

**SERAMİK ENDÜSTRİSİ ATIK ÇAMURUNDAN
İZOLE EDİLEN KÜFLER ile
AĞIR METAL GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Elif HASGÜL

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Haziran 2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1203F055**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SERAMİK ENDÜSTRİSİ ATIK ÇAMURUNDAN
İZOLE EDİLEN KÜFLER İLE
AĞIR METAL GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Elif HASGÜL

**DANIŞMANLAR
Prof. Dr. Kıymet GÜVEN
Yard. Doç. Dr. Semra MALKOÇ**

**İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI
HAZİRAN 2014**



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif HASGÜL' ün “**Seramik Endüstrisi Atık Çamurundan İzole Edilen Küfler İle Ağır Metal Gideriminin Araştırılması**” başlıklı **İleri Teknolojiler** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 27.06.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Başkan/Danışman: Prof. Dr. Kıymet GÜVEN
Üye/İkinci Danışman: Yard. Doç. Dr. Semra MALKOÇ
Üye: Doç. Dr. Safiye Elif KORCAN
Üye: Doç. Dr. Mehmet Burçin MUTLU
Üye: Doç. Dr. Meral YILMAZ CANKILIÇ

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**SERAMİK ENDÜSTRİSİ ATIK ÇAMURUNDAN
İZOLE EDİLEN KÜFLER İLE
AĞIR METAL GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Elif HASGÜL

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Kıymet Güven
Yard. Doç. Dr. Semra MALKOÇ**

2014, 83 sayfa

Bu tez kapsamında, Bozüyük-Eskişehir yolu üzerindeki Eczacıbaşı Vitra seramik fabrikasından tarafımıza gönderilmiş olan seramik atık çamurundan izole edilen funguslar identifiye edilmiş ve bu fungusların bakır, krom, kadmiyum, nikel, gümüş, arsenik, molibden, cıva, kurşun ve çinko ağır metallerine karşı toleransları incelenmiştir. Biyosorpsiyon ile ağır metallerin yüksek oranda giderilmesine çalışılmıştır. Biyosorpsiyon sonuçlarına göre Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş ve deneysel olarak elde edilen verilere en uygun olan izoterm türleri saptanmıştır. FT-IR analizleri yapılarak, ağır metal iyonlarının, fungus hücre yüzeyinde hangi bölgelerde tutulduğu belirlenmiştir. Yüksek derecede biyosorpsiyon yapan funguslar SEM de görüntülenerek EDAX analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, fungus, ağır metal, FT-IR, SEM

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION of HEAVY METAL REMOVAL
with THE FUNGI WHICH ISOLATED FROM
THE CERAMIC INDUSTRY WASTE SLUDGE

Elif HASGÜL

Anadolu University
Institute of Sciences
Advanced Technologies Program

Supervisor: Prof. Dr. Kıymet Güven
Yard. Doç. Dr. Semra MALKOÇ

2014, 83 pages

In this thesis, the fungi identified which have been isolated from ceramic industry waste sludge had sent by Eczacıbaşı Vitra ceramic plant on Bozuyuk-Eskisehir road and then the tolerance of various heavy metals of the fungi was examined. High rate of removal of copper, chromium, cadmium, nickel, silver, arsenic, molybdenum, mercury, lead, zinc heavy metals by biosorption have studied. According to biosorption results Langmuir and Freundlich isotherm models have been described and the fittest isotherm model for the experimental data have selected. The metal ion binding areas on the fungus cell surface determined by FT-IR analysis. The fungi which biosorpted heavy metals highly have been displayed SEM and EDAX analysis of them was carried out.

Keywords: Biosorption, fungus, heavy metal, FT-IR, SEM

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam esnasında beni yönlendiren, bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Kıymet GÜVEN ve Yard. Doç. Dr. Semra MALKOÇ' a, FT-IR analizleri sırasında yardımlarından dolayı Prof. Dr. Alaettin GÜVEN' e, ICP-OES sorumlusu Emel ÇELİKEL' e, Araş. Grv. Dr. Rasime DEMİREL' e ve doktora öğrencisi Alper DEDE' ye, tezin hazırlanmasında tüm laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü ile Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi' ne teşekkürü bir borç bilirim.

Bu aşamaya gelene dek her zaman yanımda yer alan, maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan değerli aileme tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

Elif HASGÜL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1.Seramik Endüstrisi.....	3
2.2.Çalışılan Ağır Metallerin Özellikleri, Kullanım Alanları, Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri.....	4
2.2.1. Kurşun.....	4
2.2.2. Bakır.....	6
2.2.3. Civa.....	7
2.2.4. Krom.....	8
2.2.5. Kadmiyum	9
2.2.6. Nikel.....	10
2.2.7. Çinko.....	11
2.2.8. Gümüş.....	13
2.2.9. Arsenik.....	14
2.2.10. Molibden.....	15
2.3.Adsorpsiyon Teorisi.....	16
2.4.Biyosorpsiyon.....	19
2.5.Biyosorpsiyon Analizlerinde Kullanılan Cihazlar.....	22
2.5.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi.....	22
2.5.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).....	22
2.5.3. Scanning Electron Microscopy (SEM).....	23

İÇİNDEKİLER (devam)

	Sayfa
2.6. Mikroorganizmalarla Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	23
3. MATERYAL ve METOT	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Geliştirme için kullanılan besiyerleri.....	27
3.1.1.1. Potato dextrose agar (PDA).....	27
3.1.1.2. Potato dextrose broth (PDB).....	27
3.1.2. Deneyleerde kullanılan kimyasallar.....	27
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	28
3.2. Metot.....	29
3.2.1. Seramik çamurunun eldesi ve analizi.....	29
3.2.2. Seramik atık çamurundan fungusların izolasyonu ve identifikasyonu.....	30
3.2.3. Seramik çamurundan izole edilen fungusların ağır metallere direnç testleri.....	30
3.2.4. Biyosorpsiyon deneyleri.....	31
3.2.5. FT-IR analizi.....	32
3.2.6. SEM görüntüleme.....	33
4. BULGULAR	34
4.1. Seramik Çamurunda Ağır Metal Analizi.....	34
4.2. İdentifikasyon.....	35
4.3. Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu (MİK) Deney Sonuçları.....	36
4.4. Biyosorpsiyon Deney Sonuçları.....	38
4.5. Langmuir ve Freundlich İzotermleri.....	45
4.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) Analizi.....	50
4.7. Scanning Electron Microscopy (SEM) Görüntüleri ve Energy Dispersive Analysis X-rays (EDAX) Analizleri.....	56

İÇİNDEKİLER (devam)

	Sayfa
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	66
5.1.Tartışma.....	66
5.2.Sonuç ve Öneriler.....	73
6. KAYNAKLAR	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
2.1. Biyosorpsiyon işleminin şematik diyagramı (Chojnacka, 2010).....	20
4.1. İzole edilen bazı küflerin mikroskopik görüntüleri.....	35
4.2. Bakır biyosorpsiyonunun zamanla değişimi.....	39
4.3. Gümüş biyosorpsiyonunun zamanla değişimi.....	40
4.4. Kadmiyum biyosorpsiyonunun zamanla değişimi.....	41
4.5. Nikel biyosorpsiyonunun zamanla değişimi.....	42
4.6. Civa biyosorpsiyonunun zamanla değişimi.....	43
4.7. Arsenik biyosorpsiyonunun zamanla değişimi.....	44
4.8. Canlı <i>Aspergillus</i> sp.2 fungusunun bakır biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermleri.....	46
4.9. Ölü <i>Aspergillus</i> sp.2 fungusunun bakır biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermleri.....	46
4.10. Canlı <i>Aspergillus</i> sp.2 fungusunun gümüş biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermleri.....	47
4.11. Ölü <i>Aspergillus</i> sp.2 fungusunun gümüş biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermleri.....	47
4.12. Canlı <i>Aspergillus</i> sp.1 fungusunun kadmiyum biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermleri.....	48
4.13. Ölü <i>Aspergillus</i> sp.1 fungusunun kadmiyum biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermleri.....	48
4.14. Canlı (a) ve ölü (b) <i>Mucor</i> sp. fungusunun civa biyosorpsiyonu için Langmuir izotermleri.....	49
4.15. Canlı <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün gümüş biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	50
4.16. Ölü <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün gümüş biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	51
4.17. Canlı <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	51
4.18. Ölü <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	Sayfa
4.19. Canlı <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	52
4.20. Ölü <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	53
4.21. Canlı <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün nikel biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	53
4.22. Ölü <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün nikel biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	54
4.23. Canlı <i>Penicillium</i> sp.2 küfünün arsenik biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	54
4.24. Ölü <i>Penicillium</i> sp.2 küfünün arsenik biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	55
4.25. Canlı <i>Mucor</i> sp. küfünün civa biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	55
4.26. Ölü <i>Mucor</i> sp. küfünün civa biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi.....	56
4.27. (a) Canlı <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün kontrol numunesi SEM mikrografı, (b) Canlı <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu SEM mikrografı.....	57
4.28. (a) Canlı <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Canlı <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu EDAX spektrumu.....	57
4.29. (a) Ölü <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün kontrol numunesi SEM mikrografı, (b) Ölü <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu SEM mikrografı.....	58
4.30. (a) Ölü <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Ölü <i>Aspergillus</i> sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu EDAX spektrumu.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

4.31. (a) Canlı <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün kontrol numunesi SEM mikrografi, (b) Canlı <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu SEM mikrografi.....	60
4.32. (a) Canlı <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Canlı <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu EDAX spektrumu.....	60
4.33. (a) Ölü <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün kontrol numunesi SEM mikrografi, (b) Ölü <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu SEM mikrografi.....	61
4.34. (a) Ölü <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Ölü <i>Aspergillus</i> sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu EDAX spektrumu.....	62
4.35. (a) Canlı <i>Mucor</i> sp. küfünün kontrol numunesi SEM mikrografi, (b) Canlı <i>Mucor</i> sp. küfünün civa biyosorpsiyonu SEM mikrografi.....	63
4.36. (a) Canlı <i>Mucor</i> sp. küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Canlı <i>Mucor</i> sp. küfünün civa biyosorpsiyonu EDAX spektrumu.....	63
4.37. (a) Ölü <i>Mucor</i> sp. küfünün kontrol numunesi SEM mikrografi, (b) Ölü <i>Mucor</i> sp. küfünün civa biyosorpsiyonu SEM mikrografi.....	64
4.38. (a) Ölü <i>Mucor</i> sp. küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Ölü <i>Mucor</i> sp. küfünün civa biyosorpsiyonu EDAX spektrumu.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
2.1. Biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyon arasındaki farklar.....	21
3.1. Biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyon çalışmalarında kullanılan parametreler.....	31
4.1. Seramik arıtma çamuru ağır metal içeriği.....	34
4.2. Küfler için elde edilen MİK değerleri.....	37
4.3. <i>Aspergillus</i> sp.2 küfü ile yapılan bakır biyosorpsiyonunun sonuçları.....	38
4.4. <i>Aspergillus</i> sp.2 küfü ile yapılan gümüş biyosorpsiyonunun sonuçları.....	40
4.5. <i>Aspergillus</i> sp.1 küfü ile yapılan kadmiyum biyosorpsiyonunun sonuçları.....	41
4.6. <i>Aspergillus</i> sp.1 küfü ile yapılan nikel biyosorpsiyonunun sonuçları.....	42
4.7. <i>Mucor</i> sp. küfü ile yapılan civa biyosorpsiyonunun sonuçları.....	43
4.8. <i>Penicillium</i> sp.2 küfü ile yapılan arsenik biyosorpsiyonunun sonuçları.....	44
4.9. Bakır için hesaplanan Langmuir ve Freundlich sorpsiyon sabitleri.....	46
4.10. Gümüş için hesaplanan Langmuir ve Freundlich sorpsiyon sabitleri	47
4.11. Kadmiyum için hesaplanan Langmuir ve Freundlich sorpsiyon sabitleri....	49
4.12. Civa için hesaplanan Langmuir sorpsiyon sabitleri.....	49
4.13. Canlı <i>Aspergillus</i> sp. 1 küfünün kontrol numunesi ile kadmiyum biyosorpsiyonu EDAX analiz sonuçları.....	58
4.14. Ölü <i>Aspergillus</i> sp. 1 küfünün kontrol numunesi ile kadmiyum biyosorpsiyonu EDAX analiz sonuçları.....	59
4.15. Canlı <i>Aspergillus</i> sp. 2 küfünün kontrol numunesi ile bakır biyosorpsiyonu EDAX analiz sonuçları.....	61
4.16. Ölü <i>Aspergillus</i> sp. 2 küfünün kontrol numunesi ile bakır biyosorpsiyonu EDAX analiz sonuçları.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

	Sayfa
4.17. Canlı <i>Mucor</i> sp. küfünün kontrol numunesi ile civa biyosorpsiyonu	
EDAX analiz sonuçları.....	64
4.18. Ölü <i>Mucor</i> sp. küfünün kontrol numunesi ile civa biyosorpsiyonu	
EDAX analiz sonuçları.....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

%	Yüzde
°C	Derece Santigrat
°K	Derece Kelvin
mM	Milimolar
g/cm ³	Gram/Santimetreküp
mg/g	Milligram/Gram
mg/kg	Miligram/Kilogram
mg/lt	Miligram/Litre
kJ/mol	KiloJoule/Mol
pH	Asitlik Derecesi
R ²	Korelasyon Katsayısı
KBr	Potasyum bromür

2. Kısaltmalar

IR	Kızılötesi
UV	Ultra Viole
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
rpm	Revolutions Per Minute
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
MİK	Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektrometre
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
SEM	Scanning Electron Microscopy
EDAX	Energy Dispersive Analysis X-rays

1. GİRİŞ

İnsanların ihtiyaçlarının artması ile bağlantılı olarak sanayileşmedeki gelişmeler, atıksu miktarını ve ağır metal yükünü artırmıştır. Madenler, petrol rafinerileri, metal sanayi, deri sanayi gibi endüstriyel alanlar ağır metal kirliliğine katkıda bulunan başlıca kaynaklardır.

Ağır metal iyonları, sahip oldukları özellikler nedeniyle endüstriyel olarak birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Ancak metal iyonları fark edilmeden, canlı dokularda birikebilmekte ve metabolizmada toksik etkilere neden olabilmektedirler. Bu durum hem çevre hem de insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Az miktarları bile toksik olabilen bu ağır metaller; antimon, gümüş, kurşun, arsenik, kadmiyum, demir, alüminyum, kobalt, krom, bakır, mangan, cıva, nikel, çinko, baryum, molibden gibi elementlerdir.

Ağır metallerin endüstriyel atıklardan uzaklaştırılmasında çeşitli kimyasal ve fiziksel süreçler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin her zaman ekonomik olmaması, bu alanda önemli bir potansiyele sahip mikroorganizmaların kullanılmaya başlanmasına sebep olmuştur. Bu amaçla çeşitli bakteriler, funguslar ve algler kullanılmaktadır. Bu mikroorganizmaların sahip oldukları biyomoleküller gerek canlı, gerekse ölü mikroorganizmaların yüksek bir metal ilgisine sahip olmasını sağlamakta ve dolayısıyla biyosorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Bazı canlı ve ölü mikroorganizmalar ağır metal iyonlarını adsorplayabilir; bu özelliğe sahip mikroorganizmalar, arıtma çamurlarından ağır metallerin adsorpsiyonu için kullanılabilirler.

Hemen hemen bütün organizmaların yüzeyi negatif yüklü olduğundan, pozitif yüklü metal iyonlarını (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Hg^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Fe^{+2} , Fe^{+3} vs.) adsorbe etme yeteneğine sahiptirler. Bazı canlı organizmalar metal iyonlarını hücre içine alarak biriktirirler. Biyosorpsiyon ile metallerin ayrılması hücre duvarı ile metal arasındaki etkileşimin sonucudur.

Ağır metal gideriminde kullanılacak olan mikroorganizma, iyi bir biyosorbent olmalı, kolayca yüksek miktarlarda üretilebilmeli ve ekonomik olmalıdır.

Bu çalışmada; çeşitli ağır metalleri içerdiği düşünölen seramik endüstrisi atık arıtım çamurlarından, bu ortamda yaşama yeteneğinde olan miselli funguslar izole edilmiş ve Krom ($\text{CrN}_3\text{O}_9.9\text{H}_2\text{O}$), Bakır ($\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$), Nikel ($\text{NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$), Kurşun ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), Kadmiyum ($3\text{dSO}_4.8\text{H}_2\text{O}$), Çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$), Gümüş (AgNO_3), Civa ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2.\text{H}_2\text{O}$) ve Arsenik ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) ağır metallerinin, bu fungusların gelişimini engelleyen en düşük konsantrasyonlarının (MİK) belirlenmesi ve yüksek oranda dirençlilik gösteren funguslar ile ağır metallerin biyosorpsiyonunun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Seramik Endüstrisi

Seramik, bileşiminde değişik türde silikatlar, alüminatlar, su, metal oksitler, alkali ve toprak alkali bileşikler bulunan bir malzemedir (URL-1). Doğadan elde edilen kil, kaolen, kuvars ve feldspat maddelerinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir. Bu maddeler hamur haline getirilerek preslenir ve 1100 derecenin üzerinde, yüksek sıcaklıkta fırınlanır (URL-2).

Genellikle evlerde kullanılan seramiklerin %55'i kil, %35'i silika kumu ve %10'u kalsiyum karbonattan oluşmaktadır (URL-3).

Seramik endüstrilerinde üretim prosesleri genel olarak tasarım bölümü, çamur hazırlama ünitesi, sır hazırlama, dökümhane, kurutma, sırlama ve fırınlama ünitelerini içerir. Bu tip endüstrilerde atık yükü oluşturan başlıca kaynaklar; çamur ünitesi, kalıp bölümü, dökümhane, sır hazırlama ve yıkama bölümüdür. Çamurhanede oluşan atıklar, yüksek katı madde ve organik içerikleri nedeniyle aşırı kirlilik yüküne sahiptir. Kalıp bölümünden gelen atıksular içinde kalsiyum iyonları ve katkı maddeleri bulunur. Dökümhaneden gelen atıksular içinde ise çözülmüş hammaddelerin yanı sıra az miktarda askıda katı madde de bulunur (Dinçer ve Kargı, 2000).

Belirli üretim süreçlerine bağlı olarak, seramik ürünler imal eden tesisler havaya, suya ve toprağa atık olarak salınan emisyonlara sebep olurlar. Havaya salınan emisyonlara; partikül halinde maddeler veya tozlar, is, gaz haldeki emisyonlar (karbondioksit, azot oksitler, kükürtdioksit, organik bileşikler ve ağır metaller) örnek verilebilir.

Proses atık suları temel olarak, mineral bileşenler (çözünmez partikül madde) ve başka inorganik materyaller, küçük miktarlarda çeşitli organik materyaller ve ayrıca bazı ağır metaller içerir.

Seramik prosesinin atıkları ise; farklı tiplerdeki çamur atıklar, kırılmış kaplar, kullanılmış plaster kalıplar, kullanılmış sorpsiyon araçları, katı artıklar (toz, kül) ve ambalaj atıklarıdır (URL-4).

2.2.Çalışılan Ağır Metallerin Özellikleri, Kullanım Alanları, Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri

Metalik özellikler gösteren elementlerden oluşan, açık ve tam bir tanımlaması yapılmamış bir grupta bulunan elementlere ağır metaller adı verilir. Bu grubun içinde geçiş metalleri, bazı yarı metaller, lantanitler ve aktinitler bulunur. Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm³ ten yüksek olan metaller için kullanılmaktadır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60' tan fazla metal dahildir (Şener, 2007).

Genel olarak zehirli ve çevre kirliliğine neden olan tüm metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Elbette bazı ağır metaller (selenyum, çinko vb.) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidir. Bununla birlikte bu ağır metaller de yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilmektedir (URL-5).

Biyobirikim, biyolojik bir organizmada bulunan bir kimyasalın konsantrasyonun, kimyasalın doğadaki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında zaman içinde artması anlamına gelmektedir. Ağır metaller, biyobirikime eğilimli olmaları nedeniyle tehlikelidir. Ağır metaller herhangi bir zamanda canlı organizmalarda birikebilirler. Bunların vücuda alımı ve depolanmaları, metabolize edilmelerinden veya vücuttan atılmalarından daha hızlıdır (URL-5).

2.2.1. Kurşun

Kurşun, simgesi Pb, atom numarası 82 olan mavimsi-beyaz parlak bir metaldir. Kullanılmakta olan en eski metallere biridir. Çok yumuşak, esnek, kolay şekillendirilebilir bir metaldir. Nispeten zayıf bir iletkenidir. Korozyona karşı oldukça dirençlidir ancak havaya maruz kaldığında kararmaktadır (URL-6).

Kurşun, geniş kullanım alanına sahip bir metaldir. Tarihte Batı Roma İmparatorluğu'nda su boruları, mutfak araç gereçleri ve daha birçok şey kurşundan yapılmıştır.

Günümüzde ise alaşımlarda, akü ve pil imalatında, kablo izolasyonunda, boya endüstrisinde, patlayıcı sanayiinde, mühimmatlarda, spor ekipmanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca elektroliz prosesinde elektrot olarak, seramik sırlarında boya elemanı olarak, televizyon ve bilgisayar camlarında radyasyon kalkını olarak, benzin katkı maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip olan bir metaldir (Baba ve Bakar, 2009). İnsan sağlığını etkileyen en zararlı dört metalden biridir. Meyveler, sebzeler, etler, tahıllar, deniz ürünleri, alkolsüz içecekler ve şarap gibi gıdalar önemli miktarlarda kurşun içerebilirler. Sigara dumanı da az miktarda kurşun içermektedir (Aslan ve Dünder, 2005).

Yüzbinlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) atmosferden, yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun kullanılan endüstrilerin atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliği oluşmaktadır (Aslan ve Dünder, 2005). Bilindiği kadarıyla kurşunun insan vücudunda hiçbir işlevi yoktur. Gıda, su veya hava yoluyla yüksek miktarda alımından sonra yalnızca hasara neden olmaktadır. Gıdalardan kaynaklanan kurşun toksisitesi son derece nadirdir. Kurşun zehirliliği neredeyse sadece çevresel kirlenmeler nedeniyle oluşmaktadır (Baba ve Bakar, 2009).

Kurşun toksisitesi, hemoglobin biyosentezinin aksamasına ve anemiye, kan basıncında artışa, düşük yapmaya, sinir sisteminde aksamaya, beyin ve böbrek hasarına, sperm hasarlarına, erkeklik verimliliğinde azalmaya, çocukların öğrenme kabiliyetlerinde azalmaya, çocuklarda saldırganlık ve hiperaktivite gibi davranış bozukluklarına neden olabilmektedir (Güven vd., 2003).

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metaldir. Tek hücreli canlıların ve balıkların 0,04 – 0,198 mg/l inorganik kurşun içeren suları tolere edebildikleri, ancak daha düşük miktarlarda kurşunun besin yoluyla alınmasında akut zehirlenme gösterdikleri gözlenmiştir (Şener, 2007).

