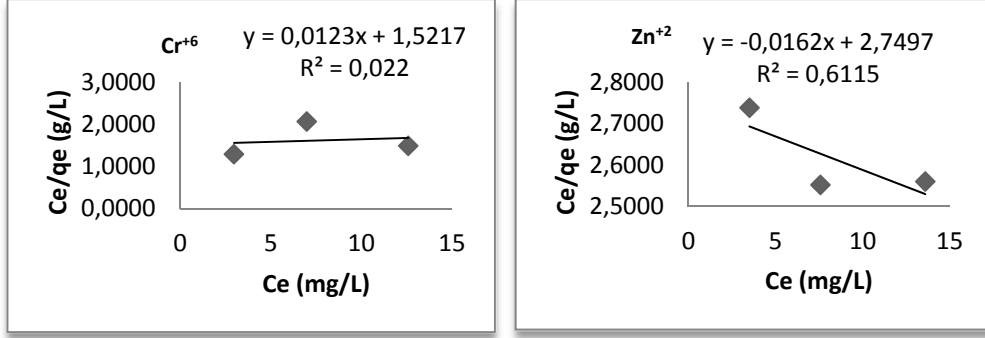


**Şekil 4.14.** Cr(VI) ve Zn(II) iyonları ile muamele edilmiş *Oscillatoria* sp. ölü hücreleri için lineerize edilmiş Freundlich izoterm eğrileri.

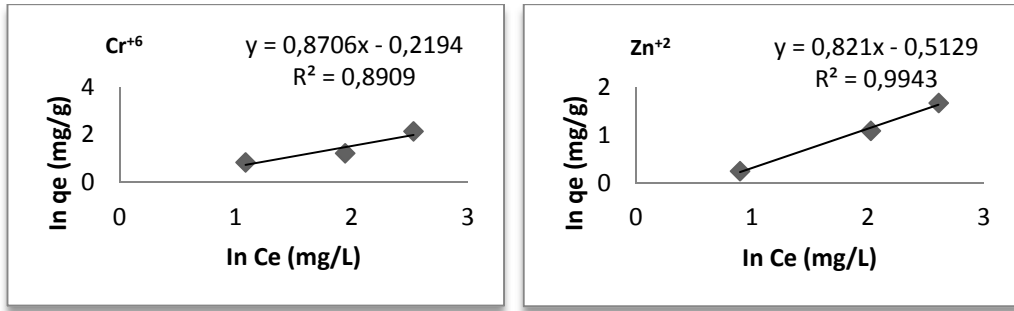
Krom ve çinko metallerinin *Oscillatoria* mikroalgine beraber uygulanması sonucu elde edilen izoterm verileri aşağıda Tablo 4.5.'de verilmiştir. Buna göre  $q_m$  katsayı değerleri sırasıyla 2,2909 ve 1,2779  $L\ mg^{-1}$ ,  $1/n$  değerleri sırasıyla 0,7641 ve 0,273  $L\ g^{-1}$  olarak bulunmuştur. Metallerin beraber uygulanması  $q_m$  katsayı değerinde bir düşüşe neden olurken  $1/n$  değerinde diğer verilerle doğrusal olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri aşağıda sırasıyla Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.'da gösterilmektedir.

**Tablo 4.5.** Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının karışım çözeltilerindeki adsorpsiyon izoterm katsayıları.

İzoterm sabitleri	Cr(VI)	Zn(II)
<b>Langmuir</b>		
$q_m$ ( $mg\ g^{-1}$ )	2,2909	1,2779
$K_L$ ( $L\ mg^{-1}$ )	1,3087	3,6619
$R^2$	0,8909	0,9943
<b>Freundlich</b>		
$1/n$ ( $L\ g^{-1}$ )	0,7641	0,273
$K_F$ ( $L\ g^{-1}$ )	0,4365	0,7825
$R^2$	0,022	0,6115



Şekil 4.15 Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının, karışım çözeltileri için Langmuir izoterm eğrileri.



Şekil 4.16. Cr(VI) ve Zn(II) iyonlarının, karışım çözeltileri için lineerize edilmiş Freundlich izoterm eğrileri.

## 4.2. TARTIŞMA

Yapılan bu çalışma ile günümüzde önemini her geçen gün daha fazla hissetmeye başladığımız ağır metal kirliliğinin önüne geçmek hedeflenmiş ve bir mikroalg türü olan *Oscillatoria* sp. ile su kirliliğinde önemli bir yere sahip olan Cr(VI) ve Zn(II) ağır metallerinin sulardan uzaklaştırılması çalışılmıştır.

Sanayi atıkları içerisinde en ciddi sonuçların ağır metallerden kaynaklı olduğu uzunca bir süredir bilinmektedir. Bu tehlikeli maddelerin neden olduğu çevre kirliliğini önlemek için son yirmi yılda oldukça dikkat çekici bir meblağ ödenmiş çöktürme, buharlaştırma, iyon değişimi gibi çok sayıda metot geliştirilmiştir. Ancak bu metotlarında çok fazla dezavantajları olduğu birçok çalışmada vurgulanmıştır [118, 127]. Shashirekha ve ark. [120] biyosorpsiyonun dünya çapında düşük maliyetli bir teknoloji olarak kabul edilmekte olduğunu ve metal taşıyan atıkların arıtılması için mavi yeşil alglerin kullanılmasının daha etkili olduğunu vurgulamıştır. Priyadarshani ve ark. [118] tehlikeli maddelerin neden olduğu çevre kirliliğinin



önüne geçmek için biyolojik ajanların diğer metotlara göre daha avantajlı olduğunu vurgulamış ve mikroalglerin çevredeki bu toksik maddelerin uzaklaştırılmasında potansiyel bir emici olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bu canlıların içine aldıkları toksik maddeleri bünyelerinde biriktirdikleri, adsorbe ettikleri ya da önemli düzeyde metabolizmalarında yaktıklarını da belirtmişlerdir. Dubey ve ark. [119] ise cyanobakteri türlerinin atık sulardaki yoğunluğunun sebebinin fosfat ve nitrat gibi nütrientlerle, düşük oksijen seviyesi, zengin kalsiyum miktarı ve organik madde içeriklerinin bu canlıların gelişimi için uygun olmaları şeklinde açıklamıştır. Bu sebeple bu canlıların kirlenici maddeyi hem bireysel hem de karışık olarak çeşitli konsantrasyonlarda daha kolay bir şekilde uzaklaştırdığını belirtmiştir.