2.2.2. Bakır

Gümüş ve altın ile birlikte, periyodik tablonun 1B grubunda yer alan bir geçiş elementidir ve atom numarası 29'dur. Tek yüzey merkezli kübik kristal yapıda kırmızımsı bir metaldir. Esnektir, kolay şekillendirilebilir, ısı ve elektriği iyi iletir, kimyasal reaktivitesi düşüktür (URL-6).

Bakır, doğada doğal olarak bulunan bir maddedir. Elektrik ve elektronik sanayii bakırın en fazla kullandığı alandır. Yüksek elektrik geçirgenliğine sahip olduğundan, yerleşim merkezlerinde elektrik iletim ve dağıtımında kullanılmaktadır. İnşaat alanında su tesisatında, beton, kiriş ve yüzeylerin güçlendirilmesinde, ısı değiştiriciler gibi endüstriyel makinelerde, alaşımlarda kullanılmaktadır. Bozuk paralarda, bakır ve nikelden oluşan bir alaşım olan cupronickel kullanılır. Ayrıca silah ve havan topu endüstrisinde de bronz, pirinç gibi bakır alaşımları kullanılmaktadır. Kimya ve boya sanayiinde, tarım ilaçlarında, ulaşım alanında ve kuyumculukta da bakır kullanılmaktadır. Bakır minerali, birçok gıdada, içme suyunda ve hatta soluduğumuz havada bulunmaktadır. Bu nedenle her gün yiyerek, içerek veya soluyarak bir miktar bakırı vücudumuza almaktayız (Güven vd., 2004-a).

Bakır bileşiklerinin bir çoğu ya su tortusuna ya da toprak parçacıklarına yerleşip bağlanmaktadır. Çözünür bakır bileşikleri, insan sağlığı için büyük tehdit oluşturmaktadır. Tarım uygulamaları sonucunda, suda çözünür bakır bileşikleri doğada ortaya çıkmaya başlamıştır. Havadaki bakır konsantrasyonu genellikle oldukça düşüktür, bu nedenle soluma ile bakıra maruz kalma ihmal edilebilir seviyede bulunmaktadır. Hemoglobinin yapısında görev almasının yanısıra bakır, saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Eksikliği ve fazlalığı bazı problemlere neden olabilmektedir. Bakır eksikliğinde kansızlık meydana gelmektedir (Güven vd., 2004-a). Bakır eksikliği genellikle demir eksikliği ile beraber görülmektedir. Halsizlik, solgunluk, ödem oluşumu gözlenmektedir. Büyüme yavaşlamakta, saç dökülmesi, iştahsızlık, ishal ve cilt sorunları oluşabilmektedir. Kronik bakır zehirlenmesi Wilson Hastalığı ile sonuçlanmaktadır (URL-6).

2.2.3. Civa

Civa, atom numarası 80 olan, oda sıcaklığında (25°C) sıvı halde bulunan bilinen tek metaldir. Gümüş renkli, ağır bir maddedir. Isıl iletkenliği düşüktür. Altın, gümüş, kalay gibi metallere, amalgam adı verilen alaşımlar yapmaktadır (URL-6). Civa yüksek yoğunluğa sahip bir metal olması nedeniyle, barometre, nanometre ve termometrelerde civa kullanılmaktadır. Ayrıca, aynaların sırlanmasında, civa buharlı lambalarda, altın ve gümüş üretiminde, tıpta tedavi maddesi olarak ve bazı elektrik devre anahtarlarının yapımında civadan faydalanılmaktadır. Civa bileşikleri bir çok amaçla kullanılmaktadır. Civa klorür dezenfektan, insektisit ve fare zehiri olarak, civa sülfat organik kimyada katalizör olarak, civa fulminan füyve olarak kullanılmaktadır (Güven vd., 2004-b). Civa, doğada metal formunda, civa tuzu veya organik civa bileşikleri halinde, bulunabilmektedir. Mineral kayalarının normal olarak parçalanması sonucu toprağa, dolayısıyla havaya ve suya karışmaktadır. Havaya salınan civanın çoğu; fosil yakıt kullanımı, madencilik, eritme ve katı atık yakımı gibi insan faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır (Baba ve Bakar, 2009).

Civa, gıdalarda doğal olarak bulunmamaktadır. Fakat, insanlar tarafından tüketilen balık gibi gıdalar yoluyla besin zincirinde yer bulmakta ve yayılmaktadır. Balıktaki civa konsantrasyonunun, içinde yaşadığı sudaki civa konsantrasyonundan daha fazla olduğu bilinmektedir. Bitkisel ürünlerde civa bulunmamaktadır, ancak tarımsal uygulamalar esnasında civa içeren spreylere kullanılmasıyla sebzelerden ve diğer ürünlerden insan vücuduna taşınabilmektedir. Civa sağlık açısından oldukça toksik bir maddedir (Baba ve Bakar, 2009). Civa teması veya buharının solunması; sinir sistemi bozukluklarına, alerjik reaksiyonlara, deri isiliklerine, yorgunluğa ve baş ağrısına, üreme bozukluklarına, akciğer ve göz tahrişine, ishal ve kusmaya neden olmaktadır (Özler vd., 1993). Yüksek miktarda civa ayrıca beyin fonksiyonlarına, DNA ve kromozomlara zarar vermektedir (URL-6).

2.2.4. Krom

Krom, atom numarası 24 olan, parlak, kırılğan, sert yapıda ve çok yüksek erime derecesine sahip olan (1907°C) bir metaldir. Krom, oksijen içinde kararsızdır ve oksijenle temas ettiğinde çok hızlı bir şekilde, oksijen geçirmeyen ince bir oksit tabakası oluşturarak alttaki metali korozyona karşı korumaya almaktadır. Paslanmaz çelik gibi alaşımlar, krom kaplama ve metal seramikler, kromun başlıca kullanım alanlarıdır. Metalürjide, korozyon direnci katmak için krom kullanılmakta, çeliğe, cilalı aynayla kaplanmış görüntüsü vermek için krom kaplama yapılmaktadır. Manyetik bant üretimi için krom (IV) oksit (CrO_2) kullanılmaktadır. Toz şeklindeki krom deri tabaklamada kullanılmakta ve derinin uzun süre dayanmasını sağlamaktadır (Griswold ve Martin, 2009).

Krom, madenlerden kromit cevheri (FeCr_2O_4) olarak çıkarılmaktadır. Günümüzde krom cevheri, Güney Afrika, Zimbabve, Finlandiya, Hindistan, Kazakistan ve Filipinler'de bulunan madenlerden elde edilmektedir (URL-7).

Krom, havaya, suya ve toprağa doğal yollarla ya da insan faaliyetleri sonucunda krom (III) ve krom (VI) formunda yayılır. Suda bulunan krom konsantrasyonu deri ve tekstil imalatı, kimyasal imalatı, elektro boyama gibi faaliyetler sonucunda artmaktadır. Yakıt olarak kömür kullanımı ise havanın krom konsantrasyonunun artırmaktadır. Havada bulunan krom ise sonunda suya ve toprağa karışmaktadır (Güven vd., 2003).

Bitkilerde, zararsız miktarda krom alımını düzenleyen sistemler bulunmaktadır. Bitkiler genellikle sadece krom (III) absorbe ederler ancak krom konsantrasyonu belli bir değeri aştığında, bu durum bitkileri olumsuz etkileyebilmektedir (Öktüren Asri ve Sönmez, 2006). İnsanlar solunumla, deri temasıyla, yiyecek ve içecekler yoluyla, krom veya krom bileşiklerine maruz kalabilmektedirler. İçme suyunda, krom miktarı genellikle düşüktür. Krom (III) insanlar için önemli bir besin ögesidir ve eksikliğinde kalp sorunları, metabolizma aksaklıkları ve diyabete sebep olabilmektedir. Bazı sebze ve meyvelerde, ette, mayalarda ve tahıllarda krom (III) doğal olarak bulunmaktadır. Çok fazla krom (III) alımı ise deri döküntüleri gibi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Krom (VI) özellikle çelik ve tekstil endüstrisinde çalışan insanların sağlığı için tehlike

oluşturmaktadır (Güven vd., 2003). Krom (VI) maruziyeti; bağışıklık sisteminin zayıflamasına, deri dökülmelerine, mide sorunlarına ve ülsere, solunum problemlerine, böbrek ve karaciğer hasarlarına, akciğer kanserine ve hatta ölüme neden olabilmektedir (Griswold ve Martin, 2009).

2.2.5. Kadmiyum

Kadmiyum, atom numarası 48 olan, parlak, gümüşü beyaz, sünek ve kolay şekillendirilebilen, toksik bir ağır metaldir. Asitlerde çözünebilir ancak alkalilerde çözünemez. Havayla temas ettiğinde kararma eğilimindedir (URL-7). Kadmiyum en fazla pil ve akü sanayiinde, Ni-Cd pillerinin üretiminde kullanılmaktadır. Seramik, boya ve kaplama endüstrilerinde de kullanılmaktadır. Kadmiyum, nötronları absorbe etme yeteneğine sahip olduğundan, nükleer füzyonu kontrol edebilmek için bariyer olarak kullanılmaktadır (Güven vd., 2003).

Kadmiyum çoğunlukla yer kabuğunda bulunmakta ve çinko ile kombinasyon oluşturmaktadır. Endüstride, bakır, çinko ve kurşun ekstraksiyonunda yan ürün olarak kadmiyum oluşması kaçınılmazdır. Çok büyük miktarda kadmiyum (yılıda 25.000 ton) doğal olarak çevreye yayılmaktadır. Bunun yaklaşık olarak yarısı, kayaların aşınması sebebiyle nehirlerle, orman yangınları ve volkanlar tarafından da havaya salınmaktadır. Kalan miktarı ise endüstriyel imalat gibi insan faaliyetleri ile serbest bırakılmaktadır (Çıtak vd., 2007). Dünya çapında kadmiyum üretimi, yaklaşık olarak 14.000 ton/yıl' dır. En fazla kadmiyum üreten ülkeler Kanada, A.B.D., Avustralya, Meksika, Japonya ve Peru' dur. Bu ülkeler aynı zamanda kadmiyum metalinin ana tedarikçileridir (URL-7).

Endüstriyel kadmiyum atık suları sonunda toprağa karışmaktadır. Suni fosfat gübrelerinin üretimi kadmiyum emisyonuna neden olmaktadır. Üretim şirketleri gübre uygulanan tarım arazilerini terk etse bile, toprakta kalan kadmiyum sonunda yüzey sularına karışmaktadır. Çamur tarafından absorbe edilebilen kadmiyum, toprağı kirlettiği gibi yüzey sularını da kirletmektedir. Toprakta bulunan kadmiyum, yiyecekler yoluyla vücuda alınmakta ve tehlike oluşturmaktadır. Bitkilerin kadmiyum alımı, asidik topraklarda daha fazladır. Bu

durum, otçul hayvanlar için tehlike potansiyeli oluşturmaktadır. Sucul ekosistemlerde, midye, istiridye, karides, istakoz ve balıklarda kadmiyum birikimi görülmektedir. Kadmiyum duyarlılığı sudaki organizmalar arasında değişiklik göstermektedir. Tuzlu su organizmalarının, kadmiyum zehirlenmesine karşı, tatlı su organizmalarından daha dayanıklı olduğu bilinmektedir (Güven vd., 2003).

Kadmiyumun insan vücuduna alımı özellikle gıdalar yoluyla gerçekleşmektedir. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, kakao tozu ve kurutulmuş yosun gibi gıdalar vücuttaki kadmiyum konsantrasyonunu artırabilmektedir. Sigara içen insanlar, önemli miktarda kadmiyuma maruz kalmaktadır. Tütün dumanı, kadmiyumu akciğerlere taşımaktadır. Tehlikeli atık tesislerine ya da fabrikalara yakın yerlerde yaşayan insanlar hava yoluyla, yüksek oranda kadmiyuma maruz kalmaktadırlar. Kadmiyum solunması, akciğerlere zarar vermekle birlikte ölüme bile neden olabilmektedir (Griswold ve Martin, 2009).

Kadmiyum, kan yoluyla öncelikle karaciğere, oradan da böbreklere taşınmaktadır. Kadmiyum maruziyeti; ishale, karın ağrısına, kusmaya, kemik kırılmasına, üreme bozukluklarına, bağışıklık ve merkezi sinir sistemlerinin zarar görmesine, psikolojik bozukluklara, DNA hasarına ve kansere neden olabilmektedir (Çağlarırnak ve Hepçimen, 2010).

2.2.6. Nikel

Nikel, atom numarası 28 olan, gümüşü beyaz, sert, esnek ve dövülebilir bir metaldir. Isıyı ve elektriği oldukça iyi iletmektedir. Korozyona karşı gösterdiği direnç nedeniyle, bozuk paraların, kimyasal araç-gereçlerin ve birçok alaşımın üretiminde kullanılmaktadır (URL-7). Nikel alaşımları mukavemet, esneklik, korozyon ve ısıya karşı direnç ile karakterize edilmektedir. Demir, krom ve nikel bileşimleri ile paslanmaz çelik üretilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda dahi korozyona dirençli olması nedeniyle gaz türbinleri ve roket motorlarında nikel kullanılmaktadır. Ayrıca şarj edilebilir pillerin, katalizörler ve diğer kimyasal maddelerin, döküm ürünlerinin üretiminde, mıknatıs yapımında ve kaplamada kullanılmaktadır (Güven vd., 2004-a).

Yerkabuğunu oluşturan elementlerden biri olan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en çok bulunan beşinci elementtir. Nikel doğada oksitler, sülfidler ve silikatlar halinde bulunmaktadır. Dünyada nikel üretimi büyük oranda Rusya, Kanada, Avustralya ve Güney Amerika olmak üzere dört bölgede gerçekleştirilmektedir (URL-8).

Nikel, santrallerin ve çöp yakma tesislerinin faaliyetleri sonucunda havaya karışmaktadır. Nikelin havadan uzaklaştırılması çok uzun zaman alabilmektedir. Çevreye salınan nikel bileşiklerinin büyük bir kısmı, toprak ve tortu tarafından adsorbe edilerek hareketsiz hale gelmektedir (Güven vd., 2004-a).

Nikelin insan dışındaki organizmaları nasıl etkilediği çok fazla bilinmemektedir. Kumlu topraklardaki yüksek nikel konsantrasyonunun bitkilere zarar verdiği, yüzey sularındaki yüksek nikel konsantrasyonunun ise alglerin büyüme oranını düşürdüğü bilinmektedir (Öktüren Asri ve Sönmez, 2006). Nikel, çevrede çok düşük seviyelerde bulunan bir elementtir. İnsanlar nikel solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle, deri temasıyla veya sigara içilmesiyle maruz kalmaktadır. Gıdalar, doğal olarak düşük miktarlarda nikel içermektedirler. Çikolata ve katı yağların, yüksek oranda nikel içerdiği bilinmektedir. Kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek miktarda tüketilmesiyle nikel alımı artmaktadır. Yüksek dozda nikel alımı; akciğerlerde tıkanmaya, solunum yetmezliğine, doğum kusurlarına, astım ve kronik bronşite, kalp rahatsızlıklarına, deri hastalıklarına ve kansere neden olabilmektedir (Çağlarırnak ve Hepçimen, 2010). Nikel ve bazı nikel bileşenleri ciddi anlamda kanserojen olarak kabul edilen malzemeler listesinde bulunmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) nikel bileşenlerini 1. grupta (insanlarda kansere neden olduğuna dair yeterli kanıt bulunan), nikeli 2B grubunda (insanlarda kansere yol açma olasılığı bulunan) listelemiştir (URL-7).

2.2.7. Çinko

Çinko, atom numarası 30 olan, mavimsi beyaz renkte bir metaldir. Normal sıcaklıklarda kırılğan ve kristal yapıda bulunan çinko, 110°C-150°C sıcaklık aralığına ısıtıldığında esnek ve dövülebilir hale gelmektedir (URL-7).

Çinko metalinin %50' den fazlası çelik kaplamada ve bazı alaşımların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bazı elektrik pillerinde, negatif plaka çinkodan yapılmaktadır; ayrıca inşaatlarda, çatı kaplamalarında ve oluklarda çinko kullanılmaktadır. Çinko oksit, boyalarda beyaz pigment, kauçuk sektöründe aktivatör olarak kullanılmaktadır. Çinko plastik, kozmetik, fotokopi kağıdı, duvar kağıdı, yazıcı mürekkebi vb. üretiminde pigment olarak; kauçuk üretiminde ısı dağıtıcı katalizör olarak kullanılmaktadır (Güven vd., 2004-a).

Çinko metali ve birçok çinko bileşiği, diğer ağır metallere oranla çok daha düşük toksisite özelliği göstermektedir (Şener, 2007).

Çinko, doğal olarak oluşan çok yaygın bir maddedir. Birçok gıda, belli konsantrasyonlarda çinko içermektedir. Metal tanklarda depolanan içme suları da belli miktarda çinko içerebilmektedir. Endüstriyel kaynaklar ve zehirli atık tesisleri, sağlığı tehlikeye atacak seviyede çinkonun içme sularına karışmasına neden olmaktadır. Havada, suda ve toprakta çinko doğal olarak oluşmaktadır, ancak insan faaliyetleri sonucunda çinko konsantrasyonları doğal olmayan bir şekilde artmaktadır. Madencilik, kömür ve atık yakımı, çelik işleme gibi endüstriyel faaliyetler dolayısıyla çevreye yüksek oranda çinko salınmaktadır. Çinko, yer kabuğunda en fazla bulunan yirmi üçüncü elementtir (Güven vd., 2004-a). Başlıca çinko madenleri Kanada, Rusya, Avustralya, A.B.D. ve Peru' da bulunmaktadır. Dünyanın çinko ihtiyacının %30'dan fazlası, geri dönüşüm yoluyla karşılanmaktadır (URL-7). Çinko ile kontamine olmuş sularda yaşayan bazı balıklar, vücutlarında çinkoyu biriktirmektedir. Bu durum gıda zincirini de etkilemektedir. Toprakta, yüksek miktarda çinko bulunma ihtimali vardır. Tarım arazileri çinko ile kirletildiğinde, hayvanlar, tehlike oluşturacak konsantrasyonlardaki çinkoyu absorbe edebilmektedirler. Toprakta bulunan suda çözünebilir çinko bileşikleri, yer altı sularını kirletmektedir. Çinko bakımından zengin topraklarda, sınırlı sayıda bitki türü hayatta kalabilmektedir. Bu nedenle çinko kullanılan fabrikaların çevresinde çok fazla bikiye rastlanmamaktadır (Öktüren Asri ve Sönmez, 2006).

Çinko, insan sağlığı için gerekli bir iz elementtir. Çok az çinko alan insanlarda zamanla, iştah kaybı, tat ve koku duyularının azalması, yaraların yavaş iyileşmesi ve ciltte yara oluşumu gözlenmektedir.

Çinko yetersizliği, doğum kusurlarına bile neden olabilmektedir. Çok fazla çinko alımı ise; mide kramplarına, cilt tahrişlerine, anemiye, bulantı ve kusmaya sebep olabilmektedir. Çok yüksek derecede çinko, pankreasa zarar vermekte, protein mekanizmasını bozmakta ve damar sertliğine yol açabilmektedir. Çinko klorür maruziyeti, solunum bozukluklarına neden olmaktadır (Güven vd., 2004-a).

2.2.8. Gümüş

Gümüş, atom numarası 47 olan beyaz, parlak, yumuşak, fazlasıyla esnek ve dövülebilir bir metaldir. Saf gümüş, mükemmel bir ısı ve elektrik iletkenidir. Tüm metallerin içinde en yüksek elektrik iletkenliğine sahip olan metal gümüştür ancak maliyetinin çok yüksek olması nedeniyle elektrikle ilgili kullanılması tercih edilmemektedir. Gümüş, hemen hemen her bileşiminde tek değerlidir, ancak oksit, florid, sülfid ile yaptığı bileşiklerde gümüş çift değerlik almaktadır. Gümüş hava ile okside olmaz, havada bulunan hidrojen sülfid ile reaksiyona girerek gümüş sülfid oluşturur. Bu durum gümüşün kararmasına yol açar (URL-7). Gümüşün ana kullanım alanları, mücevher, ayna, çatal bıçak takımı gibi nesnelerin yapımı, elektrik ve elektronik endüstrisidir (Griswold ve Martin, 2009). Elektrik endüstrisinde, baskılı devrelerin yapımında gümüş boyalar kullanılmakta, bilgisayar klavyelerinde gümüş elektrik bağlantıları bulunmaktadır. Gümüş katalitik özellikleri nedeniyle, oksidasyon reaksiyonları için ideal bir katalizördür. Ayrıca diş hekimliğinde ve uzun ömürlü çinko pillerde kullanılmaktadır. Gümüş nitrat gibi gümüş tuzları ise fotoğrafçılıkta yaygın olarak kullanılmaktadır (Das, 2010). Metalik gümüş, kristal yapıda doğal olarak oluşmaktadır. Ana gümüş cevherleri; Meksika, Bolivya ve Honduras'tan çıkarılan akantit ve Kanada madenlerinden çıkarılan stefanittir. Birçok metalin saflaştırılmasında yan ürün olarak gümüş elde edilmektedir (URL-7).

Gümüş bileşikleri vücut dokuları tarafından yavaş yavaş absorbe edilmektedir ve bunun sonucunda arjiri denilen, mavimsi ya da siyahımsı deri pigmentasyonu görülmektedir. Sıvı gümüşün göz ile teması ciddi kornea yaralanmalarına, ciltle teması ise tahrişe ve alerjik yanmalara sebep olmaktadır. Yüksek konsantrasyonlardaki buharlarının solunması halinde nefes darlığı,

solunum yolları tahrişi, baş ağrısı ve baş dönmesi görülmektedir. Çok yüksek konsantrasyonları ise; uyuşukluk, bilinç kaybı, koma veya ölüme neden olabilmektedir. Gümüş bileşeni veya bileşiklerine kronik olarak aşırı derecede maruz kalındığında, kardiyak anormallikleri, kalıcı beyin ve sinir sistemi hasarları görülmektedir (Griswold ve Martin, 2009).

Organizmaların besin olarak gümüşe ihtiyaçları yoktur, hatta gümüş, bakteriler için öldürücü olabilmekte ve mantarların üremesini engelleyebilmektedir. Yetişkin bir insanın vücudu yaklaşık olarak 2 mg gümüş içermektedir. Günlük gümüş alım miktarımız 20-80 μg ' dır ve bunun yaklaşık olarak %10' u absorbe edilmektedir. Normal koşullarda gümüş suda çözünmemektedir ancak gümüş nitrat gibi bazı gümüş tuzları suda çözünebilme özelliğine sahiptir. Suda bulunan iyonik gümüş, iyon değiştirme metodu ile sudan uzaklaştırılabilmektedir. Bazı gümüş bileşikleri koagülasyon yolu ile çöktürebilmektedir. Gümüşün sudan uzaklaştırılması için kullanılan diğer yöntemler aktif karbon filtrasyonu ve kum filtrasyonudur (URL-9).

2.2.9. Arsenik

Arsenik, atom numarası 33 olan, sarı, siyah ve gri olmak üzere üç farklı allotropik formu olan, hava ile temasında hızlıca kararan bir metaloitir. Metaloitler, metallerin fiziksel özelliklerine, ametallerin kimyasal özelliklerine sahip olan elementlerdir. Sarı arsenik ametallik özellikte ve uçucudur. Gri arsenik, metalik halde bulunur ve kararlıdır. Siyah arsenik ise amorf yapıdadır (URL-7). Arsenik bileşikleri, özel türde camların yapımında, ahşap koruyucu olarak ve elektrik akımını lazer ışığına dönüştürme yeteneği olan yarı iletken galyum arsenat bileşiğinin eldesinde kullanılmaktadır. Son derece zehirli olan ve kullanımını sıkı kurallarla gerektiren arsenik gazı (AsH_3) ise mikroçip endüstrisinde önemli bir katkı maddesi haline gelmiştir. Yeryüzünde doğal olarak küçük konsantrasyonlarda arsenik bulunabilmektedir. Toprakta, havada ve suda bulunabilen arsenik, volkanlardan çıkan tozlar ve insanlar tarafından kullanılan fosil yakıtlar gibi çeşitli kaynaklardan gelmektedir. Arsenik, suda çözünür ya da uçucu hale getirilmesi zor olan bir bileşendir.

Kolay bir şekilde yayılması nedeniyle arsenik kirliliği geniş bir alana yayılmaktadır. Madencilik ve eritme gibi insan faaliyetleri sebebiyle arseniği immobilize hale getirmek oldukça zordur (Güven vd., 2004-b).

Sibirya, Almanya, Fransa, İtalya, Romanya ve A.B.D.' de bileşik oluşturmamış arsenik mikrokristalin kütleleri halinde bulunmaktadır. En fazla arsenik ithalatı yapan ülkeler sıralamasında Çin başı çekmekte, Şili ve Meksika onu takip etmektedir (URL-7). Arsenik, en toksik elementlerden biridir. İnsanlar yiyecek, su ve hava yoluyla arseniğe maruz kalabilmektedirler. Ahşap evlerde veya geçmişte pestisit uygulanmış tarım arazilerinde yaşayanlar için arsenik maruziyeti daha fazla olabilmektedir. İnorganik arseniğe maruz kalmak; akciğerlerin ve bağırsakların tahrişine, kırmızı ve beyaz kan hücrelerinin azalmasına, kanser gelişimine, cilt bozukluklarına, enfeksiyonlara, kalp rahatsızlıklarına, beyin hasarına, kadınlarda kısırlığa ve düşük yapmaya neden olabilmekte, DNA' ya zarar verebilmektedir (Çağlarımak ve Hepçimen, 2010). Organik arsenik kansere ya da DNA hasarına neden olmasa da yüksek dozda maruz kalındığında, sinir yaralanmalarına ve mide ağrılarına sebep olabilmektedir (Baba ve Bakar, 2009).

2.2.10. Molibden

Molibden, atom numarası 42 olan gümüşü beyaz, çok sert yapıda bir geçiş metalidir. Tungstenden daha yumuşak ve daha esnektir. Molibden, çeliğe sertlik ve tokluk vermesi nedeniyle önemli bir alaşım maddesidir. Yüksek sıcaklıklar için çeliğin dayanıklılığını artırmaktadır (URL-7). Molibden alaşımların yanı sıra elektrotlar ve katalizörlerde kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda oksitlenmektedir. Elektrik ısıtmalı cam fırınlarında elektrot olarak, nükleer enerji uygulamalarında, füze ve uçak parçalarında molibden kullanılmaktadır. Petrol rafinerilerinde katalizör olarak kullanılan molibden oldukça değerlidir. Bitkilerin beslenmesinde önemli bir iz elementtir. Molibden tozları, devre kartlarında ve mikrodalga cihazlarında kullanılmasının yanı sıra, katı hal aygıtlarında soğutucu olarak kullanılmaktadır.

Molibden, asidik toprakta daha az, alkali toprakta daha çok çözünmesi nedeniyle diğer mikrobeyinlerden farklıdır. Bu tür toprakta bitki, pH ve drenaj koşullarına karşı daha duyarlı hale gelmektedir (URL-7).

Ana molibden rezervleri A.B.D., Şili, Kanada ve Rusya' dadır. Molibden bütün türler için gereklidir (URL-7). Küçük miktarlarda gerekli ve faydalı olan diğer iz elementler gibi molibden de daha büyük dozlarda alındığında, yüksek oranda toksik olabilmektedir. Hayvanlar üzerinde yapılan deneylere göre, molibden ve bileşikleri son derece zehirlidir. Yüksek oranda molibdene maruz kalan işçilerde, karaciğer disfonksiyonu ve gut hastalığı görülmüştür (Ursel, 2001).

2.3.Adsorpsiyon Teorisi

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına *adsorpsiyon*, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına *desorpsiyon*, tutan katıya *adsorplayıcı*, katı yüzeyine tutunan maddeye ise *adsorplanan* adı verilmektedir. Gaz ya da buharların sıvılarda çözünmesine ise absorpsiyon adı verilmektedir. Absorpsiyon soğurma, adsorpsiyon ise yüzeyde tutunmadır. Absorpsiyon sırasında homojen bir karışım olduğu halde, adsorpsiyon sırasında heterojen bir karışım oluşmaktadır. Katı madde içindeki iyonlar, çekim kuvvetleri tarafından dengelenmiştir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözelti içindeki maddeleri katı yüzeyine çekerek yüzey kuvvetlerini dengelemektedirler. Bu şekilde katı yüzeyine adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon ısısı -20 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalar *fiziksel adsorpsiyon*, -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutulmalara ise *kimyasal adsorpsiyon* denilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorplanan taneciklerle katı yüzeyi arasında uzun mesafeli ancak zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyon ekzotermiktir. Kimyasal adsorpsiyon sadece tek tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya

da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinir olabildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Sarıkaya, 2005).

Adsorpsiyonu etkileyen ana faktörler şunlardır:

- pH: Hidroksil ve hidronyum iyonları güçlü bir şekilde adsorbe olduklarından, çözeltinin pH' ı diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilemektedir.
- Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir yani sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon miktarı artmaktadır.
- Adsorplayıcının fiziksel yapısı: Adsorplama gücü yüksek olan katılar

gözenekli bir yapıya sahiptir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine *özgül gözenek hacmi*, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine *özgül yüzey alanı*, gözeneklerin büyüklük dağılımına ise *gözenek boyut dağılımı* denmektedir. Gözenekler küçüldükçe özgül yüzey alanı artmaktadır. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir işlem olduğundan, adsorplama gücü özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Sarıkaya, 2005).

Adsorplayıcı ve adsorplanan ile birlikte sıcaklık da sabit tutulduğunda, çözeltiden adsorpsiyon sadece derişime bağlı olmaktadır. Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denmektedir.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. En genel kullanım gören izotermi Freundlich ve Langmuir denklemleridir.

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1932) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için basit bir izoterm denklemini üretilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemini denmektedir (Sarıkaya, 2005).

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad , \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.1-2.2)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/lt)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Tek tabakalı adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir sorpsiyon sabiti (lt/mg)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_m K_L$ ve $1/q_m$ niceliklerinin değerini vermektedir (Abdi ve ark., 2010). Bu niceliklerin ortak çözümünden K_L sabiti ve q_m tek tabaka kapasitesi bulunmaktadır.

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen, ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından aşağıdaki eşitlik türetilmiştir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/lt)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili olan Freundlich adsorpsiyon sabiti

n : Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili olan Freundlich sabiti

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alındığında;

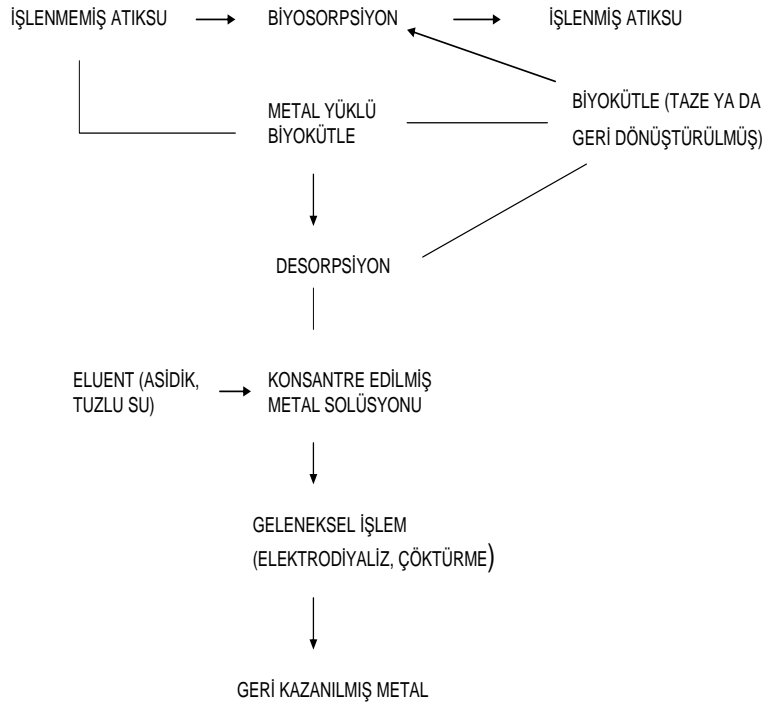
$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + 1/n \text{Log}C_e \quad (2.4)$$

eşitliği elde edilmektedir. $\text{Log}q_e$ ' nin $\text{Log}C_e$ ' ye karşı değişimi grafiğe geçirildiğinde K_f ve n sabitleri bulunmaktadır. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\text{Log}K_f$ ' yi, eğimi de $1/n$ ' i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler almaktadır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olmaktadır (Ajayi ve ark., 2010).

2.4.Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, biyolojik kütle içindeki toksik metallerin veya organik kirleticilerin (örn: boyalar) konsantrasyonunu ve karşılıklı etkileşimini içermektedir. Eğer biyokütlenin de bulunduğu sulu ortamda çözünebilir kimyasallar mevcutsa, biyolojik materyalle etkileşen sorbatlar, hücre yüzeylerine bağlanmaktadır. Bu olaya biyosorpsiyon adı verilmektedir. Sorbatlar hücre içinde birikiyorsa, buna biyoakümülyasyon denmektedir. Biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyon prosesleri çevredeki madde döngüsüne katılmaktadır. Biyosorpsiyon, klasik adsorpsiyon ya da iyon değişimine benzeyen basit bir fizikokimyasal prosestir. Fark sorbentin biyolojik kökenli olmasıdır. Biyosorpsiyon metabolik olarak pasif bir prosestir ve canlı biyokütle tarafından değil, biyolojik kökenli materyal tarafından oluşturulmaktadır. Biyoakümülyasyon ise metbolik olarak aktiftir ve canlı hücreler tarafından yapılmaktadır (Chojnacka, 2010).

Biyosorpsiyon kavramı, bir sorbatın biyokütle içerisinde değiştirilmesini (konsantre edilmesini) içermektedir. Sorbat ile yüklü biyolojik materyal, daha sonra geri dönüştürülüp yeniden kullanılabilir. Desorpsiyon ajanını seçerken dikkatli olmak gerekir, bu şekilde düşük hacimli bir çözelti kullanılarak biyokütleden bütün sorbat giderilebilmektedir. Biyosorbent yok edilmez ve sorptif özelliklerini sürdürür, böylece sonraki biyosorpsiyon döngüsünde tekrar kullanılması mümkün olabilmektedir. Biyosorpsiyonun şematik diyagramı Şekil 2.1.' de gösterilmektedir (Chojnacka, 2010).



Şekil 2.1. Biyosorpsiyon işleminin şematik diyagramı (Chojnacka, 2010)

Biyosorpsiyonda, ön ek olan “bio” nun anlamı sorbentın biyolojik kökenli olması ile birlikte yüzeyin biyolojik bir matris olmasıdır. Prosesin avantajları; düşük fiyatlı sorbent kullanıldığında çalışma maliyetinin düşük olması ve atık su KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı)’nin artmamasıdır. Biyosorpsiyon prosesi genellikle, hücre duvarının yüzeyinde bulunan bağlanma grupları (karboksil, sülfonat, fosforil, amido, amino, imidazol) aracılığıyla biyolojik olarak iyon değişimi olarak tanımlanmaktadır. Biyosorbentler geri dönüştürülebilir ve yenilenebilir olmalarının yanında seçicidirler ve özellikle sulandırılmış atıkların işlenmesinde çok verimlidirler. Klasik sorbentlere nispeten biyosorbentler daha kısa ömürlüdürler. Böyle materyaller; bakteriyel, fungal, bitki ya da hayvan kökenli olabilmektedir (Chojnacka, 2010).

Biyosorpsiyon performansını etkileyen faktörler; biyokütlenin tipi (hücre duvarının bileşimi sonucunda), pH, sıcaklık ve diğer rekabetçi iyonların (hem kationlar hem de anyonlar) varlığıdır. Ortam pH’ının yükselmesi genellikle, hücresel yüzeyler tarafından bağlanma bölgelerinde tutulan metal iyonlarının

deprotonasyonuna (protonların uzaklaştırılması) neden olmaktadır; pH' ın düşmesi ise, protonlar ve pozitif yüklü metal iyonları arasında rekabete neden olmaktadır. Ancak bu kurallar sadece katyonlar için geçerlidir. Biyosorpsiyon tersinir bir proses olduğundan, pH' ı yükseltmek deprotonasyonla sonuçlanmaktadır. Bu özellik biyosorbentlerin rejenerasyonunda kullanılmaktadır. Ayrıca pH' nın artırılmasıyla metal komplekslerinin çözünürlüğü azalmaktadır (Chojnacka, 2010).

Biyokümülyasyon, hücre içi sorbat akümülyasyonu olarak tanımlanmıştır. Biyokümülyasyon iki aşamadan oluşmaktadır; hızlı olan ilk aşama biyosorpsiyon ile benzerdir, yavaş olan ikinci aşama ise hücrelerin içine aktif taşıma sistemi ile sorbat taşınmasını içermektedir. Biyokümülyasyon dengede olmayan bir prosesdir. Bu proses, biyosorpsiyondan daha karmaşıktır ve hücrelerin metabolik olarak aktif olmasını gerektirmektedir. Biyokümülyasyonda, kirleticiler hücre duvarından membrana taşınmaktadır (Chojnacka, 2010). Biyosorpsiyon ve biyokümülyasyon prosesleri arasındaki farklar Çizelge 2.1.' de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Biyosorpsiyon ve biyokümülyasyon arasındaki farklar (Chojnacka, 2010)

BİYOSORPSİYON	BİYOAKÜMÜLYASYON
Pasif proses	Aktif proses
Cansız biyokütle	Canlı biyokütle
Metaller hücreysel yüzeylere bağlı	Metaller hücre yüzeyine ve içine bağlı
Adsorpsiyon	Absorpsiyon
Geri dönüşümlü	Kısmen geri dönüşümlü
Besin gerekli değil	Besin gerekli
Tek basamaklı proses	Çift basamaklı proses
Hızlı	Yavaş
Metabolizma tarafından kontrol edilmez	Metabolizma tarafından kontrol edilir
Toksik etki tehlikesi yok	Kontaminantlar yüzünden toksik etki tehlikesi var
Hücreysel gelişme yok	Hücreysel gelişme oluşur
Metal iyonları denge konsantrasyonu orta düzeyde	Metal iyonları denge konsantrasyonu çok düşük

2.5. Biyosorpsiyon Analizlerinde Kullanılan Cihazlar

2.5.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP), düşük derişimdeki elementlerin ölçüldüğü bir analitik tekniktir. Numune, 6000°-10000°K sıcaklığındaki argon plazmaya gönderilir. Plazma içinde moleküler bağlar kırılır, atom ve iyonlar oluşur. Bu oluşan atom ve iyonlar, plazma içinde uyarıldıktan hemen sonra karakteristik dalga boylarında ışınım yaparak tekrar eski enerji seviyelerine dönerler. Emisyon sinyalleri polikromatör ve detektör sistemiyle ölçülmektedir. Kullanılan argon gazının görevleri; plazmayı oluşturmak, numuneyi sürüklemek ve dışarıdan dolaştırılarak tüplerin soğumasını sağlamaktır (URL-10).

2.5.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

FT-IR katı, sıvı veya gaz numunelerden, kızılötesi (infrared) spektrumu elde edilen bir tekniktir. FT-IR spektrometre cihazları ile geniş bir spektrum aralığında aynı anda spektral veriler almak mümkündür. Bu teknik ile organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz numunelerin kalitatif ve kantitatif analizleri çok hızlı bir şekilde yapılabilmektedir (URL-11).

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğrulmaktadır. Molekülün üzerine gönderilen infrared ışımalarının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. IR spektroskopisinde amaç, herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinmek mümkündür. Karboksil, hidroksil, amid gibi çok sayıda kimyasal fonksiyonel grup, küflerin metal bağlayan bölgelerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Küflerin metal tutma kapasitesi, metal ve adsorpsiyon bölgesi arasındaki kimyasal durum ve affinite gibi bazı faktörlere

bağlıdır. FT-IR spektroskopisi; molekül yapısı, atomlararası bağ uzaklıklarının ve açılarının bulunması, saflık kontrolü, kalitatif ve kantitatif analiz, kimyasal reaksiyonların izlenmesi gibi pek çok uygulama alanına sahiptir (URL-12).

2.5.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM (Scanning Electron Microscope) veya Taramalı Elektron Mikroskobu, numune yüzeyinin çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla taranması prensibiyle çalışmaktadır. Numune yüzeyinden yayılan ikincil (sekonder) elektronlarla yapılan ölçüm, yüzeyin engebeli (topografik) yapısına ilişkin bir görüntü oluşturmaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için, vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demeti ile malzemeyi analiz etme imkanı sunmaktadır (URL-13).

2.6. Mikroorganizmalarla Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları

Endüstriyel gelişmelere bağlı olarak, dünya çapında, toksik ağır metaller nedeniyle çevre kirliliği artmaktadır. Ağır metallerin eser miktarları enzimatik reaksiyonlarda kullanılıyor olsa bile, yüksek miktarları canlı organizmalarda toksik etkilere sebep olmaktadır. Mikroorganizmalar kullanılarak ağır metallerin biyoremediasyonu (biyolojik iyileştirme) yapılabilmekte ve endüstride uygulanabilme potansiyeli açısından ilgi görmektedir. Geleneksel metotlarla endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimi (çökeltme, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, ters ozmoz, elektro kimyasal uygulamalar vb.) genelde ekonomik değildir (Elmacı ve ark., 2005). Bu nedenle, atık sulardaki ağır metal iyonlarının ekonomik olarak giderimi ve geri kazanımında mikroorganizmaların kullanılması mümkündür. Mikroorganizmalar ile ağır metal giderimi konusunda birçok çalışma yapılmıştır.

Abdi ve arkadaşları (2010) gerçekleştirdikleri çalışmada, *Streptomyces rimosus* biyokütlesi ile yapılan alüminyum biyosorpsiyonunun kinetik, termodinamik ve denge özelliklerini araştırmışlardır. IR spektroskopisi analizinde

S. rimosus bakterisinin, hidroksil, metil, karboksil, amin, tiyol ve fosfat gruplarını içerdiği görülmüştür. *S. rimosus* biyokütlesinin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 11,76 mg/g olarak bulunmuştur.

Krishnaiah ve arkadaşlarının (2011) gerçekleştirdikleri çalışmada, *Trametes versicolor* fungusu ile sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) biyosorpsiyonunun kinetik, termodinamik ve denge özellikleri araştırılmıştır. Biyokütle miktarı, pH, kontakt süresi, metal başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın, biyosorpsiyona etkileri gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler için Langmuir modelinin Freundlich modelinden daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Buna göre tekyüzey biyosorpsiyonunda elde edilen maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri, Pb (II) için 208,3 mg/g, Cd(II) için 166,6 mg/g 'dır.

Cerino-Cordova ve arkadaşlarının (2012) yaptığı çalışmada, *Aspergillus terreus* biyokütlesi ile yapılan bakır biyosorpsiyonunda sıcaklık, pH, biyokütle miktarı ve karıştırma hızının etkisi araştırılmıştır. Karıştırma hızı (50-150 dk⁻¹), sıcaklık (30-50°C), pH (4-6) ve biyokütle miktarı (0,01-0,175 g) aralıklarında çalışılmış; herbiri için optimum değerler sırasıyla 50 dk⁻¹, 50°C, pH 6, biyokütle miktarı 0,175 g olarak belirlenmiştir. Bu koşullardaki bakır giderimi %68,52; adsorpsiyon kapasitesi ise 15,24 mg/g' dır.

Fu ve arkadaşlarının (2012) gerçekleştirdikleri çalışmada, sulu çözeltilerden bakır biyosorpsiyonunda *Rhizopus oryzae* miselyal pelletlerinin kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır. Pellet çapının, çözelti pH' ının, kontakt süresinin, bakırın başlangıç konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkileri çalışılmıştır. Bakır biyosorpsiyonu için optimum pellet çapı 1-1,2 mm, optimum pH ise 4 olarak bulunmuştur.

Bajwa ve arkadaşlarının (2012) yaptıkları çalışmada, *Aspergillus niger* ve *Rhizopus arrhizus* funguslarının Cu(II) ve Ni(II) giderim kapasiteleri araştırılmıştır. Çalışma parametreleri 30°C sıcaklık, pH 5, 150 rpm karıştırma hızı ve 0,2 gr biyokütle miktarıdır. Tekli ve ikili metal çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları 100-500 mg/lt aralığında hazırlanmıştır. Sonuçlara göre, her iki fungal tür için de ortamdaki metal başlangıç konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Plazinski (2013) yaptığı çalışmada, algal biyosorbentlerle metal katyonlarının biyosorpsiyonunda denge izotermeleri, sorpsiyon termodinamikleri ve kinetikleri, metal iyonu bağlanma şekillerini araştırmıştır. Denge izotermelerinde özellikle pH' ın ve iyonik kuvvetlerin biyosorpsiyona etkileri gözlemlenmiştir.

Wang ve Wang (2013) gerçekleştirdikleri çalışmada, asit atıksularından *Trichoderma viride* ile adsorpsiyon yaparak bakır metalinin biyofiltre edilmesini araştırmışlardır. Yüksek filtrasyon verimi alınabilmesi için, asit sularındaki metal miktarının düşük olması gerektiği belirlenmiştir.

Damodaran ve arkadaşlarının (2013) çalışmasında; Cu (II), Cd (II), Cr (VI), Pb (II) ve Zn (II) metalleri ile kontamine olmuş toprakta (50 ve 100 mg/kg konsantrasyon), *Galerina vittiformis* mantarının ağır metal tutma potansiyeli araştırılmıştır. İnkübasyon süresi ve toprak pH' ının biyoakümüülasyonu etkilediği belirlenmiştir.