Bhatnagar ve ark. [129], mikroalglerin birçok mekanizmaya sahip olduğunu ve bunların hala bir kısmının ne işe yaradığının bilinmediğine dikkat çekmiştir. Bu sebeple biyoremediasyonun hala gelişmekte olan bir teknoloji olduğu ve çevrenin temizlenmesi için kullanılabilir seçeneklerin bizim ihtiyaçlarımıza göre acil olarak yeniden gözden geçirilip modifiye edilmesi ve yeni bir biyolojik formun oluşturulması gerekliliği vurgulanmıştır.

Çalışmada kullanılan ve bir cyanobakteri olan *Oscillatoria* canlısının biyoremediasyon çalışmalarında diğer mikroalg türlerine göre daha etkin bir tür olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir [117, 1125, 127, 130, 131]. Aşağıda Tablo 4.6.'da *Oscillatoria* mikroalgi ile yapılan bu metal uzaklaştırma çalışmaları verilmiştir.

Ağır metallerin uzaklaştırılması işleminde daha iyi bir karşılaştırma sağlanabilmesi için örnekler hem canlı hem de ölü olarak kullanılmıştır. Çalışmalar göstermektedir ki aynı metal, biyosorbentin hem canlı hem de ölü hücreleri ile muamele edildiğinde farklı bulgular elde edilebilmektedir. Örneğin Katırcıoğlu ve ark. [116] *Oscillatoria* sp. hücrelerini canlı ve ölü olarak kullandıkları çalışmada Cd(II) için canlı hücrelerle daha iyi bir verim alırken Azizi ve ark. [121], aynı organizmanın canlı ve ölü hücreleriyle yapılan çalışmalarında en iyi verimi ölü hücrelerle elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda Cr(VI) iyonu için en iyi giderim ölü hücrelerle gerçekleşmiş, maksimum giderim  $17.89 \text{ mg g}^{-1}$  bulunmuştur. Yapılan diğer çalışmalarla da bulgular desteklenmiştir [121, 126]. Zn(II) iyonu için en iyi giderim canlı hücrelerle gerçekleşmiş, maksimum giderim kapasitesi  $54.20 \text{ mg g}^{-1}$

bulunmuştur. İki değerlikli çinko iyonu içinde elde edilen veriler yine diğer çalışmalarla uyum göstermektedir. [17, 112, 103, 116].

Çevresel faktörlerin ve yetiştirildiği ortamın mikroalglerin kimyasal bileşimine etki ettiği ve kimyasal bileşimin değişmesiyle ağır metalleri adsorplama kapasitelerinin de değiştiği yapılan çalışmalarla belirlenmiştir [139-143]. Bu çalışma sonucunda canlı *Oscillatoria* hücreleri ile  $Cr^{+6}$  iyonunun uzaklaştırılmasında Shukla ve ark. [122] yaptıkları çalışma ile farklı değerler elde edilirken Jayashree ve ark. [125] yapmış oldukları çalışma bulguları ile benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Artı iki değerlikli çinkonun giderilmesinde hem ölü hem de canlı hücrelerle yapılan iki çalışmada da yüksek değerler elde edilmiştir. Elde edilen bulgular diğer çalışmalarla desteklenmiştir [17, 112]. Tüm çalışma içerisinde karşılaştırma yapıldığında en iyi verim Zn(II) iyonu ile muamele edilen canlı hücrelerle elde edilmiştir. Zn(II) iyonu için maksimum giderim kapasitesi  $54.20 \text{ mg g}^{-1}$  olup maksimum giderim yüzdesi % 82,53 olarak bulunmuştur.

Farklı konsantrasyonlardaki metal iyonlarını içeren karışım çözeltilerinde, metal iyonlarının tutunma değerlerinin azaldığı bildirilmiştir [144-146]. Denemeler kapsamında, elde edilen sonuçların, önceki çalışmalarla paralellik gösterdiği saptanmıştır [144, 147]. Metallerin beraber uygulanması işleminde en iyi giderim Cr(VI) iyonu ile gerçekleşmiştir. Krom(VI) ve çinko(II) iyonu için elde edilen maksimum giderim kapasiteleri sırasıyla  $8.47$  ve  $5.31 \text{ mg g}^{-1}$  olarak kaydedilmiştir. Mohapatra ve Gupta'nın [112] yapmış olduğu çalışmada da ikili metal gruplarında çinko iyonunun en düşük giderimi yaptığı belirtilmiştir. Metallerin beraber uygulanması işleminde elde edilen bulguların beklenenden düşük olmasının sebebi metallerin antagonistik etkisinin canlı üzerinde yarattığı olumsuzluğa bağlanmaktadır.

Das [126], yapmış olduğu çalışmada başlangıç iyon konsantrasyonun, adsorpsiyon kapasitesini belirlemede önemli rol oynadığını belirtmiştir. Atık sularda bol miktarda bulunan bu iki metal için Cr(VI) iyonu sularda ölçülemeyecek kadar az bulunması gerekirken, Zn(II) iyonu canlılar için elzem metallere biri olması sebebi az miktarlarda da olsa bulunabilir. Çalışmada kullanılan konsantrasyon değerleri bu sebepler göz önünde tutularak belirlenmiştir. Elde edilen bulgular sonucunda ise

konsantrasyon artması ile giderimin de arttığı görülmüştür. Bu bulgular yapılan diğer çalışmalarla da paralellik göstermişlerdir [113, 115].

*Oscillatoria* sp. mikroalginin metallere maruz tutulması süresi sabit tutulup 24 saat olarak belirlenmiştir. Önceki çalışmalara bakıldığında da adsorpsiyonun birkaç saat içerisinde tamamlandığı bildirilmiştir [110, 113, 116, 122, 126]. Singh [115] yaptığı çalışmada çinkonun emiliminin ilk 10 dakika içerisinde çok hızlı olduğunu, Shukla ve ark. [122] ise Cr<sup>+6</sup> iyonu için adsorpsiyonun 15dk içerisinde başlayıp 210 dk içerisinde ise metalin % 96'a kadar uzaklaştırıldığını bildirmiştir.

Metallerin ayrı ayrı ve beraber uygulanmasının canlının klorofil-*a* içeriğine etkisi incelendiğinde, metaller tek tek uygulandığında tüm metal dozlarında klorofil-*a* miktarında bir artış söz konusu iken metaller beraber uygulandığında klorofil-*a* miktarında bir azalış görülmektedir. Daha önceki çalışmalar incelendiğinde Brahmhatt ve ark. [127], yapmış oldukları çalışmada metal toksisitesinin bir biyomarker olarak kullanıldığı düşünülüp stressiz alge göre metale maruz bırakılmış algin klorofil miktarında bir artış gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Aynı şekilde Shankar ve ark. [128], *Oscillatoria annae* cyanobakterisi ile yaptıkları çalışmada klorofil-*a* miktarında bir artışa rastlandığı bildirilmiştir. Diğer taraftan metallerin beraber uygulanmasının canlının hücre içeriğine daha fazla etki ettiği düşünülmektedir ve bu da klorofil miktarındaki azalışı açıklamaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen bulguları destekler niteliktedir [124, 125].

Çevresel faktörlerin çalışmaya etkisi incelendiğinde Shankar ve ark. [128], yapmış oldukları çalışmada *Oscillatoria* mikroalginin en iyi büyüme değerlerinin optimum 29±2°C sıcaklık iken, ortamın pH'ının yaklaşık 7 olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada kültüre alınan örnekler için de yaklaşık olarak benzer değerler uygulanmıştır. Daha önceki çalışmalarda sıcaklık artışının adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur [113, 115, 121]. Bu nedenle adsorpsiyon işlemi süresince sıcaklık 29±2°C olarak belirlenmiştir. Belirlenen sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi için uygun olduğu bu çalışma verileriyle de desteklenmiştir.

Adsorsiyon işlemlerinde önemli faktörlerden biri de pH aralığıdır. Birçok çalışma hafif asidik pH değerlerinin metal adsorpsiyonu için daha uygun olduğunu belirtmektedir [112, 116, 123]. Metal alımının pH'a bağlı olması sorpsiyon ortamının

yüzeyindeki protonlar ve metal katyonları arasındaki rekabetle ilgilidir. Hücre yüzeyleriyle metal arasındaki bu farklı kimyasal etkileşmeler sonucunda metal iyonları için çeşitli pH'larda farklı tutma kapasiteleri olabilmektedir [148]. Dabbagh ve ark. [114], yapmış oldukları çalışmada stronsiyum metali için optimum pH  $9\pm 0.3$  olarak kaydederken, Mohapatra ve Gupta [112], yapmış oldukları çalışmada çinko, kobalt ve bakır metalleri için en uygun pH aralığının 4.0-5.0 arasında olduğunu bildirmiştir. Daha önceki çalışmalarda değerlendirildiğinde krom ve çinko metalleri için pH aralıkları sırasıyla 5.0 ve 7.0 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirildiğinde krom(VI) iyonunun çinko(II) iyonuna göre daha düşük çıkması çalışmada kullanılan pH değerlerine bağlanabilir. Daha düşük pH'larda hücre yüzey yükü pozitifdir ve  $H_3O^+$  iyonları hücreye bağlanmak için pozitif metal katyonları ile yarıştıklarından hızı azaltıcı etki gösterirler. Hücrelerin izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde, hücre yüzeyi net negatif yüke sahiptir. Karboksil, fosfat, imidazol ve amino grupları gibi ligandların iyonik hali metal katyonlarının biyokütleyle bağlanmasını hızlandırır [148].

Çalışma bulgularının değerlendirilmesinde Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Biyosorpsiyonu tanımlamak için kullanılan bu izotermiler daha önce birçok çalışmada kullanılmıştır [115, 116, 120]. İzotermilerin değerlendirilmesi ile ilgili Nakiboğlu [136]'na göre bazı durumlarda Ce katsayı değeri artsa bile Langmuir izotermi ile bu soğurumun açıklanamadığı bildirilmiştir. Bu gibi durumlarda adsorbans tanımlamak için daha çok Freundlich izotermi katsayı değerleri kullanılmıştır. Freundlich izotermi için ise  $1/n$  değeri ne kadar düşük olursa o kadar çok soğurum bağları olduğu belirtilmektedir. Sonuç olarak elde edilen bulgular değerlendirildiğinde çalışmanın Freundlich izotermi ile daha iyi açıklandığı görülmüştür.

**Tablo 4.6.** Literatür özeti: *Oscillatoria* biyosorbenti ile yapılmış olan metal giderim çalışmaları ve adsorpsiyon kapasiteleri.

Biyosorbent	Ağır Metal	Adsorpsiyon Kapasitesi	Referans
<i>Oscillatoria angustissima</i>	Zn	641 mg g <sup>-1</sup>	[17]
	Co	% 76	[110]
	Zn	0.33mmol g <sup>-1</sup>	[112]
	Cu	0.26 mmol g <sup>-1</sup>	[112]
	Co	0.12 mmol g <sup>-1</sup>	[112]
<i>Oscillatoria sp.</i>	Cd <sup>+2</sup>	32.2 mg g <sup>-1</sup>	[116]
	Cd <sup>+2</sup>	27.03 mg g <sup>-1</sup>	[121]
	Cr <sup>+6</sup>	% 17.2	[125]
	Cr <sup>+6</sup>	% 80.64	[131]
	Ni <sup>+2</sup>	% 86.8	[113]
	Zn <sup>+2</sup>	31.0 mg g <sup>-1</sup>	[115]
<i>Oscillatoria laete-virens</i>	Cr <sup>+6</sup>	21.88 mg g <sup>-1</sup>	[103]
	Pb <sup>+2</sup>	20.36 mg g <sup>-1</sup>	[123]
	Ni <sup>+2</sup>	84.75 mg g <sup>-1</sup>	[126]
	Cr <sup>+6</sup>	103.09 mg g <sup>-1</sup>	[126]
<i>Oscillatoria trichoides</i>	Cr <sup>+6</sup>	38.7 mg g <sup>-1</sup>	[103]
<i>Oscillatoria homogenea</i>	Sr	7.143µg·(mm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	[114]

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya üzerindeki su rezervlerinin yalnızca % 2,6'sı tatlı sulardan oluşmaktadır. Bunun büyük bir bölümü kutup bölgelerindeki buzullar halinde bulunurken sadece % 0.02'si içilebilir su kaynaklarını oluşturmaktadır. Sınırlı miktardaki bu su kaynakları ise günden güne çeşitli kirleticiler tarafından kirletilmektedir. Sucul çevrede kirletici kaynakların başında ağır metaller gelmektedir. Biyolojik olarak kullanılabilir şekildeki ağır metaller dokularda birikerek, canlılarda farklı düzeylerde olumsuzluklara neden olmaktadır. Sucul ekosistemde besin zincirinin ilk halkasını oluşturan mikroalglerde ağır metallerin birikimi, besin zincirinin daha üst halkalarını bu şekilde etkilemektedir. Metabolik süreç önemli düzeyde ve açık bir şekilde etkilendiğinden, ağır metal toksisitesinin değerlendirilmesinde mikroalgler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada atık sularda oldukça sıkça rastlanan krom ve çinko metallerinin farklı derişimlerinin *Oscillatoria* sp. mikroalgi tarafından uzaklaştırılması incelenmiştir.