Damodaran ve arkadaşlarının (2013) başka bir çalışmasında ise, 50 mg/kg konsantrasyondaki Cu (II), Cd (II), Cr (VI), Pb (II) ve Zn (II) metalleri ile kontamine olmuş toprakta, 30 gün süreyle tutulan *Galerina vittiformis* mantarının ağır metal gideriminde etkili olup olmayacağı araştırılmıştır. 1, 5 ve 10 mmol/kg konsantrasyonlarda uygulanan katyon bağlayıcıların, organizmanın ağır metalleri tutma potansiyelini artırdığı gözlenmiştir.

Huang ve Liu' nun (2013) yaptığı çalışmada, *Pseudomonas* sp. LKS06 bakterisi ile sulu çözeltilerden Cd (II) ve Pb (II) giderimi araştırılmıştır. Elde edilen maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri Cd (II) için 27,5 mg/g, Pb(II) için 77,8 mg/g' dır. Optimum pH' ın 6 olduğu belirlenmiş, proses için Langmuir-Freundlich ikili sisteminin kullanımının uygun olduğu saptanmıştır.

Gohari ve arkadaşlarının (2013) gerçekleştirdikleri çalışmada, *Saccharomyces cerevisiae* hücreleri kullanılarak Cu (II) adsorpsiyonu yapılmıştır. Hem parçalanmış hem de sağlam hücreler ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Kurutma sıcaklığı, pH, Cu (II) başlangıç konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. 100 ppm Cu (II) başlangıç konsantrasyonunda (pH 5), optimum biyokütle kurutma sıcaklığı 180°C olarak belirlenmiştir. Parçalanmış hücrelerin adsorpsiyon kapasitesi 15,33 mg/g, sağlam hücrelerinki ise 10,46 mg/g' dır.

Chen ve He 'nin (2014) yaptığı çalışmada, algal biyosorbentler ve biyopolimerler ile Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr metallerinin biyosorpsiyonu incelenmiştir. Biyosorpsiyon kinetikleri ve denge modelleri belirlenmiştir.

Shukla ve Vankar' ın (2014) gerçekleştirdikleri çalışmada, Cr (VI) metalinin fungal türler yardımıyla fitoremediasyonu araştırılmıştır. Anaerobik koşullarda, *Trichoderma* türü fungusların hücre yüzeylerinde Cr (VI) iyonu biyosorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Ph 5,5' ta *Trichoderma*' nın patojenik olmayan türleri ile %97,39 oranında krom giderimi gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon izotermelerinden Freundlich modelinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. FT-IR analizi ile krom metalinin, fungal hücre yüzeylerinde genellikle karboksil ve amin gruplarına bağlandığı saptanmıştır.

Amund ve arkadaşlarının (2014) gerçekleştirdikleri çalışmada, yüksek dirençli cansız *Pseudomonas aeruginosa* CA207Ni, *Burkholderia cepacia* AL96Co, *Corynebacterium kutscheri* FL108Hg ve *Rhodococcus* sp AL03Ni türlerinin Cd(II) biyosorpsiyonu potansiyelleri araştırılmıştır. Kadmiyumun bakteriyal sorpsiyonunda izotermik dengeye ulaşılabilmesi için ortalama bir sıcaklık, asidik pH ve yüksek iyonik kuvvet gerektiği belirtilmiştir. Biyosorpsiyonun deneysel verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermelerine uyduğu görülmüştür. Bakteriyal hücre biyokütlelerinin biyosorpsiyon kapasiteleri, Langmuir modelinde 0,003-0,009 l/mg, Freundlich modelinde ise 0,43-0,68 l/mg olarak belirlenmiştir. Maksimum Cd(II) biyosorpsiyonu, 30-40 °C' de, pH 2' de, 20 dakika sürede %80-92 oranında gerçekleştirilmiştir. En yüksek biyosorpsiyonu %92,66 oranında CA207Ni türü bakteri gerçekleştirmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Geliştirme için kullanılan besiyerleri

3.1.1.1. Potato dextrose agar (PDA) (Merck 1.10130.0500)

Kullanım talimatına göre 39 gram potato dextrose agar 1 litre distile suda çözdürülüp, 121°C deki otoklavda 15 dakika sterilize edilmiştir.

3.1.1.2. Potato dextrose broth (PDB) (Acumedia 7585A)

Kullanım talimatına göre (24 gr/lit), 6'şar gram potato dextrose broth 250 ml'lik erlenlerde 250'şer ml distile su ile çözdürülmüş ve 121°C deki otoklavda 15 dakika sterilize edilmiştir.

3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar

tetra-Sodyum Difosfat dekahidrat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (Merck 1.06591.0500)

Hidroklorik Asit (HCl) 6N (Merck 1.10164.1000)

Sodyum Hidroksit (NaOH) (Sigma-Aldrich SZBA1880V)

Nitrik Asit (HNO_3) %65 (Carlo Erba 408025)

Krom (III) Nitrat nonahidrat %99 ($\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Merck 1.02481.0250)

Amonyum Heptamolibdat Tetrahidrat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Merck 1.01182.0250)

Bakır (II) Sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Carlo Erba 364757)

Nikel (II) Sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Carlo Erba 464777)

Sodyum Hidrojen Arsenat heptahidrat %98 ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar 10160993)

Kurşun Nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) (Merck 1.07397.1000)

Kadmiyum Sülfat hidrat ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Merck 1.02027.0100)

Çinko Sülfat heptahidrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) (Merck 1.08883.1000)

Gümüş Nitrat ($AgNO_3$) (Fluka 85228)

Cıva (II) Nitrat monohidrat ($Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$) (Merck 1.04439.0250)

Laktofenol Mavisı Çözeltisi (Merck 1.13741.0100)

Etanol Absolute (Panreac 131086.1214)

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Analitık Terazi (AND GR-200): Kurutulmuş çamur örneklerinin, besiyerlerinin ve ağır metallerin tartılmasında kullanılmıştır.

Ultra Saf Su Cihazı (Sartorius Arium 611UV): Çözelti hazırlamak için gereken saf suyun eldesinde kullanılmıştır.

Etüv (Nüve FN 500): Çamur örneklerinin kurutulmasında ve cam malzemelerin sterilizasyonunda kullanılmıştır.

Mikrodalga Numune Hazırlama Sistemi (CEM Mars Express): Kurutulmuş çamur örneklerinin ağır metal içeriğinin belirlenmesi için asit ile parçalama işlemlerinin yapıldığı cihazdır.

Portatif pH Metre (Thermo Orion 3-Star): Ağır metal çözeltilerinin uygun pH değerlerine getirilmesi amacıyla kullanılmıştır.

Basınçlı Buhar Sterilizatörü (Nüve OT 4060 Otoklav): Hazırlanan besiyerlerinin ve metal çözeltilerinin sterilizasyonunda kullanılmıştır.

İnkübatör (Incucell): Fungusların uygun sıcaklıkta inkübasyonu için kullanılmıştır.

Çalkalamalı İnkübatör (Zhicheng ZHWY-2102C): Fungusların, uygun parametrelerde sıvı besiyerinde çoğaltılması amacıyla kullanılmıştır.

Vakumlu Süzme Seti (Diaphragm Vacuum Pump GM-0,5011): Biyosorpsiyonda kullanılacak fungusların sıvı besiyerinden ayrılması amacıyla kullanılmıştır.

Çeker Ocak (Tez-San Uzay Serisi): Asitlerle çalışılırken kullanılmıştır.

Steril Kabin (Thermo Scientific Hera Safe Thermo Electron LED GMBH): Küfleri kontaminasyondan önlemek amacıyla kullanılmıştır.

Derin Dondurucu (Thermo Scientific Forma 900 Series): Kf numunelerinin daha sonra kullanılmak amacıyla saklanması için kullanılmıştır.

Soğutmalı Santrifüj (Hettich Zentrifugen Universal 320-R): Biyosorpsiyondan sonra pelletin çöktürülerek çözeltiden kolayca ayrılması amacıyla kullanılmıştır.

İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer) (VARIAN 720 ES): Çamur örneklerinde başlangıçta bulunan ağır metal yoğunluklarını ve biyosorpsiyon sonucu çözeltelerde kalan ağır metal konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılmıştır.

Fourier Transform İnfared Spektrometre (FT-IR) (Perkin Elmer Spektrum 100): Fungusların, ağır metalleri, hücre yüzeyindeki hangi bölgelerde tutabildikleri FT-IR cihazıyla yapılan analizle saptanmıştır.

Işık Mikroskobu (Olympus C011): Fungusları identifiye etme amacıyla kullanılmıştır.

Scanning Electron Microscopy (SEM) (Jeol JSM-5600 LV): Küflerin yüzey morfolojilerini incelemek için kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Seramik amurunun eldesi ve analizi

Atık amur numunesi Bozüyük-Eskişehir yolu zerindeki Eczacıbaş Vitra Seramik fabrikasından tarafımıza gönderilmiş ve 105°C de etüvde 3 saat boyunca kurutulmuştur. Kurumuş amur numunesi, EPA 3051 A yöntemine göre mikrodalga numune yakma ünitesinde hazırlanmış, ICP-OES cihazı ile içeriğindeki ağır metallerin analizi yapılmıştır.

EPA 3051 A metodu, toprak, çamur, çökelti, yağlar ve birçok elementin asitle parçalanmasının mikrodalga destekli uygulamasıdır. Bu metotta 0,5 gram numune 10 ml konsantre edilmiş nitrik asitle, uygun mikrodalga ünitesinde 10 dakika boyunca ısıtılarak parçalanmaktadır. (URL-14).

3.2.2. Seramik atık çamurundan fungusların izolasyonu ve identifikasyonu

Seramik çamurunda bulunabilecek olan fungusların izolasyonu aşamasında; Cycon ve diğerleri (2005)'nin yöntemine göre tetra-Sodyum Difosfat dekahidrat ile muamele edilen çamur örnekleri, belirlenen besiyerine yerleştirilmiş ve küf kolonilerinin eldesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kolonilerden saf küf kolonileri izole edilmiştir.

Steril şartlarda, çamur numunesinden 5'er gram alınarak, 45 ml %0,1'lik steril tetra-Sodyum Difosfat dekahidrat (pH 7,0) içeren üç erlen içine koyulmuş ve 180 rpm de 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Daha sonra çamur süspansiyonuna 10 kat seyreltme uygulanmış ve dragalski spatülü yardımıyla 100'er µl dilüsyon, PDA besiyeri içeren 5 ayrı petrinin yüzeyine yayılmıştır. Petriler 28°C' de 7-10 gün inkübe edilmiştir (Cycon ve ark., 2005).

Petriler üzerinde gelişen koloniler sayılmış koloni morfolojisi ve rengi farklılık gösteren her küf için steril PDA besiyeri içeren petrilere saflaştırma amacıyla ekim yapılmıştır. 28°C' de 7-10 gün inkübasyona bırakılan petrilere gelişen koloniler alınarak on adet saf küf elde edilmiştir. Saf küf kültürleri, spor yapılarına göre mikroskopik olarak Klich (2002), Dougan (2006), Watanabe (2010) ve Flannigan vd. (2011) kaynakları yardımıyla tanımlanmıştır.

3.2.3. Seramik çamurundan izole edilen fungusların ağır metallere direnç testleri

Seramik atık çamurundan izole edilen küflerin gelişmesini engelleyen en düşük ağır metal konsantrasyonlarının (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu-MİK) belirlenmesi için; her bir ağır metalin, 1 mM' dan başlayıp 60 mM konsantrasyona kadar artırılmak suretiyle çözeltileri hazırlanmıştır. Çözelti hazırlamak için ultra saf su kullanılmıştır. Her bir çözelti, metalin çözünebildiği uygun pH' a ayarlanarak, otoklavda 110°C' de 15 dakika sterilize edilmiştir. Otoklavdan çıktıktan sonra 50 °C' de soğutulan PDA besiyeri steril kabinde, her bir metal çözeltisi ile karıştırılıp, petrilere dökülmüştür (Castro ve ark., 2009).

Farklı konsantrasyonlarda ağır metal içeren bu besiyerleri üzerine, saf fungal kolonilerden, mavi pipet uçlarının tersi ile agardan kesilerek alınan miselyum diskleri yerleştirilmiş ve 7 gün boyunca inkübasyona bırakılmıştır. 7 gün sonunda, ağır metal içeren besiyerinde gelişen/gelişmeyen küfler belirlenmiş; gelişimi devam eden küfler için daha yüksek metal konsantrasyonlarında besiyerleri ile deneylere devam edilmiştir. Gelişimin gözlenmediği son konsantrasyondan sonra bu işlem bırakılmıştır.

3.2.4. Biyosorpsiyon deneyleri

Minimum inhibisyon konsantrasyonu belirleme deneylerinin sonuçlarına bakılarak, bazı fungusların birden fazla metale karşı dirençli olduğu görülmüş ve çoklu direnç özellikleri nedeniyle bu funguslar seçilmiştir. Buna göre; krom, bakır ve gümüş biyosorpsiyonunda *Aspergillus* sp.(strain 2), arsenik ve molibden biyosorpsiyonunda *Penicillium* sp.(strain 2), kadmiyum ve nikel biyosorpsiyonunda *Aspergillus* sp.(strain 1), civa biyosorpsiyonunda ise *Mucor* sp. kullanılmıştır. MİK değerleri, literatür ile karşılaştırılarak, çalışılacak metal konsantrasyonları belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyon çalışmalarının parametreleri Çizelge 3.1.' de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyon çalışmalarında kullanılan parametreler

PARAMETRE	KULLANILAN DEĞER		
Sıcaklık (°C)	25		
pH	Krom 2-2,5	Bakır 4-4,5	Nikel, kadmiyum, gümüş, civa, çinko, kurşun, arsenik molibden 6
Temas süreleri (saat)	1, 2, 4, 8, 24, 28, 32, 48, 72, 96, 120, 168		
Çalkalama hızı (rpm)	125		
Çözelti hacmi (ml)	50		
Biyokütle türü	Canlı veya ölü fungus		
Biyokütle miktarı (g)	2,5		

Biyokümülyasyon için canlı, biyosorpsiyon için ise ölü biyokütle ile çalışılmıştır. Ağır metal giderimi için, belirlenen konsantrasyonda metal çözeltisi hazırlanarak pH ayarlaması yapılmıştır. 50' şer ml metal çözeltisi erlenlere koyularak otoklavlanmıştır.

PDA besiyerinde 7-10 gün inkübe edilerek çoğaltılan fungus, katı besiyerinden, PDB sıvı besiyerine aktarılmış; sıcaklığı 25°C' ye ayarlanan çalkalamalı etüvde 125 rpm çalkalama hızında, 3-5 gün inkübe edilmiştir. Gelişen fungus miselleri, vakumla süzülerek sıvı besiyerinden ayrılmış ve kuru, canlı biyokütle elde edilmiştir. Ölü biyokütle elde etmek için ayrılan fungusun bir kısmı, 121°C' de 20 dakika boyunca otoklavlanmıştır. Otoklavdan ıslak halde çıkan ölü biyokütle etüvde kurutularak kullanıma hazırlanmıştır. Canlı ve ölü biyokütlelerden 2,5 g tartılarak, metal çözeltilerine eklenmiş ve etiketlerindeki temas süreleri boyunca çalkalamalı etüvde çalkalanmıştır. Temas süresi dolan süspansiyonlar, 50 ml' lik santrifüj tüplerine boşaltılarak 4°C sıcaklık ve 8000 rpm santrifüj hızında 30 dakika santrifüj edilmiştir.

Santrifüj sonrası, süpernatant 50 ml' lik balonjojelere süzölmüş ve tüpün dibinde kalan pelletten ayrılmıştır (Aydın, 2009). Süpernatant içindeki ağır metal konsantrasyonları ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Pelletler, daha sonra yapılacak FTIR analizi ve taramalı elektron mikroskobu görüntölemesi için vakumla kurutulmuş ve 4 °C' de buzdolabında saklanmıştır.

3.2.5. FT-IR analizi

Biyomasın sorpsiyon yaptığı fonksiyonel grupları Anadolu Üniversitesi Fen Fakölte Kimya Bölümü' nde Prof. Dr. Alaettin GÜVEN tarafından FT-IR (Perkin Elmer Spektrum 100) cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

FT-IR analizi için numuneler tamamen kurutulmuş ve havanda dövölerek toz haline getirilmiştir. Perkin Elmer Spektrum 100 cihazında analiz için, her numune teker teker ve direkt olarak cihazın numune bölümüne yerleştirilmiş ve dijital spektrumları alınmıştır. Ağır metal ile muamele edilmiş küf numunelerinden önce, muamele edilmemiş kontrol gruplarının spektrumları alınmıştır.

3.2.6. SEM görüntüleme

Kurutulan ve toz haline getirilen numuneler, iletkenlik sağlayan karbon bantlar ile örnek tablalarına yapıştırıldıktan sonra kaplama cihazında altın ile kaplanmıştır (30 mA, 1dk). Numuneler cihaza yerleştirildikten sonra vakum pompası açılmış ve göstergeler kontrol edilmiştir. Uygulanacak voltaj, çalışma aralığı ve objektif açıklığı seçildikten sonra, her numunenin farklı yerlerinden 3'er adet görüntü alınmış, EDAX analizi yapılarak kaydedilmiştir. SEM görüntülemesi için örnek hazırlanması Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde Alper DEDE, görüntüleme işlemi ise ESOGÜ Elektron Mikroskop Görüntü Analiz Birimi'nde Kürşat Osman AY ve tarafımdan yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Seramik Çamurunda Ağır Metal Analizi

ICP-OES cihazı ile analizi yapılan arıtma çamurunun ağır metal içeriği Çizelge 4.1.' de verilmiştir. Analiz sonucuna göre, arıtma çamurunun içinde en yüksek miktarda bulunan metal demirdir (54464 mg/kg). Çamurun içeriğindeki çinko (2626 mg/kg), baryum (806 mg/kg) ve fosfor (190,36 mg/kg) miktarları da oldukça dikkate değerdir.

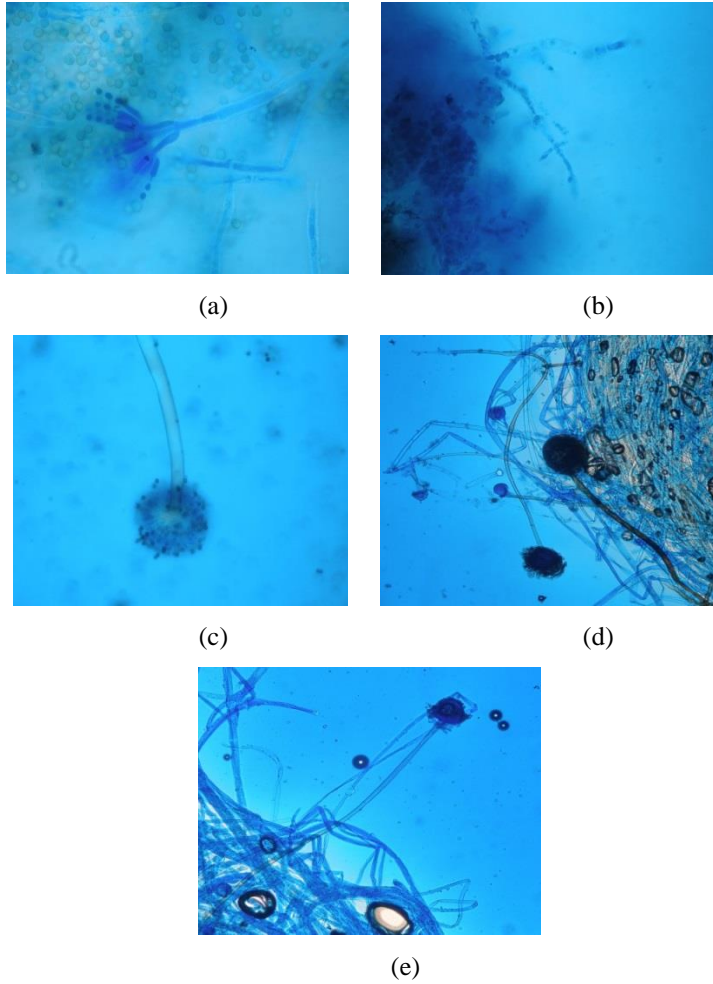
Çamurda eser miktarda bulunan elementler ise kadmiyum (0,69 mg/kg), nikel (0,2 mg/kg), antimon (0,5 mg/kg) ve molibdendir (0,39 mg/kg).

Çizelge 4.1. Seramik arıtma çamuru ağır metal içeriği

Metal Adı	Birim (mg/kg)
Bor	40,25
Kadmiyum	0,69
Krom	7,89
Bakır	3,95
Demir	54464
Mangan	8,29
Nikel	0,2
Fosfor	190,36
Kurşun	9,38
Çinko	2626
Baryum	806
Antimon	0,5
Kobalt	1,18
Molibden	0,39

4.2. İdentifikasyon

Seramik çamurundan toplam 10 adet küf kolonisi izole edilerek tanımlama işlemine alınmıştır. Mikroskobik identifikasyon sonucu spor ve misel yapılarına göre ikisi *Aspergillus* sp. (Şekil 4.1.c), beşi *Penicillium* sp. (Şekil 4.1.a), diğer küfler de *Mucor* sp. (şekil 4.1.e), *Rhizopus* sp. (Şekil 4.1.d) ve *Trichoderma* sp. (Şekil 4.1.b) olarak tanımlanmış ve *Aspergillus* sp.1, *Aspergillus* sp.2, *Penicillium* sp.1, *Penicillium* sp.2, *Penicillium* sp.3, *Penicillium* sp.4, *Penicillium* sp.5, *Mucor* sp., *Rhizopus* sp. ve *Trichoderma* sp. olarak adlandırılmıştır.