Bu çalışmanın sonucunda pH'ın önemli bir parametre olduğu bir kez daha görülmüştür. Daha önceki çalışmalarda incelendiğinde farklı pH'ların aynı metallerin canlı veya ölü örneklerine uygulandığında giderim kapasitesini etkilediği bilinmektedir. Buna göre aynı organizma ve metaller için daha sonraki çalışmalarda pH'ın daha geniş bir aralıkta değerlendirilmesi önerilebilir.

Başlangıç iyon konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesini belirlemede önemli rol oynadığı bilinmektedir. Çalışmada kullanılan metaller temiz sularda bulunması gereken parametrelere bakılarak seçilmiştir. Krom(VI) iyonu sularda çok düşük seviyelerde bile canlılar için toksik etkiye sahip iken çinko(II) iyonu elzem miktarda canlıların yapısına giren bir ağır metaldir. Bu çalışmada *Oscillatoria* mikroalgine 2.5, 5 ve 10 ppm olmak üzere üç farklı derişim uygulanmıştır. Daha sonraki çalışmalar için bu konstrasyon aralıklarının genişletilmesi öneriler arasındadır.

*Oscillatoria* sp. mikroalgi ile yapılan bu çalışma neticesinde krom(VI) ve çinko(II) iyonlarını belirlenen koşullar altında sulardan uzaklaştırmada etkin bir biyosorbent olduğu görülmüştür. Bu ve literatürdeki benzer çalışmaların sonucunda biyosorpsiyon yönteminin su ve atık su ortamlarından ağır metal iyonlarının giderilmesinde etkili bir yöntem olabileceği görülmüştür. Biyosorpsiyon işleminde

birçok organizma kullanılmaktadır ancak yapılan çalışmalar mikroalglerin bu işlemlerde daha fazla giderim kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Mikroalgler diğer biyosorbentlere göre daha fazla bulunup kolay ve pahalı olmayan ortamlarda rahatlıkla kültüre alınmaktadır. Aynı zamanda bu biyosorbentlerle az biyomas ile çok fazla giderim gerçekleştirilmektedir. Bu sebeple yapılacak diğer çalışmalarla bu canlılarla daha etkili ve ucuz arıtım sistemlerinin geliştirilmesi ve mevcut su kaynaklarının korunması mümkün görülmektedir.



## KAYNAKLAR

1. Sağlam, N., Cihangir, N. Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorpsiyonu Çalışmaları. Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi. 1995, 11: 157-161.
2. Yetiş, Ü., Dilek, F.B., Özcengiz, G., Dölek, A., Ergen, N., Erbay, A. Ağır Metallerin *P. chrysosporium* ve *C. versicolor* ile Biyosorpsiyonu – Atık Çamurun Biyosorbent Olarak Kullanılması. TÜBİTAK YDABÇAG-203, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara, 1998,1.1-1.3, 4.26, 4.48-4.57.
3. Özer, A., Özer D. Nikel II İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptı *Cladophora crispata* ile Giderilmesi. Turkish Journal of Engineering and Environmental Science. 1998, Vol: 22, p. 305-313.
4. Gavriescu, M. Removal of Heavy Metals from Environment by Biosorption. Engineering in Life Science. 2004, 3, 219-232.
5. Cossoich, E.S., Tavares, C.R.G., Ravagnani, T.M.K. Biosorption of Chromium (III) by *Sargassum* sp. Biomass. Process Biotechnology. 2002, 5(2), 133-141.
6. Malik, A. Metal Bioremediation Through Growing Cells. Environmental International. 2004, 30, 261-278.
7. Volesky, B. Detoksification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy. 2001, 59, 203-216.
8. Uslu, O., Türkman, A. Su Kirliliği ve Kontrolü. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi 1, Ankara, 1987, 1-18.
9. Ewan, K.B., Pamphlett R. Increased inorganic mercury in spinal motor neurons following chelating agents. University of Sydney, Department of Pathology (Neuropathology Division), Australia, 1996, 17, 343-349.
10. Silóniz, M.I., Balsalobre, L., Alsa, C., Valderrama, M.J., Peinado, J.M. Feasibility of copper uptake by the yeast *Pichia guilliermondii* isolated from sewage sludge. Research in Microbiology. 2002, 153, 173-180.
11. Senthilkumaar, S., Bharathi, S., Nithyanandhi, D., Subburam, V. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. Bioresource Technology. 2000, 75, 163-165.
12. Tsezos, M., Volesky, B. The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. Biotechnology and Bioengineering. 1982, 24, 385-401.



13. Dönmez, G., Aksu Z. The effect of copper(II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeast. *Process Biochemistry*. 1999, 35, 135-143.
14. Gadd, G.M. Accumulation of Metals by Microorganisms and Algae. In *Biotechnology*. 1988, 60, 401- 434.
15. Brierly, CL. Bioremediation of metal contaminated surface and ground water. *Geomicrobiol Journal*. 1990, 8, 201-223.
16. Pavasant, P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F. Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*. 2006, 97(18), 2321-2329.
17. Ahuja, P., Gupta, R., Saxena, R.K. Zn<sup>2+</sup> Biosorption by *Oscillatoria angustissima*. *Elsevier Process Biochemistry*. 1999a, 34(1), 77-85(9).
18. Mehta, S.K., Gaur, J.P. Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aquatic solution by *Chlorella vulgaris*. *Ecological Engineering*. 2001, 18, 1-13.
19. Dursun, A.Y., Uslu, G., Cuci, Y., Aksu, Z. Bioaccumulation of Cu(II), Pb(II) and Cr(VI) by growing *Aspergillus niger*. *Process Biochemistry*. 2003, 38, 1647-1651.
20. İlhan, S., Nourbakhsh, M.N., Kılıcarslan, S., Ozdag, H. Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste waters by *Staphylococcus saprophyticus*. *Turkish Electronic Journal of Biotechnology*. 2004, 2, 50-57.
21. Becker, E.W. *Microalgae Biotechnology And Microbiology*. 1994, 261 s.
22. Şen, B., Alp, M.T., Koçer, M.A.T., Yıldırım, V. Alglerin Atık Su Arıtımında Kullanılması. Fırat Üniversitesi, XII. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, 2-5 Eylül, 2003, Elazığ (Bildiri Özetler Kitabı, s 98-105).
23. Srivastav, R.K., Gupta, S.K., Nigam, K.D.P., Vasudevan, P. Treatment of Chromium and Nickel in Wastewater by Using Aquatic Plants. *Water Research*. 1994, 28(7), 1631-1638.
24. Zenk, M.H. Heavy Metal Detoxification in Higher Plants-A Review. *Gene*. 1996, 79, 21-30.
25. Alloway, B.J, Ayres, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Chapman & Hall. 1993, s 291.

26. Bigersson, B., Sterner, O., Zimerson E. Chemie und Gesundheit: Eine Verständliche Einführung in die Toxikologie. VCHVerlagsgesellschaft. 1988, ISBN 3-527-26455-8.
27. Bergmann, W. Nutritional Disorders of Plants: Development, Visual and Analytical Diagnosis. New York, 1992, s 695.
28. Nriagu, J.O, Nieboer, E. Production and Uses of Chromium. In Natural and Human Environment. John Wiley and Sons., New York, USA, 1988, 81-105 s.
29. Silva, A.M.M., Novelli, E.L.B., Fascinelli, M.L., Almeida, J.A. Impact of an Environmentally Realistic Intake of Water Contaminants and Superoxide Formation on Tissues of Rats. Environmental Pollution. 1999, 105, 243-249.
30. Hodson, P.V. The Effect of Metal Metabolism on Uptake, Disposal and Toxicity in Fish. Aquatic Toxicology. 1988, 11, 3-18.
31. Moiseenko, T.I., Kudryavtseva, L.P. Trace Metal Accumulation and Fish Pathologies in Areas Affected by Mining and Metallurgical Enterprises in the Kola Region, Russia. Environmental Pollution. 2001, 114, 285-297.
32. Grimanis, A.P., Zafiroopoulos, D., Vassilaki, R., Grimanis, M. Trace Elements in the Flesh and Liver of Two Fish Species from Polluted and Unpolluted Areas in the Aegean Sea. Environmental Science Technology. 1978, 12, 723-726.
33. Adams, W.J., Kimerle, R.A., Barnett, J.W. Sediment Quality and Aquatic Life Assessment. Environmental Science Technology. 1992, 26, 1865-1875.
34. Ermosele, C.O., Ermosele, I.C., Muktar, S.A., Birdling, S.A. Metals in Fish from the Upper Benue River and Lakes Geryo and Njuwa in Northeastern Nigeria. Bulletin Environmental Contamination Toxicology. 1995, 54, 8-14.
35. Kovalsky, V. Geochemical Ecology. Moskow Science, Russia, 1974.
36. Alabaster, J.S., Lloyd, R. Water Quality Criteria for Freshwater Fish. Butterworth, London, 1982.
37. Foulkes, E.C. Biological Effects of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1990, Vol (1-2).
38. IPCS. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1992
39. El-Naas, M.H., Abu Al-Rub, F., Ashour, I., Al Marzouqi, M., Effect of competitive interference on the biosorption of lead(II) by *Chlorella vulgaris*. Chemical and Engineering and Processing. 2007, 46(12), 1391–1399.

40. Tao, S., Liang, T., Cao, J., Dawson, R. W., Liu, C. Synergistic Effects of Copper and Lead Uptake by Fish. *Ecotoxicology and Environmental*. 1999, 44, 190-195.
41. Chipasa, K.B. Accumulation and Fate of Selected Heavy Metals in a Biological Wastewater Treatment System. *Waste Management*, 2003, 23, 135-143.
42. Peña-Castro, J.M., Martínez-Jerónimo, F., Esparza-García, F., CañizaresVillanueva, R.O. Phenotypic Plasticity in *Scenedesmus incrassatulus* (Chlorophyceae) in Response to Heavy Metals Stress. *Chemosphere*. 2004, 57, 1629-1636.
43. Eccles, H. Treatment of Metal-Contaminated Wastes: Why Select a Biological Process? *Trends in Biotechnology*. 1999, 17, 462-465.
44. Arief, V.O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S. Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies. *Clean*, 2008, 36 (12), 937-962.
45. Abu Al-Rub, F.A., El-Naas, M.H., Ashour, I., Al-Marzouqi, M. Biosorption of Copper on *Chlorella vulgaris* from Single, Binary and Ternary Metal Aqueous Solutions. *Process Biochemistry*. 2006, 41, 457-464.
46. Srivastava, N.K., Majumder, C.B. Novel Biofiltration Methods for the Treatment of Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 151, 1-8.
47. Anonim. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ekler (Değişik: RG-13/2/2008-26786).
48. Anonim. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ekler (Mülga:RG-30/11/2012-28483).
49. Anonim. <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Cr-en.htm> (08.01.2007-a).
50. Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B. Trace Elements from Soil to Human. Springer Berlin Heidelberg, New York, 2007, 1-519.
51. Anonim. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>, (04.06.2006).
52. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. Metallerin Çevresel Etkileri-I. İTÜ, Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü, Metalürji Dergisi (136), İstanbul 2001, s 47-53.

53. Güler, Ç., Çobanoğlu Z. Kimyasallar ve Çevre. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi (50), Ankara, 1997, 9-24.
54. Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S. Ekoloji I. ISVAK yayınları, 2000, 6, 38-404.
55. Anonim. Hava Kirliliğine Genel Bakış. Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı, Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü, 2001.
56. Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S. Ekoloji II Toprak. ISVAK yayınları, 2001, 6, 460-707.
57. Burtis, C.A., Ashwood R.E. Fundamentals Of Clinical Chemistry. Environment Protection & Heritage Council. 5th Edition, 2002, 652-659.
58. Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S. Metallerin Çevresel Etkileri-II. İTÜ Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Metalurji Dergisi (137), İstanbul, 2004
59. Anonim. <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/zn-en.htm>, (07.01.2007-b)
60. Anonim. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2003.
61. Krejpcdo, Z., Olejnik, D., Wójciak, R. W., Gawecki. Comparison of Trace Elements in the Hair of Children Inhabiting Areas of Different Environmental Pollution Types. Polish Journal of Environmental Studies. 1999, 8(4), 227-229.
62. Anonim. <http://www.lenntech.com/eutrophication-water-bodies/algae.htm> 2016.
63. Wilde, E.W., Benemann, J.R. Bioremoval of Heavy Metals by the Use of Microalgae. Biotech Advances. 1993, 11, 781-812.
64. Volesky, B., Holan, Z.R. Biosorption of Heavy Metals. Biotechnol. Progress. 1995, 11, 235-50.
65. Kratochvil, D., Volesky, B. Advances in the Biosorption of Heavy Metals. Trends Biotechnology. 1998, 16, 291-300.
66. Dönmez, G.C., Aksu, Z., Ozturk, A., Kutsal, T. A Comparative Study on Heavy Metal Biosorption Characteristics of Some Algae. Process Biochemistry. 1999, 34, 885-92.
67. De Filippis, L.F., Pallaghy, C.K. Heavy Metals: Sources and Biological Effects in: Advances in Limnology Series: Algae and Water Pollution, pp. 3177, Eschweizerbartsche Pres, Stuttgart, 1994.