Şekil 4.1. İzole edilen bazı küflerin mikroskobik görüntüleri: (a) *Penicillium* sp. 2 (100X), (b) *Trichoderma* sp. (100X), (c) *Aspergillus* sp. 2 (40X), (d) *Rhizopus* sp. (10X), (e) *Mucor* sp. (10X)

4.3. Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu (MİK) Belirlenmesi

İzole edilen fungusların ağır metal içeren ortamdaki minimum inhibisyon konsantrasyonlarını belirlemek için yapılan deneylerin sonuçlarına göre, Çizelge 4.2.' de görüldüğü üzere krom metali içeren besiyerinde sadece *Aspergillus* sp.1 (50 mM) ve *Aspergillus* sp.2 (60 mM) küfleri gelişebilmiştir. Bakır içeren besiyerinde ise hiçbir *Penicillium* sp. türü küf gelişmemiş, buna karşın *Aspergillus* sp.1, *Aspergillus* sp.2, *Mucor* sp., *Rhizopus* sp., *Trichoderma* sp. küfleri gelişme göstermiştir. Çizelge 4.2.' de görüldüğü üzere bakır içeren besi ortamında maksimum gelişimi gösterebilen küf 15 mM konsantrasyonda çoğalabilen *Aspergillus* sp. strain 2 türüdür. Kurşunun farklı konsantrasyonlarında bütün küfler gelişme göstermiştir ancak Çizelge 4.2.' de belirtildiği gibi en yüksek kurşun konsantrasyonunda (15 mM) gelişebilen küfler *Aspergillus* sp. strain 1 ve *Aspergillus* sp. strain 2' dir. Kadmiyum metali içeren besi ortamında yapılan deneylerde, maksimum kadmiyum konsantrasyonunda (5 mM) gelişebilen küfler *Aspergillus* sp. strain 1 ve *Mucor* sp. türleridir. *Penicillium* sp. küflerinin hiçbiri kadmiyum ortamında gelişmemiştir. Çizelge 4.2.' de de görülebileceği gibi *Trichoderma* sp., *Aspergillus* sp. strain 1 ve *Penicillium* sp. strain 2 küfleri, diğer küflerden 5 kat daha yüksek konsantrasyonda (5 mM) nikel içeren besiyerinde gelişme gösterebilmişlerdir. Çinko metali içeren besiyerinde, *Penicillium* sp.5 haricinde tüm küf cinsleri gelişme göstermiştir. Çinko metali için yapılan deneylerde en yüksek gelişim konsantrasyonu 10 mM olmak üzere *Aspergillus* sp. küflerinde görülmektedir. Çizelge 4.2.' de görülebileceği üzere gümüş içeren besi ortamında, sadece *Aspergillus* sp. strain 2; 25 mM gümüş konsantrasyonunda gelişebilmiştir; bunun dışında *Trichoderma* sp. (5 mM) hariç diğer küfler sadece 1 mM konsantrasyonda gümüş içeren besi ortamında çoğalabilmiştir. Civa ortamında *Penicillium* sp. cinsinden iki küf, *Mucor* sp., *Rhizopus* sp., *Trichoderma* sp. küfleri gelişebilmiş, *Aspergillus* sp. cinsleri ve diğer üç *Penicillium* sp. cinsi küf ise düşük konsantrasyonda hazırlanmış olmasına rağmen hiç gelişme göstermemiştir. Çizelge 4.2.' ye göre arsenik ortamında en yüksek konsantrasyonlarda (60 mM) gelişebilen küfler *Penicillium* sp. strain 2, *Penicillium* sp. strain 3 ve *Penicillium* sp. strain 4 cinsleridir.

Penicillium sp. strain 5 hariç diğer küfler de arsenikli besiyerinde gelişme göstermişlerdir. Molibden içeren besiyerlerinde tüm küfler gelişebilmiş olsa da en iyi gelişimi 30 mM molibden konsantrasyonu ile *Penicillium* sp. strain 2, *Penicillium* sp. strain 3 ve *Penicillium* sp. strain 4 cinsleri sağlamıştır.

Çizelge 4.2. Küfler için elde edilen MİK değerleri

KÜF	MİNİMUM İNHİBİSYON KONSANTRASYONU (mM)									
	Cr	Cu	Pb	Cd	Ni	Zn	Ag	Hg	As	Mo
<i>Aspergillus</i> sp.1	50	10	15	5	5	10	1	-	20	10
<i>Aspergillus</i> sp.2	60	15	15	0,1	1	10	25	-	20	10
<i>Penicillium</i> sp.1	-	-	10	-	1	1	1	1	5	1
<i>Penicillium</i> sp.2	-	-	5	-	5	5	1	-	60	30
<i>Penicillium</i> sp.3	-	-	1	-	-	5	1	-	60	30
<i>Penicillium</i> sp.4	-	-	5	-	1	5	1	0,1	60	30
<i>Penicillium</i> sp.5	-	-	5	-	1	-	1	-	-	1
<i>Mucor</i> sp.	-	5	10	5	1	1	1	1	20	5
<i>Rhizopus</i> sp.	-	10	5	1	1	5	1	1	5	20
<i>Trichoderma</i> sp.	-	1	1	0,1	5	5	5	1	1	10

-: Ağır metal içeren besiyerlerinde gelişmeyen küfler.

Çizelge 4.2.' de verilen MİK sonuçları, literatür ile karşılaştırılarak, biyosorpsiyon deneylerinde çalışılacak metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Buna göre, krom ve arsenik 10 mM; bakır, gümüş ve molibden 5 mM; kadmiyum ve nikel 1 mM; civa 0,3 mM konsantrasyonlarında olmak üzere metal çözeltileri hazırlanmıştır. Kurşun ve çinko için elde edilen MİK değerleri, literatürdeki değerlere oranla düşük kaldığı için bu metallerle biyosorpsiyon çalışması yapılmamıştır.

4.4. Biyosorpsiyon Deney Sonuçları

Bakır, krom ve gümüş biyosorpsiyonunda *Aspergillus* sp. strain 2, kadmiyum ve nikel biyosorpsiyonunda *Aspergillus* sp. strain 1, arsenik ve molibden biyosorpsiyonunda *Penicillium* sp. strain 2, civa biyosorpsiyonunda *Mucor* sp. küfleri kullanılmıştır.

Biyosorpsiyon ile sağlanan metal gideriminin yüzde olarak ifadesi (4.5) eşitliği kullanılarak belirlenmiştir.

$$\% \text{Biyosorpsiyon} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.5)$$

C_0 : Başlangıçtaki ağır metal konsantrasyonu (mg/lt)

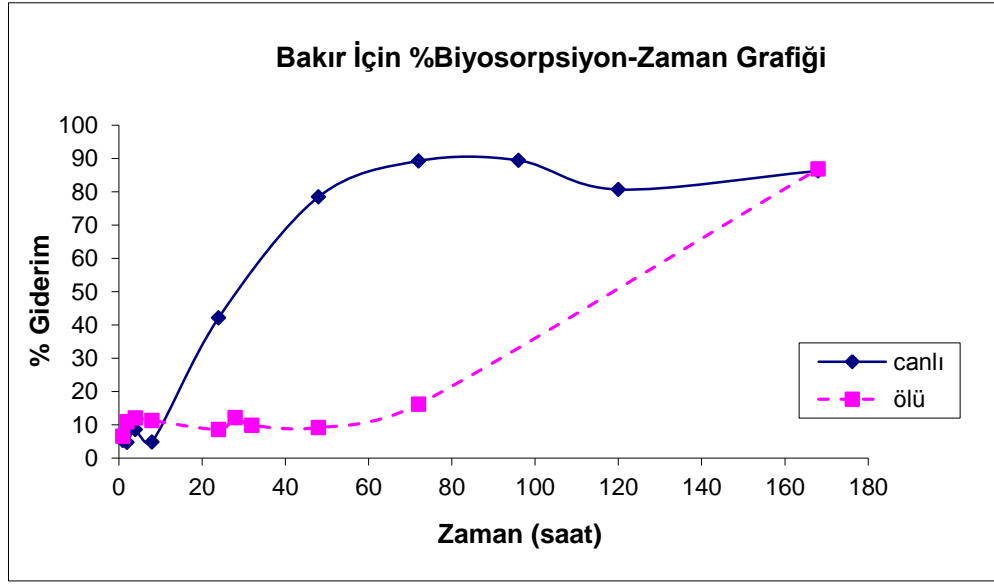
C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan ağır metal konsantrasyonu (mg/lt)

Bakır biyosorpsiyonundan sonra çözeltide kalan metal konsantrasyonları ve % biyosorpsiyon oranları Çizelge 4.3.' te verilmiştir. Bakır için çizilen, zamana karşı % biyosorpsiyon grafiği Şekil 4.2.' de gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. *Aspergillus* sp.2 küfü ile yapılan bakır biyosorpsiyonunun sonuçları

Zaman	CANLI <i>Aspergillus</i> sp.2			ÖLÜ <i>Aspergillus</i> sp.2		
	Çözeltide Kalan (mg/lt)	Çözeltide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon	Çözeltide Kalan (mg/lt)	Çözeltide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon
1	360,055	1,44	5,3402	355,301	1,42	6,59
2	362,149	1,45	4,7898	338,69	1,35	10,957
4	347,813	1,39	8,5588	334,446	1,33	12,073
8	361,819	1,44	4,8765	337,368	1,35	11,305
24	219,91	0,88	42,185	347,629	1,39	8,6071
28	327,81	1,31	13,818	334,041	1,33	12,179
32	358	1,43	5,8805	342,835	1,37	9,8674
48	81,7435	0,32	78,509	345,506	1,38	9,1651
72	40,7404	0,16	89,289	318,781	1,27	16,191
96	40,0708	0,16	89,465	360,188	1,44	5,3054
120	73,3356	0,29	80,72	352,979	1,41	7,2006
168	52,1189	0,20	86,298	49,9065	0,19	86,879

ICP-OES cihazında okunan bakır başlangıç konsantrasyonu 380,368 mg/lt (1,52 mM)' dir.



Şekil 4.2. Bakır biyosorpsiyonunun zamanla değişimi

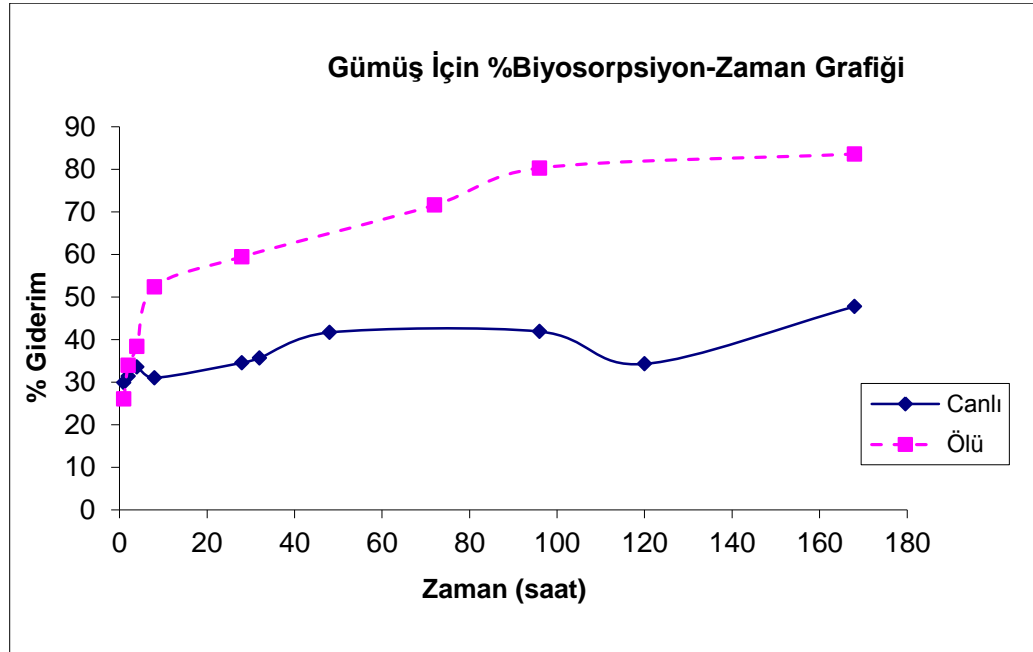
Şekil 4.2.' ye göre 380,368 mg/lt konsantrasyonundaki bakır ortamında, canlı *Aspergillus* sp. strain 2 küfünün yaptığı maksimum sorpsiyon 96. saatte (%89,46) gerçekleşmiştir. Ölü fungusun bakır biyosorpsiyonunun maksimum olduğu zaman ise, 168. saattir (%86,87).

Gümüş biyosorpsiyonundan sonra çözeltide kalan metal konsantrasyonları ve % biyosorpsiyon oranları Çizelge 4.4.' te verilmektedir. Gümüş için çizilen, zamana karşı % biyosorpsiyon grafiği Şekil 4.3.' te gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. *Aspergillus* sp.2 küfü ile yapılan gümüş biyosorpsiyonunun sonuçları

Zaman	CANLI <i>Aspergillus</i> sp.2			ÖLÜ <i>Aspergillus</i> sp.2		
	Çözültide Kalan (mg/lt)	Çözültide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon	Çözültide Kalan (mg/lt)	Çözültide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon
1	428,5133	2,52	29,8594	452,04	2,66	26,0085
2	419,2923	2,46	31,3688	403,7775	2,37	33,9083
4	405,9648	2,38	33,5503	376,473	2,21	38,3776
8	421,449	2,48	31,0157	291,143	1,71	52,3447
24	464,0038	2,73	24,0502	367,4805	2,16	39,8495
28	399,7825	2,35	34,5622	247,7113	1,45	59,4537
32	393,1108	2,31	35,6542	425,231	2,50	30,3967
48	356,3025	2,09	41,6791	322,1285	1,89	47,2729
72	378,9673	2,23	37,9693	173,5783	1,02	71,5881
96	355,038	2,08	41,8861	120,4005	0,70	80,2924
120	401,4878	2,36	34,2831	394,99	2,32	35,3466
168	319,1013	1,87	47,7684	100,2533	0,59	83,5902

ICP-OES cihazında okunan gümüş başlangıç konsantrasyonu 610,935 mg/lt (3,59 mM)' dir.



Şekil 4.3. Gümüş biyosorpsiyonunun zamanla değişimi

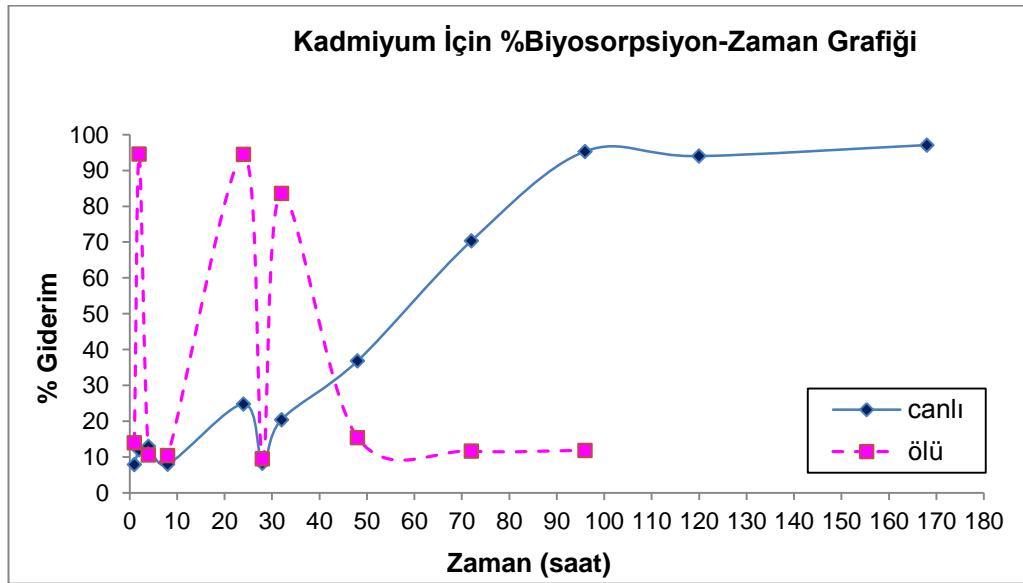
Şekil 4.3.' e göre 610,935 mg/lt konsantrasyonunda gümüş bulunan ortamda, hem canlı hem de ölü *Aspergillus* sp. strain 2 küflerinin yaptığı maksimum biyosorpsiyon 168. saatte gerçekleşmiştir (Canlı %47,76; ölü %83,59).

Kadmiyum biyosorpsiyonundan sonra çözeltide kalan metal konsantrasyonları ve % biyosorpsiyon oranları Çizelge 4.5.' te verilmiştir. Kadmiyum için çizilen, zamana karşı % biyosorpsiyon grafiği Şekil 4.4.' te gösterilmektedir.

Çizelge 4.5. *Aspergillus* sp.1 küfü ile yapılan kadmiyum biyosorpsiyonunun sonuçları

Zaman	CANLI <i>Aspergillus</i> sp.1			ÖLÜ <i>Aspergillus</i> sp.1		
	Çözeltide Kalan (mg/lt)	Çözeltide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon	Çözeltide Kalan (mg/lt)	Çözeltide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon
1	715,698	0,93	7,85079435			
2	683,6555	0,88	11,97640448			
4	675,9155	0,87	12,97296288	668,103	0,86	13,97885597
8	714,503	0,92	8,004655756	42,45075	0,05	94,53428277
24	584,1855	0,75	24,78359619	694,8855	0,90	10,53049353
28	712,543	0,92	8,257014213	696,2355	0,90	10,3566752
32	617,9255	0,80	20,4394256	42,5086	0,05	94,52683433
48	490,797	0,63	36,80776852	702,833	0,91	9,507218611
72	230,4439	0,29	70,32935354	127,4356	0,16	83,59211663
96	36,258225	0,04	95,33159708	656,8405	0,85	15,42895144
120	46,5723	0,06	94,00361542	686,0705	0,89	11,66546281
168	22,6181	0,02	97,08782203	684,568	0,88	11,85891617

ICP-OES cihazında okunan kadmiyum başlangıç konsantrasyonu 776,673 mg/lt (1,01 mM)' dir.



Şekil 4.4. Kadmiyum biyosorpsiyonunun zamanla değişimi

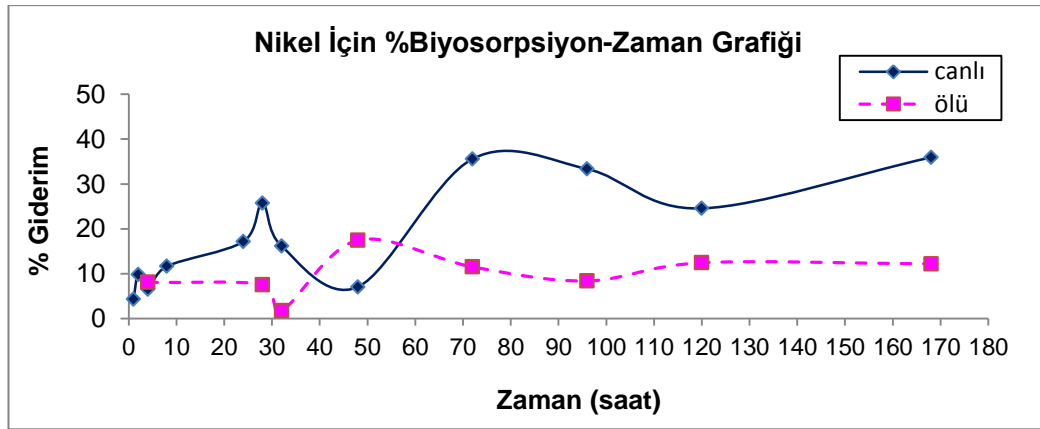
Şekil 4.4.' e göre 776,673 mg/lt konsantrasyonunda kadmiyum bulunan ortamda, canlı *Aspergillus* sp. strain 1 küfünün yaptığı maksimum biyosorpsiyon 168. saatte, ölü fungusun maksimum kadmiyum giderimi ise 72. saatte gerçekleşmiştir (Canlı %97; ölü %83,5).

Nikel biyosorpsiyonundan sonra çözeltide kalan metal konsantrasyonları ve % biyosorpsiyon oranları Çizelge 4.6.' da verilmiştir. Nikel için çizilen, zamana karşı % biyosorpsiyon grafiği Şekil 4.5.' te gösterilmektedir.

Çizelge 4.6. *Aspergillus* sp.1 küfü ile yapılan nikel biyosorpsiyonunun sonuçları

Zaman	CANLI <i>Aspergillus</i> sp.1			ÖLÜ <i>Aspergillus</i> sp.1		
	Çözeltide Kalan (mg/lt)	Çözeltide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon	Çözeltide Kalan (mg/lt)	Çözeltide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon
1	65,610585	0,25	4,281123876			
2	61,834085	0,23	9,790636338			
4	64,091835	0,24	6,496818846	63,01821	4,10	8,063123709
8	60,57196	0,23	11,63194268			
24	56,79396	0,21	17,14364349			
28	50,910335	0,19	25,72722756	63,374085	5,16	7,543939875
32	57,467085	0,22	16,16162559	67,351335	4,57	1,741554482
48	63,71471	0,24	7,047004173	56,57796	4,12	17,45876455
72	44,14471	0,16	35,59755597	60,66346	5,95	11,4984539
96	45,689835	0,17	33,34338268	62,81196	5,75	8,364020557
120	51,71046	0,19	24,55993015	60,02596	5,08	12,4284987
168	43,907585	0,16	35,94349617	60,19446	5,98	12,1826751

ICP-OES cihazında okunan nikel başlangıç konsantrasyonu 68,545 mg/lt (0,26 mM)' dir.



Şekil 4.5. Nikel biyosorpsiyonunun zamanla değişimi

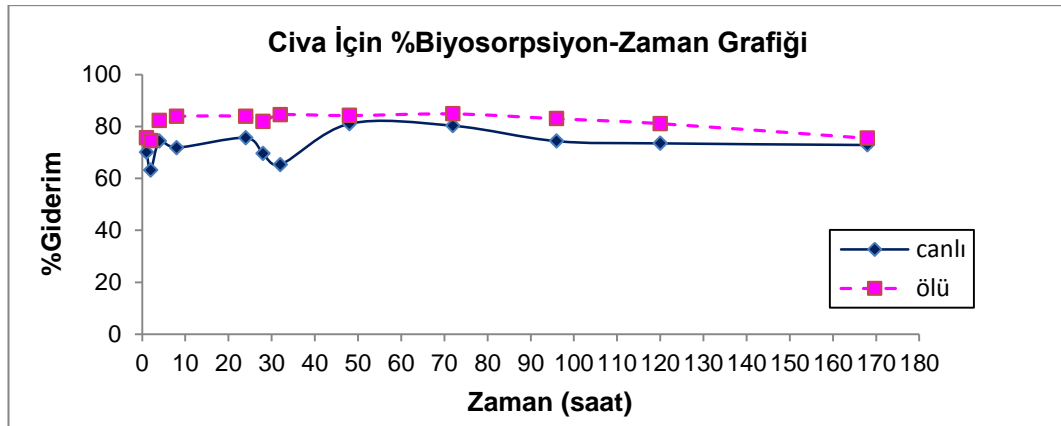
Şekil 4.5.' e göre 68,545 mg/lt konsantrasyonunda nikel bulunan ortamda, canlı *Aspergillus* sp. strain 1 küfünün yaptığı maksimum biyosorpsiyon 168. saatte, ölü fungusun maksimum nikel giderimi ise 48. saatte gerçekleşmiştir (Canlı %35,9; ölü %17,45).

Civa biyosorpsiyonundan sonra çözeltide kalan metal konsantrasyonları ve % biyosorpsiyon oranları Çizelge 4.7.' de verilmiştir. Civa için çizilen, zamana karşı % biyosorpsiyon grafiği Şekil 4.6.' da gösterilmektedir.

Çizelge 4.7. *Mucor* sp. küfü ile yapılan civa biyosorpsiyonunun sonuçları

Zaman	CANLI <i>Mucor</i> sp.			ÖLÜ <i>Mucor</i> sp.		
	Çözeltide Kalan (mg/lt)	Çözeltide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon	Çözeltide Kalan (mg/lt)	Çözeltide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon
1	17,199617	0,050	70,0775619	14,042267	0,040	75,57045224
2	21,162317	0,061	63,1835918	14,656217	0,042	74,50235398
4	14,727317	0,042	74,37866022	10,160717	0,029	82,32324444
8	16,188117	0,047	71,837284	9,271492	0,027	83,87024284
24	13,988417	0,040	75,66413591	9,258217	0,027	83,89333756
28	17,504067	0,051	69,54790556	10,415817	0,030	81,87944305
32	19,937517	0,058	65,31439519	8,902232	0,025	84,51265014
48	10,894567	0,031	81,04655431	9,078342	0,026	84,20626887
72	11,323717	0,033	80,29995546	8,710177	0,025	84,84677118
96	14,733167	0,043	74,36848288	9,778162	0,028	82,98878125
120	15,232017	0,044	73,50062587	10,862217	0,031	81,10283411
168	15,598517	0,045	72,86302019	14,113867	0,041	75,44588862

ICP-OES cihazında okunan civa başlangıç konsantrasyonu 57,48 mg/lt (0,167 mM)' dir.



Şekil 4.6. Civa biyosorpsiyonunun zamanla değişimi

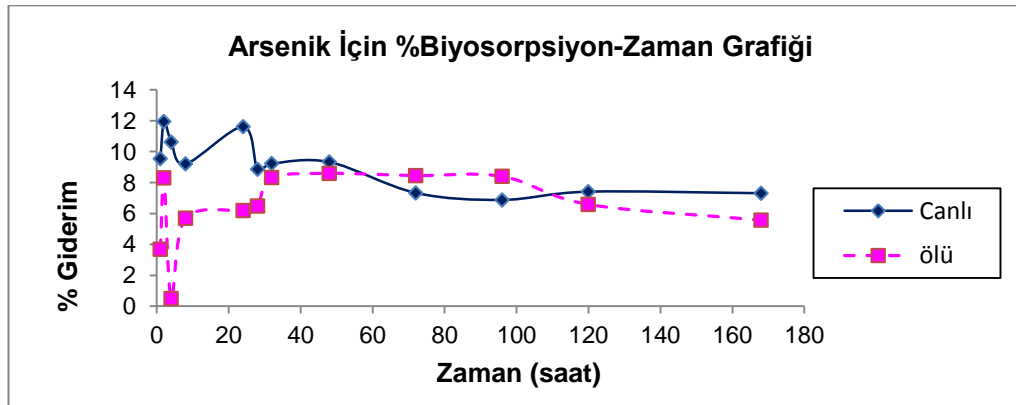
Şekil 4.6.' ya göre 57,48 mg/lt konsantrasyonunda civa bulunan ortamda, canlı *Mucor* sp. küfünün yaptığı maksimum biyosorpsiyon 48. saatte, ölü fungusun maksimum civa giderimi ise 72. saatte gerçekleşmiştir (Canlı %81; ölü %84,8).

Arsenik biyosorpsiyonundan sonra çözeltide kalan metal konsantrasyonları ve % biyosorpsiyon oranları Çizelge 4.8.' de verilmiştir. Arsenik için çizilen, zamana karşı % biyosorpsiyon grafiği Şekil 4.7.' de gösterilmektedir.

Çizelge 4.8. *Penicillium* sp.2 küfü ile yapılan arsenik biyosorpsiyonunun sonuçları

Zaman	CANLI <i>Penicillium</i> sp.2			ÖLÜ <i>Penicillium</i> sp.2		
	Çözeltide Kalan (mg/lt)	Çözeltide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon	Çözeltide Kalan (mg/lt)	Çözeltide Kalan (mM)	% Biyosorpsiyon
1	891,3338	2,85	9,547716813	949,2375873	3,04	3,671662103
2	867,7513	2,78	11,94086165	903,6613373	2,89	8,296725911
4	880,7275	2,82	10,62403579	980,6688373	3,14	0,482028537
8	894,7013	2,86	9,20598395	929,2688373	2,97	5,6980847
24	871,0013	2,79	11,61105265	924,3775873	2,96	6,194447243
28	898,1363	2,87	8,857401209	921,6250873	2,95	6,473770095
32	894,5363	2,86	9,222728099	903,5113373	2,89	8,311947865
48	893,5000	2,86	9,32788643	900,7313373	2,88	8,594061408
72	913,1725	2,92	7,331527191	902,1050873	2,89	8,454653681
96	917,6313	2,94	6,879054615	902,6300873	2,89	8,401376843
120	912,3925	2,92	7,410681351	920,5313373	2,95	6,584763508
168	913,3513	2,92	7,313387696	930,5613373	2,98	5,566922199

ICP-OES cihazında okunan arsenik başlangıç konsantrasyonu 985,418 mg/lt (3,16 mM)' dir.



Şekil 4.7. Arsenik biyosorpsiyonunun zamanla değişimi

Şekil 4.7.' ye göre 985,418 mg/lt konsantrasyonunda arsenik bulunan ortamda, canlı *Penicillium* sp.2 küfünün yaptığı maksimum biyosorpsiyon 2. saatte, ölü fungusun maksimum arsenik giderimi ise 48. saatte gerçekleşmiştir (Canlı %11,9; ölü %8,59).

Aspergillus sp. strain 2 ile yapılan krom giderimi deneyi ile *Penicillium* sp. strain 2 ile yapılan molibden giderimi deneyinde, ağır metal giderimi hemen hemen hiç gözlenmemiştir. Bu nedenle tablo ve grafikleri verilmemiştir.

4.5. Langmuir ve Freundlich İzotermleri

Çalışmamızda; bakır, gümüş, kadmiyum, ve civa biyosorpsiyonuna ait izotermleri tanımlamak için Freundlich ve Langmuir denklemlerinden yararlanılmıştır. Ağır metallerin biyosorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir biyosorpsiyon izoterm sabitleri ve izoterm eğrilerine ait korelasyon katsayıları bulunmaktadır (K_f : Freundlich sabiti, n : Freundlich sabiti, R^2 : Korelasyon katsayısı, K_L : Langmuir sabiti, q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)). (Freundlich ve Langmuir izotermleri çizilirken çalışılan bazı saatler çıkarılmıştır.)

Adsorplanan ağır metal miktarları, (4.6) eşitliğinden faydalanarak hesaplanmıştır (Krishnaiah ve ark., 2011).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4.6)$$

q_e : Biyosorbentin adsorpladığı ağır metal miktarı (mg/g)

C_0 : Metal başlangıç konsantrasyonu (mg/l)

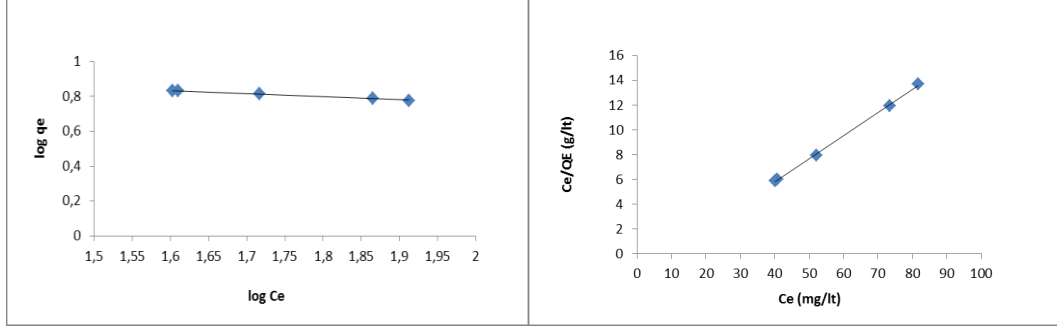
C_e : Biyosorpsiyondan sonra çözeltilde kalan ağır metal konsantrasyonu (mg/l)

V : Metal çözeltisi hacmi (ml)

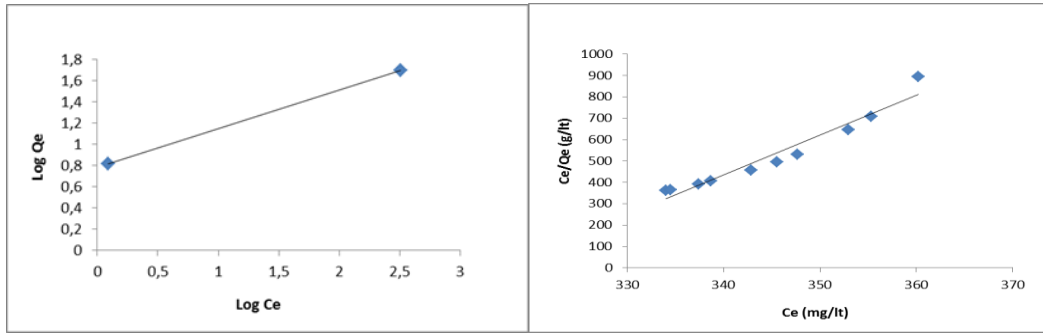
m : Biyokütle miktarı (g)

Langmuir sabitleri (2.1-2.2) eşitliğinden, Freundlich sabitleri ise (2.3) ve (2.4) eşitliklerinden faydalanarak hesaplanmıştır.

Bakır metali için çizilen izotermeler Şekil 4.8 ve Şekil 4.9.' da gösterilmektedir. İzotermelerden elde edilen sabitler ise Çizelge 4.9.' da verilmiştir.



Şekil 4.8. Canlı *Aspergillus* sp.2 fungusunun bakır biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermeleri



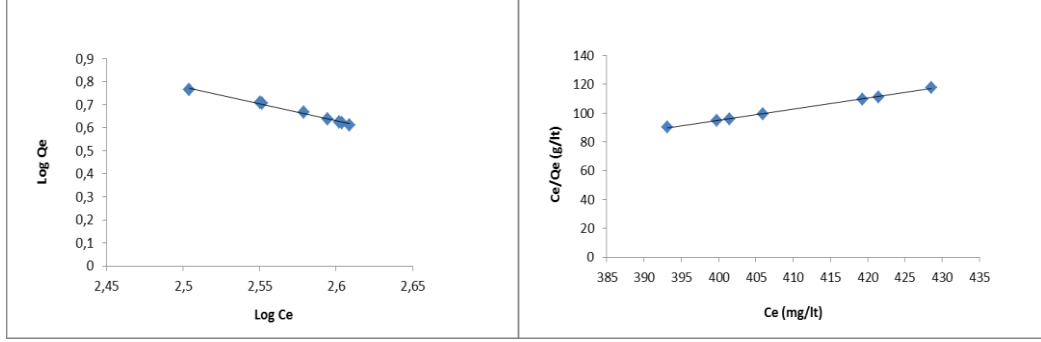
Şekil 4.9. Ölü *Aspergillus* sp.2 fungusunun bakır biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermeleri

Çizelge 4.9. Bakır için hesaplanan Langmuir ve Freundlich sorpsiyon sabitleri

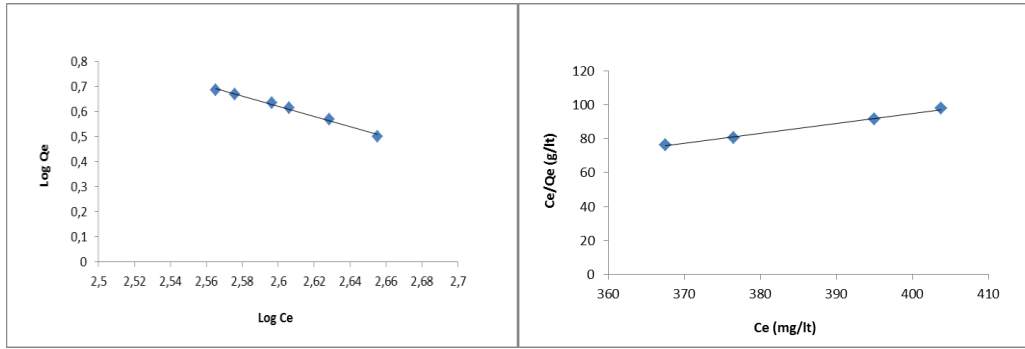
	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	q_m	K_L	R^2	$1/n$	K_f	R^2
Canlı Fungus	5,3676	-0,1143	0,9993	-0,1796	13,231	0,9927
Ölü Fungus	18,661	-0,0031	0,9446	0,364	6,122	1

Bakır metali için çizilen izotermelerin korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında, hem canlı hem ölü fungus için Langmuir izotermi daha uygun olduğu belirlenmiştir. Ölü fungusun Freundlich izotermi sadece iki nokta alınarak çizildiğinden uygunluğu güvenilir bulunmamıştır.

Gümüş metali için çizilen izotermler Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’ de gösterilmektedir. İzotermlerden elde edilen sabitler ise Çizelge 4.10.’ da verilmiştir.



Şekil 4.10. Canlı *Aspergillus* sp.2 fungusunun gümüş biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermleri



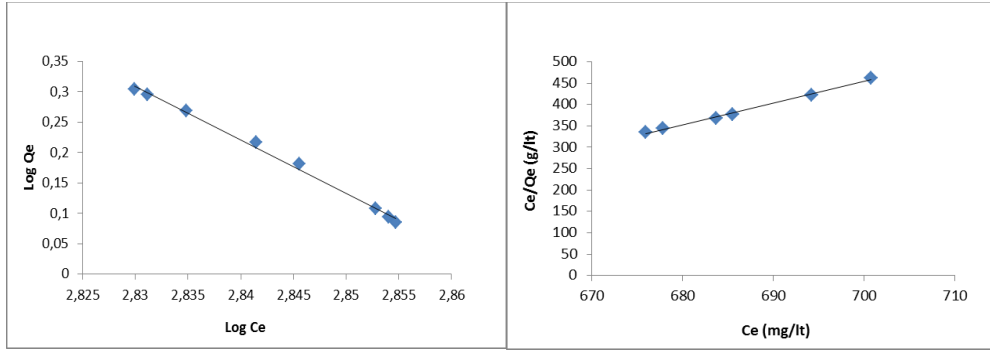
Şekil 4.11. Ölü *Aspergillus* sp.2 fungusunun gümüş biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermleri

Çizelge 4.10. Gümüş için hesaplanan Langmuir ve Freundlich sorpsiyon sabitleri

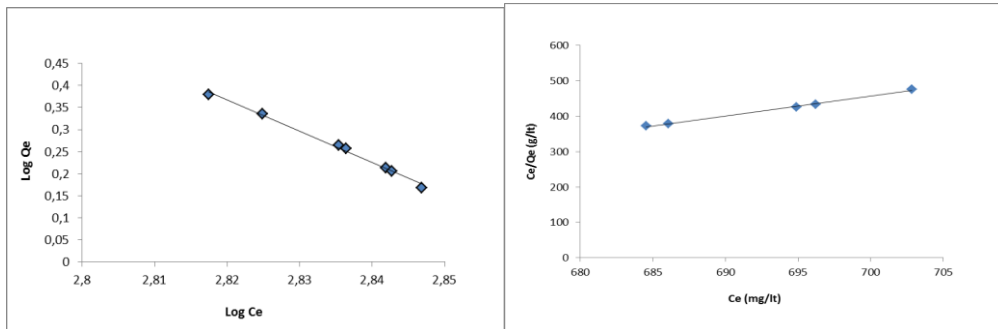
	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	q_m	K_L	R^2	$1/n$	K_f	R^2
Canlı Fungus	1,3031	-0,0036	0,9981	-1,4929	32441,4	0,9924
Ölü Fungus	1,7009	-0,0041	0,9952	-2,04	844500,6	0,9908

Gümüş metali için çizilen izotermeler karşılaştırıldığında, hem canlı hem ölü fungus için Langmuir izotermelerinin korelasyon katsayıları (sırasıyla 0,9981 ve 0,9952), Freundlich korelasyon katsayılarından (0,9924 ve 0,9908) daha yüksek ve 1'e daha yakındır. Dolayısıyla gümüş metali biyosorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler için Langmuir izoterminin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Kadmiyum metali için çizilen izotermeler Şekil 4.12 ve Şekil 4.13' te gösterilmektedir. İzotermelerden elde edilen sabitler ise Çizelge 4.11.' de verilmiştir.



Şekil 4.12. Canlı *Aspergillus sp.1* fungusunun kadmiyum biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermeleri



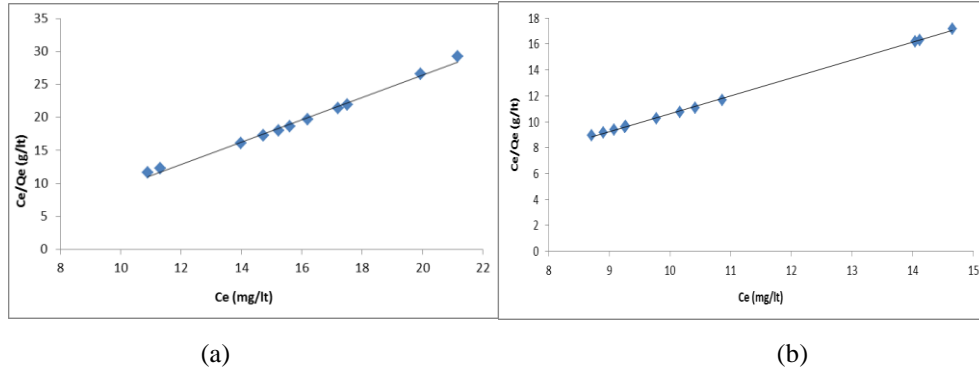
Şekil 4.13. Ölü *Aspergillus sp.1* fungusunun kadmiyum biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermeleri

Çizelge 4.11. Kadmiyum için hesaplanan Langmuir ve Freundlich sorpsiyon sabitleri

	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	q_m	K_L	R^2	$1/n$	K_f	R^2
Canlı Fungus	0,1977	-0,00164	0,994	-8,8058	$1,694 \times 10^{-25}$	0,9955
Ölü Fungus	0,1772	-0,00162	0,995	-7,0902	$2,301 \times 10^{-20}$	0,9939

Kadmiyum metali için çizilen izotermeler karşılaştırıldığında, her iki izotermin de koralasyon katsayıları 1' e yakın ve idealdir. Ancak Langmuir izotermelerinin korelasyon katsayıları (sırasıyla 0,994 ve 0,995), Freundlich korelasyon katsayılarından (0,9955 ve 0,9939) daha yüksek olduğundan, kadmiyum biyosorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler için Langmuir izoterminin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Civa metali için çizilen Langmuir izotermeleri Şekil 4.14' te gösterilmektedir. İzotermelerden elde edilen sabitler ise Çizelge 4.12.' de verilmiştir.



Şekil 4.14. Canlı (a) ve ölü (b) *Mucor* sp. fungusunun civa biyosorpsiyonu için Langmuir izotermeleri

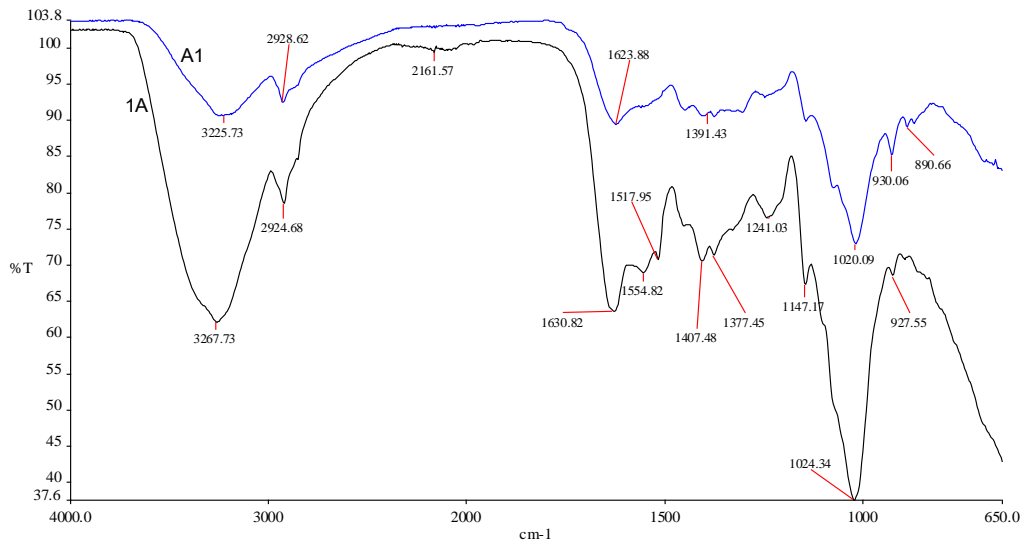
Çizelge 4.12. Civa için hesaplanan Langmuir sorpsiyon sabitleri

	Langmuir İzotermi		
	q_m	K_L	R^2
Canlı Fungus	0,5926	-0,2301	0,9928
Ölü Fungus	0,7238	-0,4316	0,9994

Cıva metali için Freundlich izotermi çizilememiştir. Langmuir korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, ölü fungusun biyosorpsiyonunun daha iyi olduğu görülmektedir.

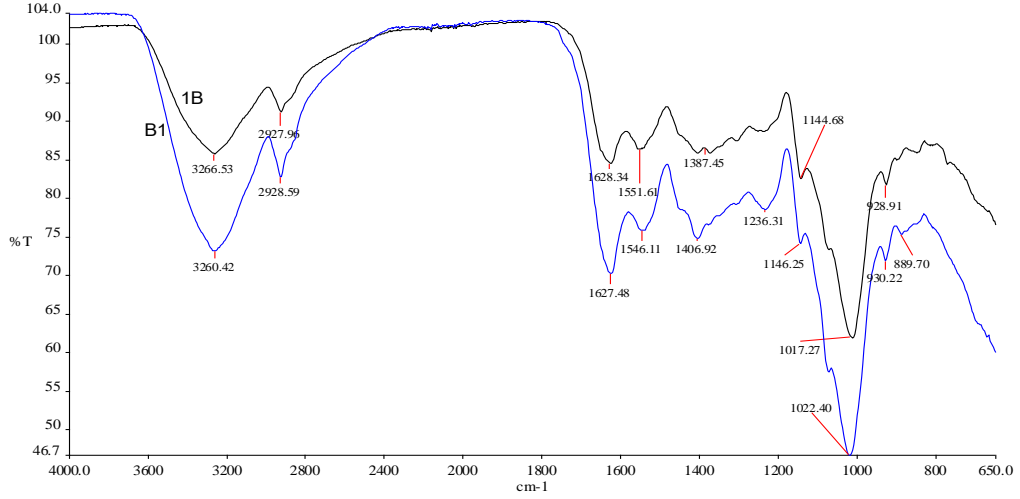
4.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Grafiklerdeki mavi çizgiler kontrol gruplarını, siyah çizgiler ise metal ile muamele edilmiş örnekleri göstermektedir.