68. Mehta, S.K., Gaur, J.P. Use of Algae for Removing Heavy Metal Ions from Wastewater: Progress and Prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2005, 25, 113-152.
69. Chong, A.M.Y., Wong, Y.S., Tam, N.F.Y. Performance of Different Microalgal Species in Removing Nickel and Zinc from Industrial Wastewater. *Chemosphere*. 2000, 41, 251-257.
70. Trollope, P.R., Evans, B. Concentration of Copper, Iron, Lead, Nickel and Zinc in Freshwater Algal Blooms. *Environmental Pollution*. 1976, 11, 109-16.
71. Wong, M.H., Pak, D.C.H. Removal of Copper and Nickel by Free and Immobilized Microalgae. *Biomedical Environmental Science*. 1992, 5, 99-108.
72. Wong, J.P.K., Wong, Y.S., Tam, N.F.Y. Nickel Biosorption by Two *Chlorella* Species, *C. vulgaris* and *C. miniata*. *Bioresource Technology*. 2000, 73, 133-37.
73. Richmond, A. *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology*. 2004, s 444.
74. Pinto, E., Sigaud-Kutner, T.C.S., Leitão, M.A.S., Okamoto, O.K., Morse, D., Colepicolo, P. Heavy Metal-Induced Oxidative Stress in Algae. *Journal of Phycology*, 2003, 39, 1008-1018.
75. Rai, L.C., Gaur, J.P., Kumar, H.D. *Phycology and Heavy- Metal Pollution*. *Biological Reviews Cambridge Philosophical Society*. 1981, 56, 99-151.
76. Heath, R.L. Possible Mechanisms for the Inhibition of Photosynthesis by Ozone. *Photosynthesis Research*. 1994, 39, 439- 451.
77. Rai, U.N., Tripathi, R.D., Kumar, N. Bioaccumulation of Chromium and Toxicity on Growth, Photosynthetic Pigments, Photosynthesis, in vitro Nitrate Reductase Activity and Protein Content in a Chlorococcalean Green Alga *Glaucozystis*. *Chemosphere*. 1992, 25, 1721-1732.
78. Saint-Louis, R., Pelletier, E., Marsot, P., Fournier, R. Distribution et Effects du Chlorure de Tributyletain et de ses Produits de Degradation sur la Croissance de L'algue Marine *Pavlova lutheri* en Culture Continue. *Water Research*. 1994, 28, 2533-2544.
79. Xylander, M., Braune, W. Influence of Nickel on the Green Algae *Haematococcus lacustris* Rostafinski in Phases of its Life Cycle. *Journal of Plant Physiology*. 1994, 144, 86-93.

80. Thompson, P.A., Couture, P. Physiology of Carbon Assimilation in a Green Alga During Exposure to and Recovery from Cadmium. *Ecotoxicology Environmental Safety*. 1993, 26, 205-215.
81. Nyholm, N., Kallqvist, T. Methods for Growth Inhibition Toxicity Tests with Freshwater Algae. *Environmental Toxicology Chemistry*. 1989, 8, 689-703.
82. Tripathi, B.N., Mehta, S.K., Amar, A., Gaur, J.P. Oxidative Stress in *Scenedesmus* sp. During Short and Long Term Exposure to  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Zn}^{+2}$ . *Chemosphere*. 2006, 62, 538-544.
83. Arunakumara, K.K.I.U., Xuecheng, Z. Heavy Metal Bioaccumulation and Toxicity with Special Reference to Microalgae. *Journal of Ocean University China (Oceanic and Coastal Sea Research)*. 2008, 7 (1), 60-64. ISSN 1672-5182.
84. Wood, J.M., Ang, H.F. Strategies for Microbial Resistance to Heavy Metals. Ed: V. Stum, In *Chemical Processes in Lakes*, Wiley, New York, 1985, 81-98.
85. Zhang, W.X., Majidi, V. Monitoring the Cellular Response of *Stichococcus bacillaris* to Exposure of Several Different Metals Using in vivo P- 31 NMR and Other Spectroscopic Techniques. *Environmental Science Technology*. 1994, 28, 1577-1581.
86. Garnham, G.W., Codd, G.A., Gadd, G.M. Kinetics of Uptake and Intracellular Location of Cobalt, Manganese and Zinc in the Estuarine Green Algae *Chlorella salina*. *Applied Microbiology Biotechnology*. 1992 37, 270-276.
87. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals. *Water Research*. 1999, 33, 2469-2479.
88. Ghaedi, M., Asadpour, E., Vafaie, A. Sensitized Spectrophotometric Determination of Cr(III) Ion for Speciation of Chromium Ion in Surfactant Media Using Alpha-Benzoin Oxime. *Spectrochimica Acta*. 2006, 63, 182-188.
89. Liang, Y., Zhao, Z.H., Li, Q.M., Cui, F.L., Liu, G.G. Study on Proconcentration of Trace Copper Using Microcrystalline Triphenyl-Methane Loaded with Malachite Gren Chin. *Journal Chemistry*. 2007, 25, 521-526.
90. Liu, H., Chen, B., Lana, Y., Chenga, Y. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the Indigenous *Thiobacillus Thiooxidans*. *Chemistry Engineering Journal*. 2004, 97, 195-201.
91. Vieira, R.H.S.F., Volesky, B. Biosorption: A Solution to Pollution. *Inter Microbiology*. 2000, 3, 17-24.

92. İleri, R. Çevre Biyoteknolojisi (1. Baskı). Değişim Yayınları, Adapazarı, 2000, 501-522.
93. Çubukçu, H.E. Krom(VI), Bakır(II), Demir(II) İyonlarının Tek ve Çok Bileşenli Metal Sistemlerinde *R. arrhizus*'la Biyosorpsiyonunun Sürekli Karıştırılmalı Kaplarda İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998.
94. Aydoğan, M.N. *Phanerochaete chrysosporium* Biyoması ile Sulardan Çinko(II)'nin Biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
95. Uzun, H. Sarıçam (*Pinus sylvestris*) Kozalağı Biyoması Kullanılarak Atık sulardaki Ağır Metallerin Biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
96. İlier, R., Mavituna, F. Biosorption of Copper from Aqueous Solutions by Immobilised *Rhizopus arrhizus*. 1.st International Symposium on Environmental Pollution, 1 June, 1991, İzmir, Türkiye (Bildiri Özetleri Kitabı, s 74-79).
97. Volesky, B. Sorption and Biosorption. St. Lambert, Quebec: BV Sorbex, Inc. 2004, 103-128.
98. Lloyd, J.R. Bioremediation of Metals; The Application of Microorganisms That Make and Break Minerals. Microbiology Today. 2002, 29, 67-69.
99. Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A., Margrave, J.L. Adsorption of Chromium from Aqueous Solutions by Maple Sawdust. Journal of Hazard Materials. 2003, 100, 53-63.
100. Volesky, B. Sorption and Biosorption. Montreal, Kanada, BV Sorbex, Inc. 2003, 316.
101. Benefield, L.D., Judkins, Jr.J.F., Weand B.L. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. New Jersey, Englewood Cliffs. 1982, 433-435.
102. Ahmad, A.L., Bhatia, S., Ibrahim, N., Sumathi, S. Adsorption of Residual Oil from Palm Oil Mill Effluent Using Rubber Powder. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2005, 22(3), 371-279.
103. Miranda, J., Krishnakumar, G., Gonsalves, R. Cr<sup>+6</sup> Bioremediation Efficiency of *Oscillatoria laete-virens* (Crouan & Crouan) Gomont and *Oscillatoria trichoides* Szafer: Kinetics and Equilibrium Study. Journal of Applied Phycology. 2012a, 24(6), 1439-1454.

- 104.** Horsfall, M.J., Spiff, A.I. Effects of Temperature on the Sorption of  $Pb^{+2}$  and  $Cd^{+2}$  from Aqueous Solution by *Caladium Bicolor* (Wild Cocoyam) Biomass. *Electron Journal Biotechnology*. 2005, 8, 143-50.
- 105.** Mungasavalli, D.P., Viraraghavan, T., Jin, Y.C. Biosorption of Chromium from Aqueous Solutions by Pretreated *Aspergillus Niger*: Batch and Column Studies. *Colloid Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*. 2007, 301, 214-223.
- 106.** Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., Zhu, X. Sorption and Desorption of Lead(II) from Wastewater by Green Algae *Cladophora fascicularis*. *Journal of Hazard Materials*. 2007, 143, 220-225.
- 107.** Kuyucak, N., Volesky, B. Accumulation of Cobalt by Marine Algae. *Biotechnology Bioengineering*. 1989, 33 (7), 809-814.
- 108.** Macaskie, L.E., Dean, A.C.R. Microbial Metabolism Desolubilization and Deposition of Heavy Metals: Metal Uptake by Immobilized Cells and Application to the Detoxification of Liquid Wastes. *Biological Waste Treatment*. Alan R. Liss Inc. 1989, 159-201.
- 109.** Matheickal, J.T., Q, Yu. Biosorption of Lead(II) from Aqueous Solutions by *Phellinus Badius*. *Minerals Engineering*. 1997, 10, 947-957.
- 110.** Ahuja, P., Gupta, R., Saxena, R.K. Sorption and Desorption of Co by *Oscillatoria angustissima*. *Current Microbiology*. 1999b, 39, 49-52.
- 111.** Tien, C.J. Biosorption of Metal Ions by Freshwater Algae with Different Surface Characteristics. *Process Biochemistry*. 2002, 38, 605-613.
- 112.** Mohapatra, H., Gupta, R. Concurrent Sorption of Zn(II), Cu(II) and Co(II) by *Oscillatoria angustissima* as a Function of pH in Binary and Ternary Metal Solutions. *Bioresource Technology*. 2005, 96(12), 1387-1398.
- 113.** Singh, D. Removal of Ni (II) from Aqueous Solution by Biosorption Using Two Green Algal Species *Oscillatoria* sp. & *Spirogyra* sp. In 5th Wseas Int. Conf. on Environment. Ecosystems and Development. 2007a, 310-314.
- 114.** Dabbagh, R., Ghafourian, H., Baghvand, A., Nabi, G.R., Riahi, H., Ahmadi Faghih M.A. Bioaccumulation and Biosorption of Stable Strontium and  $^{90}Sr$  by *Oscillatoria homogenea* Cyanobacterium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2007, 272(1), 53-59.
- 115.** Singh, D. Removal of Zinc(II) From Aqueous Solution Using Non-Living *Oscillatoria* sp. *Journal of Environmental Research and Development*. 2007b, 1-4.



- 116.** Katırcıoğlu, H., Aslım, B., Türker, A.R., Atıcı, T., Beyatlı, Y. Removal of Cadmium(II) Ion from Aqueous System by Dry Biomass, Immobilized Live and Heat-Inactivated *Oscillatoria* sp. H1 Isolated from Freshwater (Mogan Lake). *Bioresource Technology*. 2008, 99(10), 4185-4191.
- 117.** Arimachalam, C., Ambika, A. Remove from Marked Records Potential Use of *Oscillatoria terebriformis*, A Marine Cyanobacterium for the Treatment of Industrial Effluents Through Bioremediation. *Journal of Pure and Applied Microbiology*. 2009, 3(2), 591-596.
- 118.** Priyadarshani, I., Sahu, D., Rath, B. Microalgal Bioremediation: Current Practices and Perspectives. *Journal of Biochemical Technology*. 2011, 3(3), 299-304. ISSN: 0974-2328.
- 119.** Dubey, S.K., Dubey, J., Mehra, S., Tiwari, P., Bishwas, A.J. Potential Use of Cyanobacterial Species in Bioremediation of Industrial Effluents. *African Journal of Biotechnology*. 2011, 10(7), 1125-1132.
- 120.** Shashirekha, V., Sridharan, M.R., Swamy, M. Bioremediation of Tannery Effluents Using a Consortium of Blue-Green Algal Species. *Scopus*. 2011, 39(9), 863-873.
- 121.** Azizi, S.N., Colagar, A.H., Hafeziyan, S.M. Removal of Cd(II) from Aquatic System Using *Oscillatoria* sp. Biosorbent. *The Scientific World Journal*. 2012, ID:347053, p.7.
- 122.** Shukla, D., Vankar, P.S., Srivastava, S.K. Bioremediation of Hexavalent Chromium by a Cyanobacterial Mat. *Applied Water Science*. 2012, 2, 245-251, DOI: 10.1007/s13201-012-0044-3.
- 123.** Miranda, J., Krishnakumar, G., D'Silva, A. Removal of Pb<sup>2+</sup> from Aqueous System by Live *Oscillatoria laete-virens* (Crouan and Crouan) Gomont Isolated from Industrial Effluents. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2012b, 28(10), 3053-3065.
- 124.** Brahmabhatt, N.H., Rinku, V., Jasrai, P., Jasrai, R.T. Bioremediation Potential of *Spirogyra* Sps & *Oscillatoria* Sps for Cadmium. *Asian Journal of Biochemical and Pharmaceutical Research*. 2012, 2(2), ISSN: 2231-2560.
- 125.** Jayashree, S., Thangaraju, N., Gnanadoss, J.J. Toxic Effects of Chromium on the Aquatic Cyanobacterium *Oscillatoria* sp. and Removal of Chromium by Biosorption. *Journal of Experimental Sciences*. 2012, 3(5), 28-34, ISSN: 2218-1768.