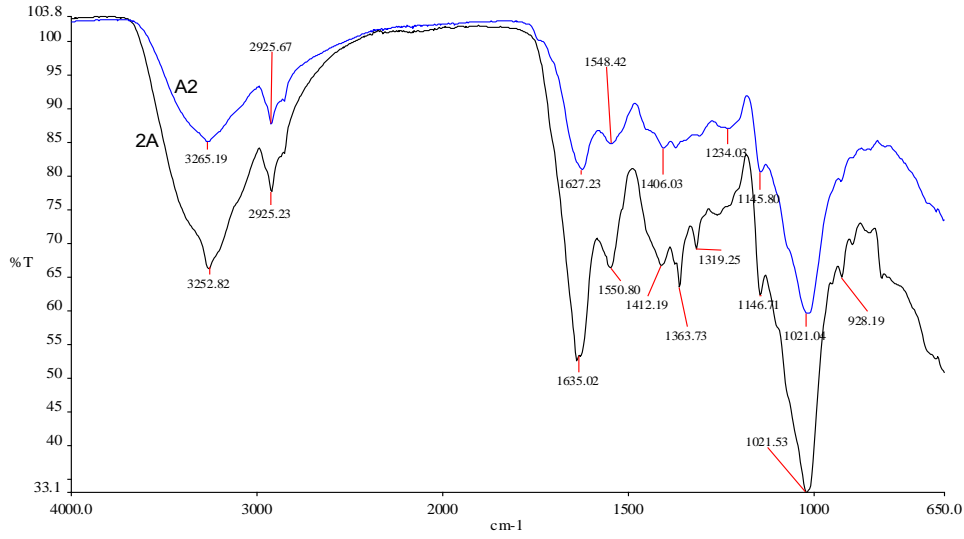
Şekil 4.15. Canlı *Aspergillus* sp.2 küfünün gümüş biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Canlı fungus ile yapılan gümüş biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde gümüş tutma bölgelerinin N-H primer amid ($1650-1510\text{ cm}^{-1}$), triazin bileşikleri ($1560-1510\text{ cm}^{-1}$), karboksilik asit ($1440-1400\text{ cm}^{-1}$), sulfonamide ($1170-1145\text{ cm}^{-1}$), vinil bileşenler ($950-900\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



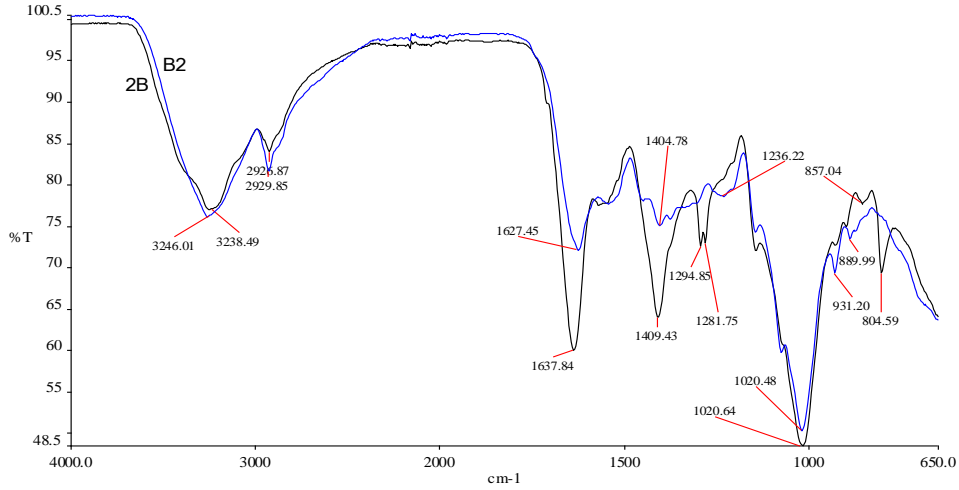
Şekil 4.16. Ölü *Aspergillus* sp.2 küfünün gümüş biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Ölü fungus ile yapılan gümüş biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde gümüş tutma bölgelerinin karboksilik asit ($1440-1400\text{ cm}^{-1}$), vinil bileşenler ($950-900\text{ cm}^{-1}$), vinilidenler ($900-865\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



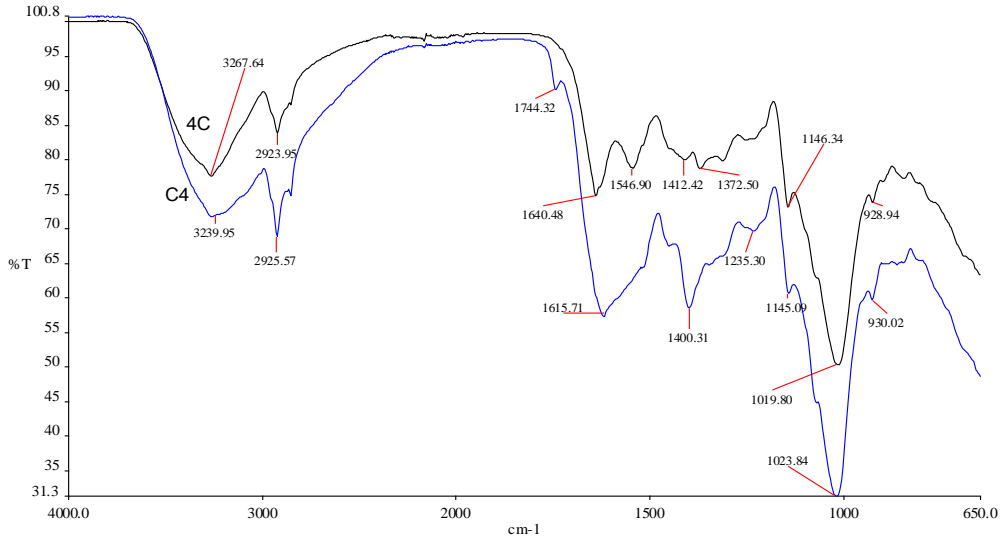
Şekil 4.17. Canlı *Aspergillus* sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Canlı fungus ile yapılan bakır biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde bakır tutma bölgelerinin izopropil grup ($1380-1360\text{ cm}^{-1}$), sülfonlar ($1335-1295\text{ cm}^{-1}$), vinil bileşenler ($950-900\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



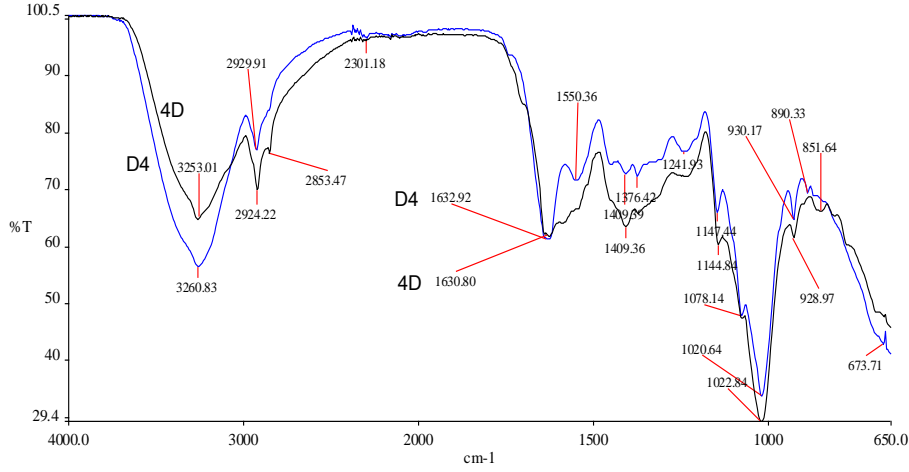
Şekil 4.18. Ölü *Aspergillus* sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Ölü fungus ile yapılan bakır biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde bakır tutma bölgelerinin primer amidler ($1420-1400\text{ cm}^{-1}$), pridin N-oksitler ($1300-1200\text{ cm}^{-1}$), eterler ($1240-1070\text{ cm}^{-1}$), vinil bileşenler ($950-900\text{ cm}^{-1}$), vinilidenler ($900-865\text{ cm}^{-1}$), triazin ($820-800\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



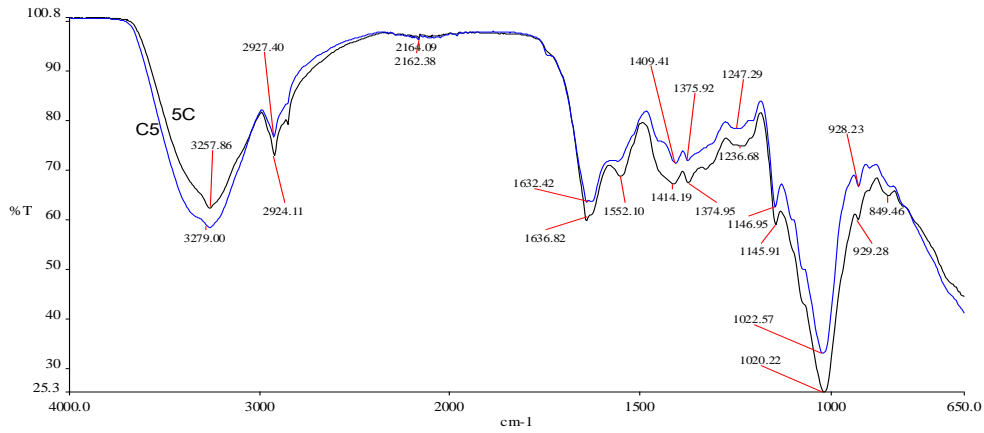
Şekil 4.19. Canlı *Aspergillus* sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Canlı fungus ile yapılan kadmiyum biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde kadmiyum tutma bölgelerinin esterler ($1750-1740\text{ cm}^{-1}$), primer amidler ($1420-1400\text{ cm}^{-1}$), alkil aril esterler ($1285-1240\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



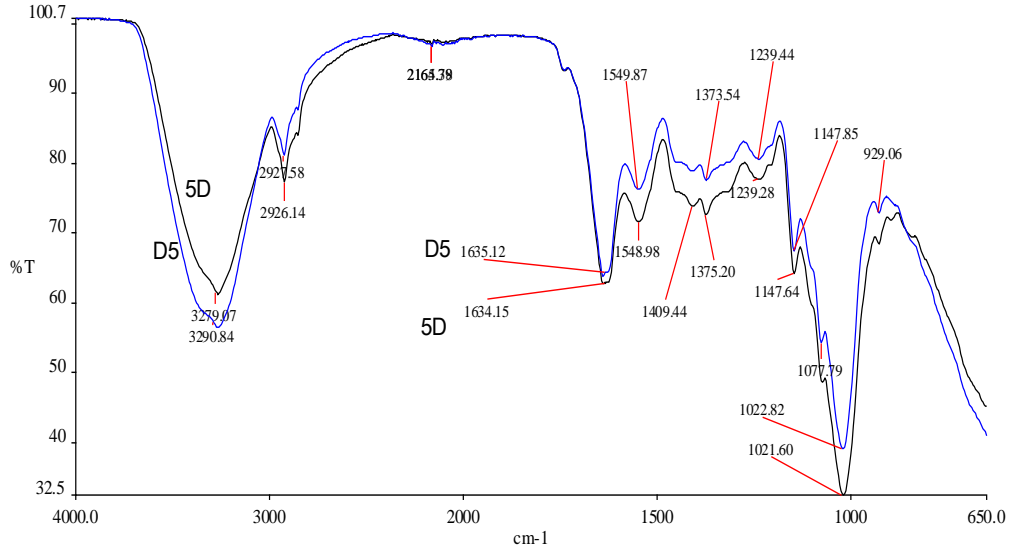
Şekil 4.20. Ölü *Aspergillus* sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Ölü fungus ile yapılan kadmiyum biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde kadmiyum tutma bölgelerinin karbonil bileşenler ($1870-1650\text{ cm}^{-1}$), alifatik nitro bileşenler ($1575-1545\text{ cm}^{-1}$), primer amidler ($1420-1400\text{ cm}^{-1}$), 1,2,4-trisubst benzenler ($890-805\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



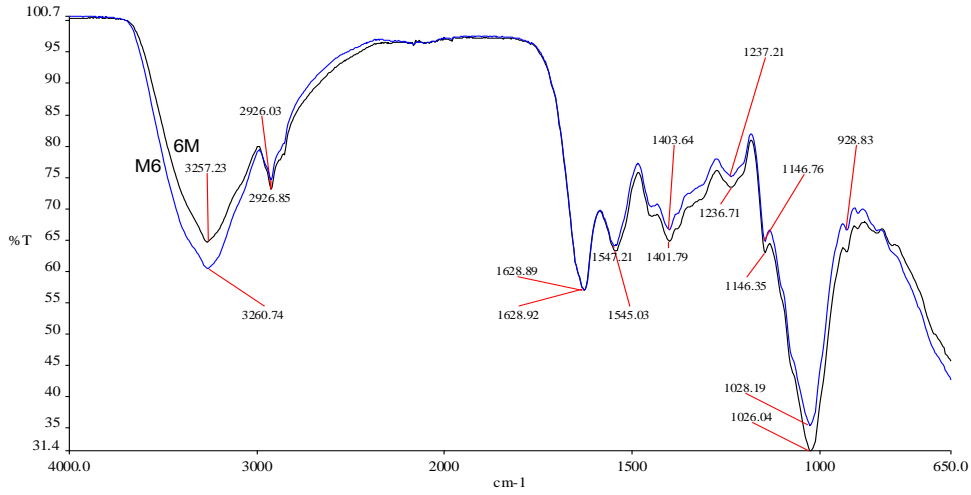
Şekil 4.21. Canlı *Aspergillus* sp.1 küfünün nikel biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Canlı fungus ile yapılan nikel biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde nikel tutma bölgelerinin alifatik nitro bileşenler ($1575-1545\text{ cm}^{-1}$), 1,3,5-trisubst benzene ($890-805\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



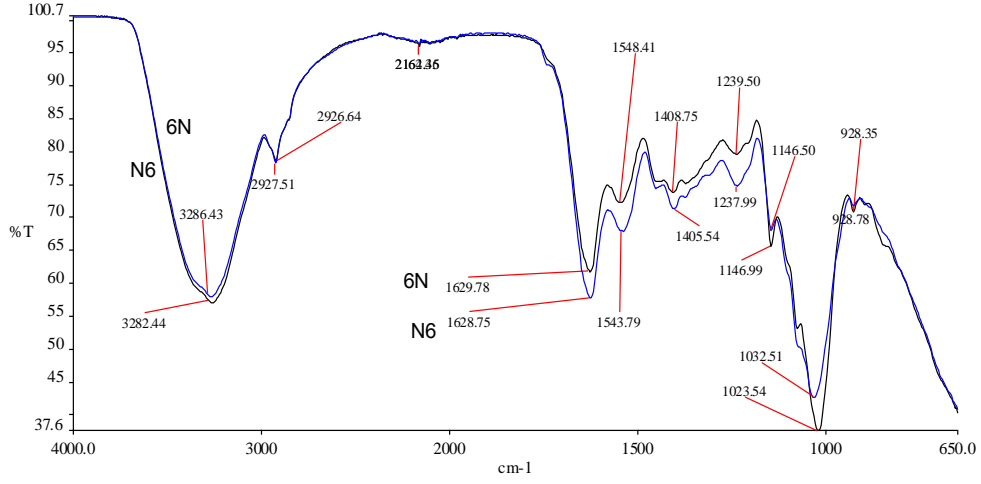
Şekil 4.22. Ölü *Aspergillus* sp.1 küfünün nikel biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Ölü fungus ile yapılan nikel biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde nikel tutma bölgelerinin primer amidler ($1420-1400\text{ cm}^{-1}$), sulfonic asitler ($1080-1040\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



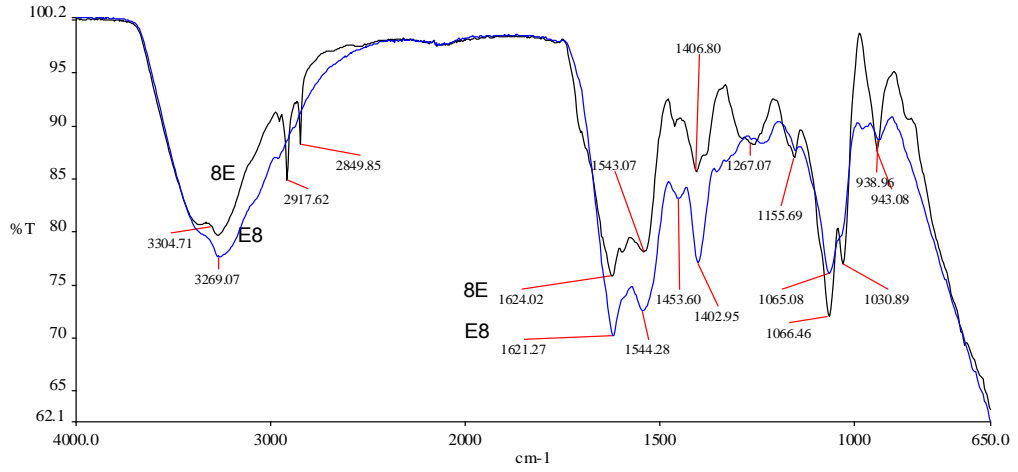
Şekil 4.23. Canlı *Penicillium* sp.2 küfünün arsenik biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Canlı fungus ile yapılan arsenik biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde arsenik tutma bölgelerinin alkil aril eterler ($1285-1240\text{ cm}^{-1}$), primer amidler ($1420-1400\text{ cm}^{-1}$), vinil bileşenler ($950-900\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



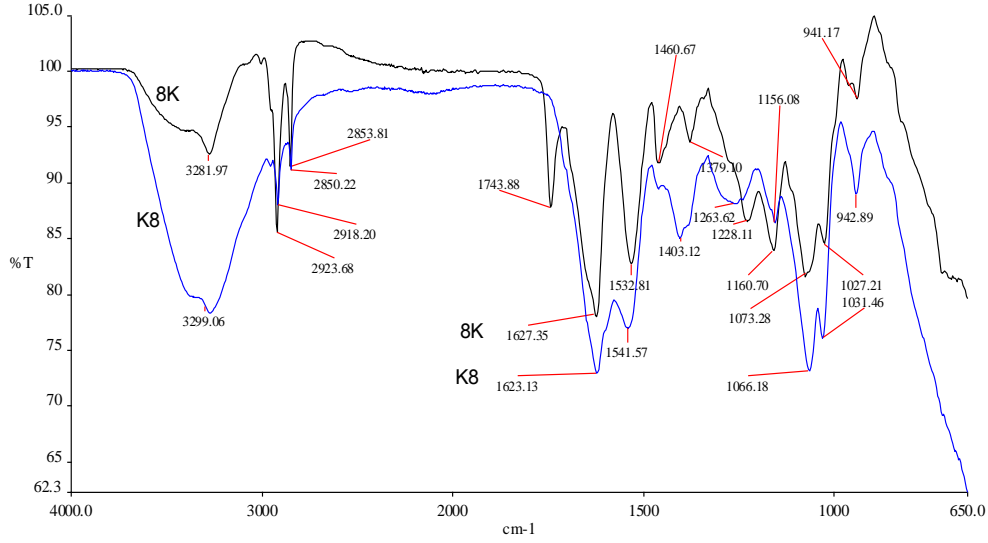
Şekil 4.24. Ölü *Penicillium* sp.2 küfünün arsenik biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Ölü fungus ile yapılan arsenik biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde arsenik tutma bölgelerinin alkil aril eterler ($1285-1240\text{ cm}^{-1}$), primer amidler ($1420-1400\text{ cm}^{-1}$), organofosforik bileşenler ($1055-915\text{ cm}^{-1}$), vinil bileşenler ($950-900\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.25. Canlı *Mucor* sp. küfünün civa biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Canlı fungus ile yapılan civa biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde civa tutma bölgelerinin alifatik bileşenler ($2990-2850\text{ cm}^{-1}$) ($1475-1450\text{ cm}^{-1}$), karboksilik asitler ($3100-2400\text{ cm}^{-1}$), primer amidler ($1420-1400\text{ cm}^{-1}$), organofosforik bileşenler ($1055-915\text{ cm}^{-1}$), vinil bileşenler ($950-900\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.



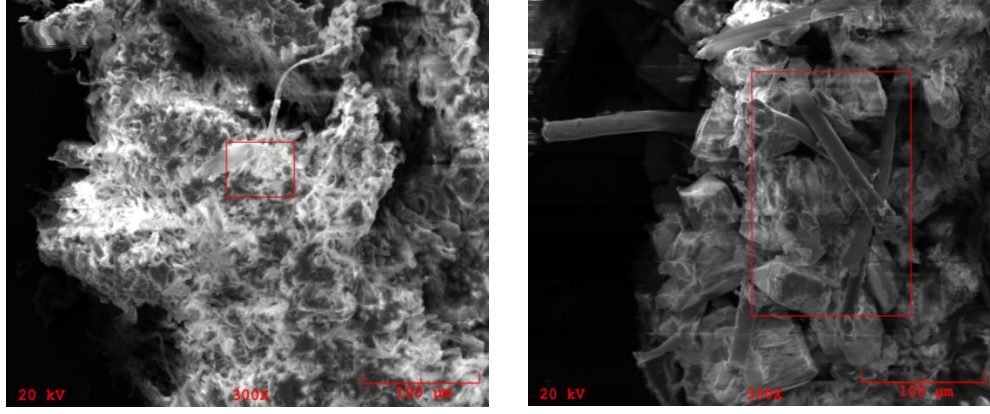
Şekil 4.26. Ölü *Mucor* sp. küfünün civa biyosorpsiyonu FT-IR spektrometresi

Ölü fungus ile yapılan civa biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde civa tutma bölgelerinin alifatik bileşenler (2990-2850 cm⁻¹) (1475-1450 cm⁻¹), esterler (1750-1740 cm⁻¹), primer amidler (1420-1400 cm⁻¹), karboksilik asit tuzları (1610-1560 cm⁻¹), organofosforik bileşenler (1055-915 cm⁻¹), vinil bileşenler (950-900 cm⁻¹) grupları olduğu saptanmıştır.

4.7. Scanning Electron Microscopy (SEM) Görüntüleri ve Energy Dispersive Analysis X-rays (EDAX) Analizleri

Kadmiyum, bakır ve civa biyosorpsiyonunda giderimi en fazla olan numuneler ve metal ile muamele görmemiş fungus kontrol numuneleri, taramalı elektron mikroskopunda görüntülenmiş ve EDAX analizi yapılmıştır.

Şekil 4.27' de canlı *Aspergillus* sp. 1 küfünün kontrol numunesi ile kadmiyum biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki SEM görüntüleri gösterilmektedir.