- 126.** Das, S. Biosorption of Chromium and Nickel by Dried Biomass of Cyanobacterium *Oscillatoria laete-virens*. International Journal of Environmental Sciences. 2012, 3(1), ISSN: 0976-4402.
- 127.** Brahmabhatt, N., Patel R., Jasrai, R.T. Heavy Metal Accumulation in *Oscillatoria* sp. Induced Biochemical Response. Pelagia Research Library, Advances in Applied Science Research. 2013, 4(3),182-185. ISSN: 0976-8610.
- 128.** Shankar, M., Henciya, A.S., Malliga, P. Bioremediation of Tannery Effluent Using Fresh Water Cyanobacterium *Oscillatoria annae* with Coir Pith. International Journal of Environmental Sciences. 2013, 3(6).
- 129.** Bhatnagar, S., Kumari, R. Bioremediation: A Sustainable Tool for Environmental Management – A Review. Annual Review & Research in Biology. 2013, 3(4), 974-993.
- 130.** Azarpira, H., Behdarvand, P., Dhumal, K., Pondhe, G. Potential Use of Cyanobacteria Species in Phycoremediation of Municipal Wastewater. International Journal of Biosciences. 2014, 4(4), 105-111.
- 131.** Balaji, S., Kalaivani, T., Shalini, M., Gopalakrishnan, M., Rashith Muhammad, M.A., Rajasekaran, C. Sorption Sites of Microalgae Possess Metal Binding Ability Towards Cr(VI) from Tannery Effluents - A Kinetic and Characterization Study. Desalination and Water Treatment. 2015, 1-12.
- 132.** Anonim. <https://en.wikipedia.org/wiki/Oscillatoria>, 2016.
- 133.** De Philippis, R., Ena, A., Paperi, R., Sili, C., Vincenzini, M. Assessment of the Potential of *Nostoc* Strains from Pasteur Culture Collection for the Production of Polysaccharides of Applied Interest. Journal of Applied Phycology. 2000, 12, 401-407.
- 134.** Parsons, T.R., Strickland, J.D.H. Discussion of Pectrophotometric Determination of Marine Plant Pigments, with Revised Equations for Ascertaining Chlorophylls and Carotenoids. Journal of Marine Research. 1963, 21(3), 115-163.
- 135.** Anonim. <http://hoffland.net/treatment-processes-chemistry-2/hydroxide-precipitation>, 2006.
- 136.** Nakiboğlu, T. Deri Endüstrisi Atık Sularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Isparta. 2005, 87.

137. Aksu, Z., Kutsal, T. Determination of Kinetic Parameters in the Biosorption of Copper(II) on *Cladophora* sp., in a Packed Bed Column Reactor. *Process Biochemistry*. 1998, 33 (1), 7-13.
138. Çetinkaya Dönmez, G., Aksu, Z., Öztürk, A., Kutsal, T. A Comparative Study on Heavy Metal Biosorption Characteristics of Some Algae. *Process Biochemistry*. 1999, 34, 885-892.
139. Gokhale S.V., Jyoti K.K., Lele, S.S. Kinetic and Equilibrium Modeling of Chromium(VI) Biosorption on Fresh and Spent *Spirulina platensis* / *Chlorella vulgaris* Biomass. *Bioresource Technology*. 2008, 99(9), 3600-3608.
140. Ak, İ. Effect of an Organic Fertilizer on Growth of Bluegreen Alga *Spirulina platensis*. *Aquaculture International*. 2011, 1-10.
141. Uslu, L.H., Işık, O., Sayın, S., Durmaz, Y., Göksan, T., Gökpınar, Ş. The Effect of Temperature on Protein and Amino Acid Composition of *Spirulina platensis*. *Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Dergisi*. 2009, 26(2), 139-142.
142. Işık, O., Hızarcı, L., Sayın, S., Gökpınar, Ş., Durmaz, Y., Göksan, T. The Effect of the Environmental Factors on the Vitamin C (Ascorbic Acid), E (Alpha-tocopherol),  $\beta$ -carotene Contents and the Fatty Acid Composition of *Spirulina platensis*. *Ege University Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*. 2006, 23(3-4), 257-261.
143. Hernandez, E., Olguin, E.J. Biosorption of Heavy Metals Influenced by The Chemical Composition of *Spirulina* sp. (*Arthrospira*) Biomass. *Environmental Technology*. 2002, 23(12), 1369-1377.
144. Şeker, A., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Yılmaz, S., Demirel, Z., Dalay, M.C. Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies for the Biosorption of Aqueous Lead(II), Cadmium(II) and Nickel(II) Ions on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 154(1-3), 973-980.
145. Apiratikul, R., Pavasant, P. Sorption Isotherm Model for Binary Component Sorption of Copper, Cadmium and Lead Ions Using Dried Green Macroalga, *Caulerpa lentillifera*. *Chemical Engineering Journal*. 2006, 119(23), 135-145.
146. Apiratikul, R., Marhaba, T.F., Wattanachira, S., Pavasant, P. Biosorption of Binary Mixtures of Heavy Metals by Green Macro Alga, *Caulerpa lentillifera*. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. 2004, 26(1), 199-207.

- 147.** Herrero, R., Lodeiro, P., Rey-Castro, C., Vilarino, T., Sastre de Vicente, M.E. Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research*. 2005, 39(14), 3199-3210.
- 148.** Ozer, A., Ozer D. Nikel(II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptı *Cladophora crispata* ile Giderilmesi. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*. 1998, 22, 305-313.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülşan SEZGİN

Doğum Yeri ve Yılı : İzmir, 1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : gulsansezgin@cbu.edu.tr

### Eğitim Durumu

Lise : Vali Nevzat Ayaz Lisesi, 2001

Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, 2006

### Mesleki Deneyim

Hatice Hanım İ.Ö.O. – Fen Bilimleri Öğretmeni 2006-2007

Pratikardiyoloji LTD. – Web Sitesi Sorumlu Yardımcısı 2007-2008

Şehit Gazeteci Hasan Tahsin Ortaokulu – Fen Bilimleri Öğretmeni 2014-Halen

### Yayımları

Çetinel G., Yıldız Ş. *Oscillatoria* sp.'nin Krom ve Çinko İyonlarını Bağlama Kapasitelerinin Belirlenmesi. 18. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu. 1-4 Eylül, 2015, İzmir (Bildiri Özetleri Kitabı, 351 s.)