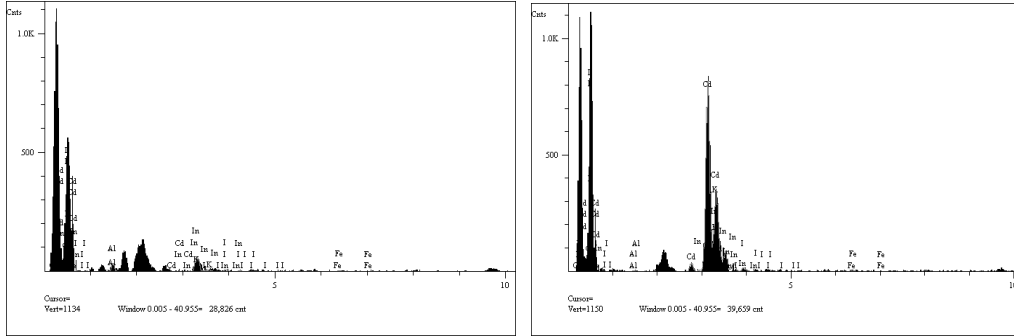


(a)

(b)

Şekil 4.27. (a) Canlı *Aspergillus* sp.1 küfünün kontrol numunesi SEM mikrografı, (b) Canlı *Aspergillus* sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu SEM mikrografı

Şekil 4.28’ de canlı *Aspergillus* sp. 1 küfünün kontrol numunesi ile kadmiyum biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX spektrumları gösterilmektedir.



(a)

(b)

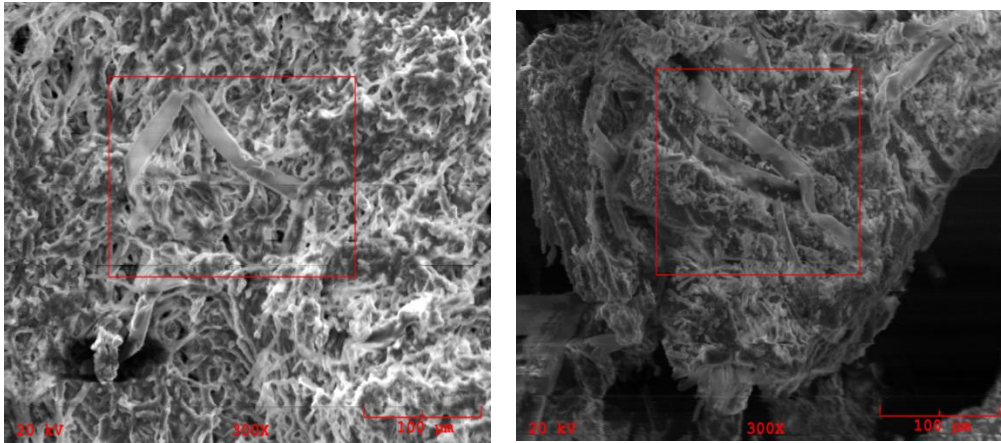
Şekil 4.28. (a) Canlı *Aspergillus* sp.1 küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Canlı *Aspergillus* sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu EDAX spektrumu

Çizelge 4.13’ te canlı *Aspergillus* sp. 1 küfünün kontrol numunesi ile kadmiyum biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX analiz sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.13. Canlı *Aspergillus* sp. 1 küfünün kontrol numunesi ile kadmiyum biyosorpsiyonu EDAX analiz sonuçları

Component	Kontrol numunesi		Biyosorpsiyon numunesi	
	Mole Conc.	Conc.	Mole Conc.	Conc.
Al	34.448	18.212	0.831	0.202
Fe	6.475	7.085	1.052	0.530
K	40.802	31.258	0.591	0.208
I	10.232	25.442	1.469	1.681
Cd	1.972	4.345	96.057	97.378
In	6.071	13.658	0.000	0.000
Total	100.000	100.000	100.000	100.000

Şekil 4.29' da ölü *Aspergillus* sp. 1 küfünün kontrol numunesi ile kadmiyum biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki SEM görüntüleri gösterilmektedir.

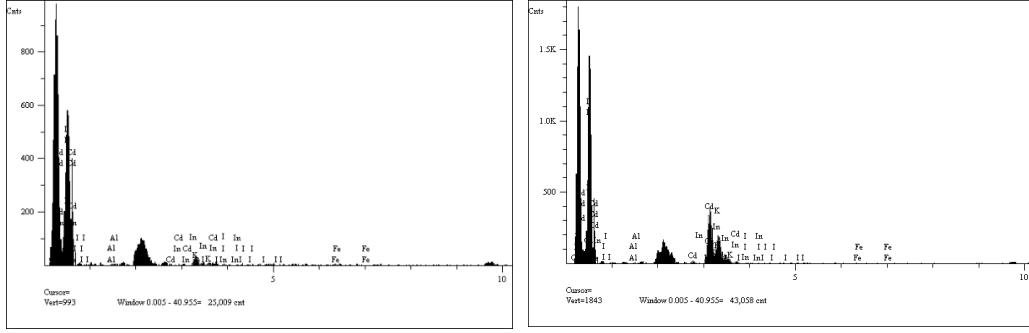


(a)

(b)

Şekil 4.29. (a) Ölü *Aspergillus* sp.1 küfünün kontrol numunesi SEM mikrografi, (b) Ölü *Aspergillus* sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu SEM mikrografi

Şekil 4.30' da ölü *Aspergillus* sp. 1 küfünün kontrol numunesi ile kadmiyum biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX spektrumları gösterilmektedir.



(a)

(b)

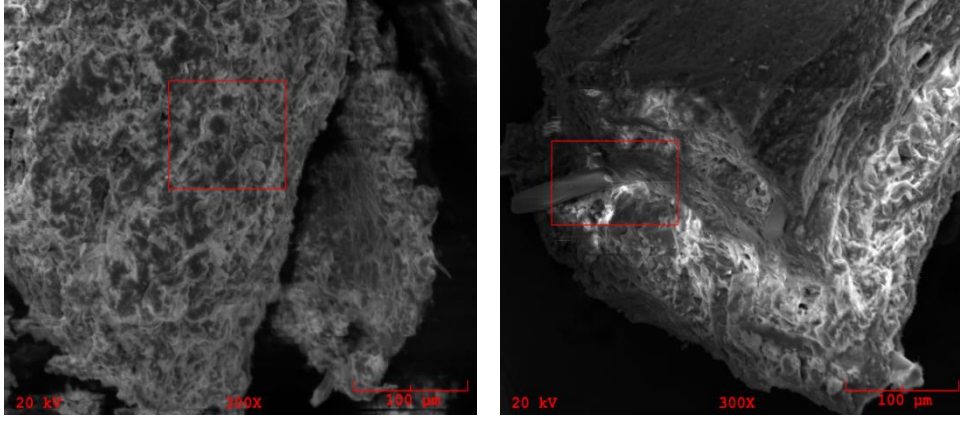
Şekil 4.30. (a) Ölü *Aspergillus* sp.1 küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Ölü *Aspergillus* sp.1 küfünün kadmiyum biyosorpsiyonu EDAX spektrumu

Çizelge 4.14' te ölü *Aspergillus* sp. 1 küfünün kontrol numunesi ile kadmiyum biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX analiz sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.14. Ölü *Aspergillus* sp. 1 küfünün kontrol numunesi ile kadmiyum biyosorpsiyonu EDAX analiz sonuçları

Component	Kontrol numunesi		Biyosorpsiyon numunesi	
	Mole Conc.	Conc.	Mole Conc.	Conc.
Al	12.876	5.609	1.659	0.422
Fe	12.576	11.339	0.909	0.479
K	46.945	29.636	6.301	2.325
I	12.203	25.004	0.723	0.866
Cd	3.564	6.469	90.408	95.908
In	11.836	21.943	0.000	0.000
Total	100.000	100.000	100.000	100.000

Şekil 4.31' de canlı *Aspergillus* sp. 2 küfünün kontrol numunesi ile bakır biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki SEM görüntüleri gösterilmektedir.

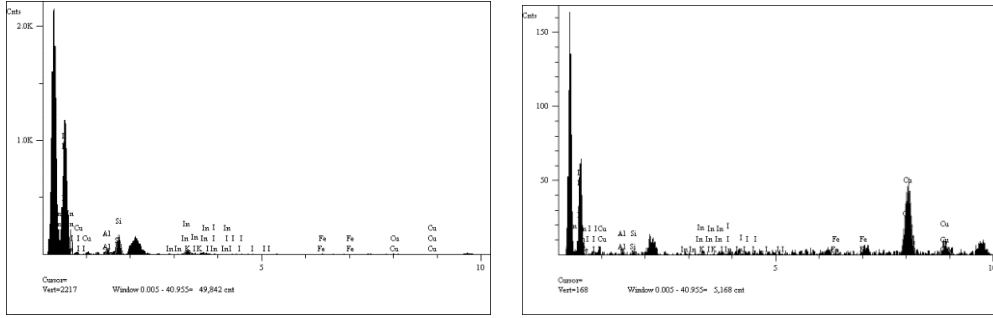


(a)

(b)

Şekil 4.31. (a) Canlı *Aspergillus* sp.2 küfünün kontrol numunesi SEM mikrografi, (b) Canlı *Aspergillus* sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu SEM mikrografi

Şekil 4.32’ de canlı *Aspergillus* sp. 2 küfünün kontrol numunesi ile bakır biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX spektrumları gösterilmektedir.



(a)

(b)

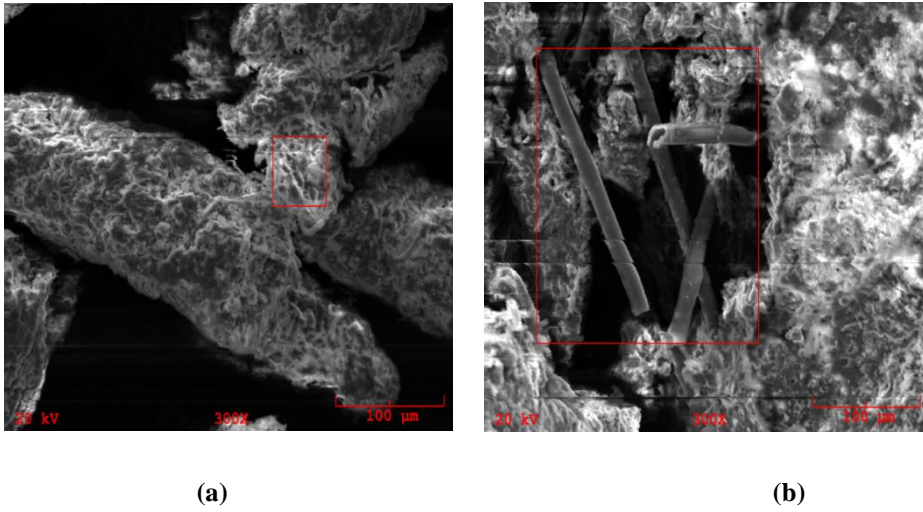
Şekil 4.32. (a) Canlı *Aspergillus* sp.2 küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Canlı *Aspergillus* sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu EDAX spektrumu

Çizelge 4.15’ te canlı *Aspergillus* sp. 2 küfünün kontrol numunesi ile bakır biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX analiz sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.15. Canlı *Aspergillus* sp. 2 küfünün kontrol numunesi ile bakır biyosorpsiyonu EDAX analiz sonuçları

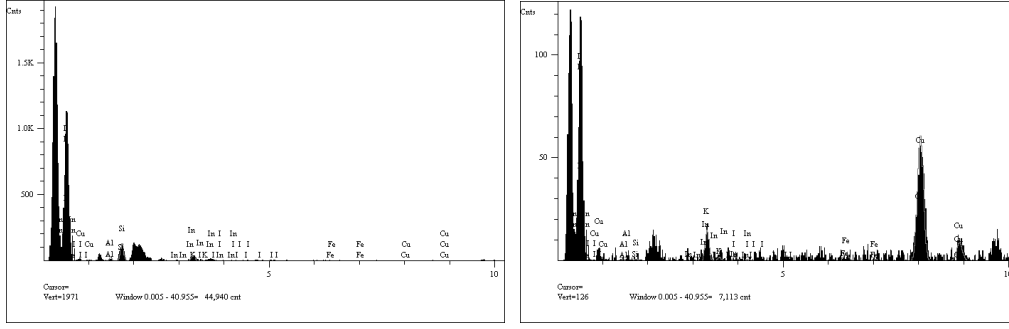
Component	Kontrol numunesi		Biyosorpsiyon numunesi	
	Mole Conc.	Conc.	Mole Conc.	Conc.
Al	17.082	12.927	5.175	2.286
Fe	2.339	3.663	1.915	1.751
K	13.035	14.295	0.980	0.627
In	2.028	6.531	0.000	0.000
I	2.566	9.132	1.751	3.638
Si	59.067	46.530	3.669	1.687
Cu	3.884	6.922	86.511	90.011
Total	100.000	100.000	100.000	100.000

Şekil 4.33' te ölü *Aspergillus* sp. 2 küfünün kontrol numunesi ile bakır biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 4.33. (a) Ölü *Aspergillus* sp.2 küfünün kontrol numunesi SEM mikrografi, (b) Ölü *Aspergillus* sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu SEM mikrografi

Şekil 4.34' te ölü *Aspergillus* sp. 2 küfünün kontrol numunesi ile bakır biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX spektrumları gösterilmektedir.



(a)

(b)

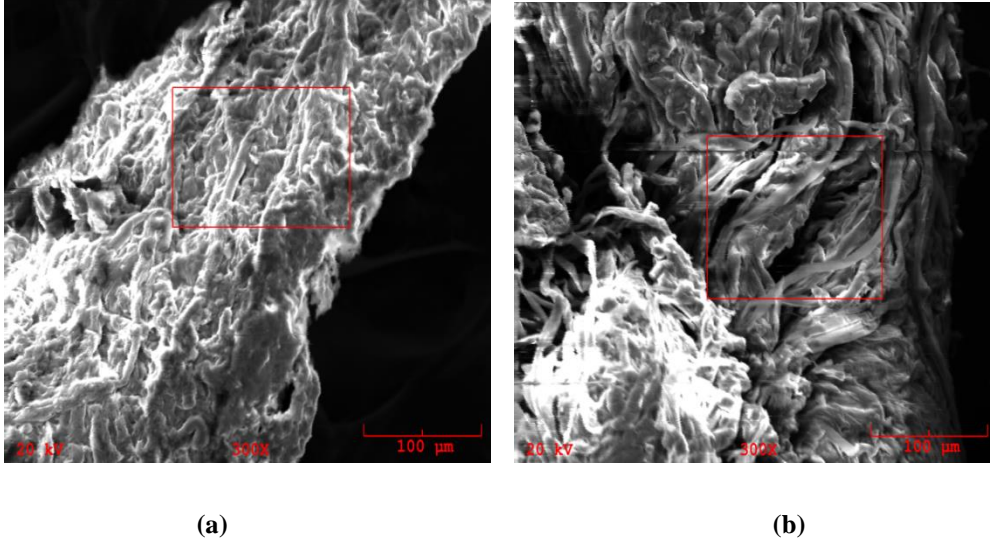
Şekil 4.34. (a) Ölü *Aspergillus* sp.2 küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Ölü *Aspergillus* sp.2 küfünün bakır biyosorpsiyonu EDAX spektrumu

Çizelge 4.16' da ölü *Aspergillus* sp. 2 küfünün kontrol numunesi ile bakır biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX analiz sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.16. Ölü *Aspergillus* sp. 2 küfünün kontrol numunesi ile bakır biyosorpsiyonu EDAX analiz sonuçları

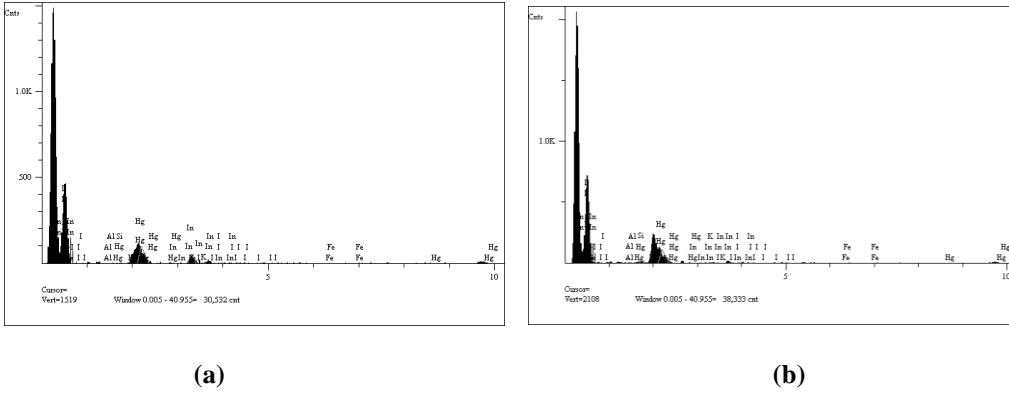
Component	Kontrol numunesi		Biyosorpsiyon numunesi	
	Mole Conc.	Conc.	Mole Conc.	Conc.
Al	10.770	7.927	0.565	0.247
Fe	2.865	4.364	2.487	2.249
K	16.674	17.784	7.759	4.911
In	2.604	8.157	0.029	0.054
I	2.842	9.840	1.512	3.106
Si	61.449	47.080	1.266	0.576
Cu	2.796	4.847	86.381	88.858
Total	100.000	100.000	100.000	100.000

Şekil 4.35' te canlı *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi ile civa biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 4.35. (a) Canlı *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi SEM mikrografı, **(b)** Canlı *Mucor* sp. küfünün civa biyosorpsiyonu SEM mikrografı

Şekil 4.36’ da canlı *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi ile civa biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX spektrumları gösterilmektedir.



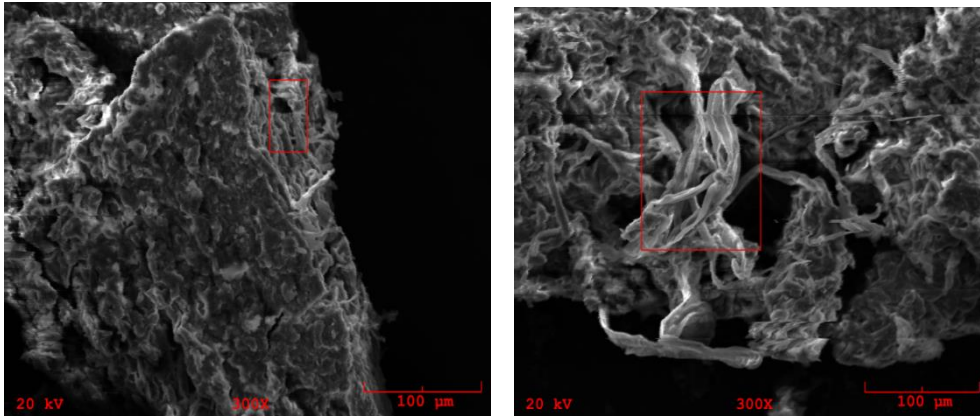
Şekil 4.36. (a) Canlı *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, **(b)** Canlı *Mucor* sp. küfünün civa biyosorpsiyonu EDAX spektrumu

Çizelge 4.17’ de canlı *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi ile civa biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX analiz sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.17. Canlı *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi ile civa biyosorpsiyonu EDAX analiz sonuçları

Component	Kontrol numunesi		Biyosorpsiyon numunesi	
	Mole Conc.	Conc.	Mole Conc.	Conc.
Al	0.705	0.244	10.509	2.936
Fe	4.519	3.236	8.596	4.970
K	59.626	29.891	7.503	3.037
In	13.705	20.177	7.177	8.532
Si	0.000	0.000	26.265	7.637
I	9.212	14.990	13.214	17.361
Hg	12.233	31.463	26.736	55.526
Total	100.000	100.000	100.000	100.000

Şekil 4.37' de ölü *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi ile civa biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki SEM görüntüleri gösterilmektedir.

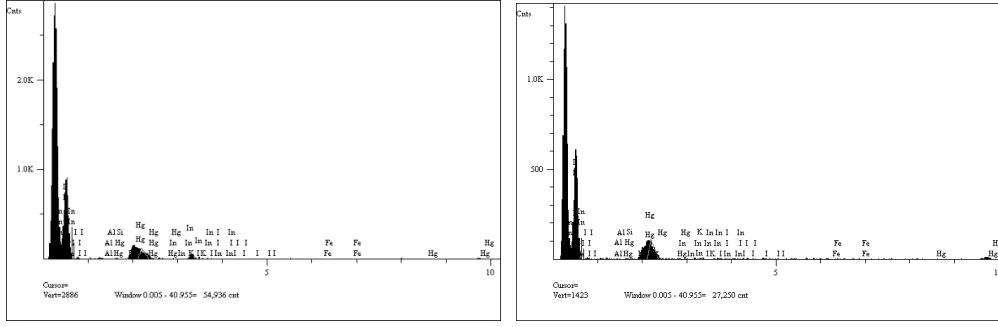


(a)

(b)

Şekil 4.37. (a) Ölü *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi SEM mikrografi, (b) Ölü *Mucor* sp. küfünün civa biyosorpsiyonu SEM mikrografi

Şekil 4.38' de ölü *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi ile civa biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX spektrumları gösterilmektedir.



(a)

(b)

Şekil 4.38. (a) Ölü *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi EDAX spektrumu, (b) Ölü *Mucor* sp. küfünün civa biyosorpsiyonu EDAX spektrumu

Çizelge 4.18’ de ölü *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi ile civa biyosorpsiyonu yapıldıktan sonraki EDAX analiz sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.18. Ölü *Mucor* sp. küfünün kontrol numunesi ile civa biyosorpsiyonu EDAX analiz sonuçları

Component	Kontrol numunesi		Biyosorpsiyon numunesi	
	Mole Conc.	Conc.	Mole Conc.	Conc.
Al	1.363	0.576	9.549	2.288
Fe	7.474	6.535	6.816	3.380
K	73.749	45.147	19.374	6.727
In	0.000	0.000	4.104	4.185
Si	0.000	0.000	6.434	1.605
I	6.025	11.970	21.224	23.920
Hg	11.390	35.773	32.499	57.895
Total	100.000	100.000	100.000	100.000

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. Tartışma

Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta ve bu endüstrilerde oluşan atıksular genellikle birden fazla çeşit ağır metal iyonu içermektedir. Ağır metal ile kirlenen atıksular biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri düşük, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için oldukça zehirli etkileri olan sulardır. Bu tür kirleticileri içeren atıksuların, su standartlarına göre kontrolünün yapılması ve bu iyonların atıksudaki miktarlarının istenen seviyelere düşürülmesi gerekmektedir.

Su ve atıksulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler; metal gideriminin tam olmaması, yüksek miktarda enerji-madde ihtiyacı, oluşan toksik çamur veya diğer yan atıkların uzaklaştırılmasının gerekliliği ve zorluğu gibi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar özellikle düşük metal konsantrasyonlarında daha belirgindir. Çeşitli mikroorganizmaların metal iyonlarını biriktirmesi ve bu iyonların gideriminde kullanılmaları son yılların ilgi odaklarından biri olmuştur. Ağır metal gideriminde biyokütle kullanılması; kolay elde edilebilir ve çoğaltılabilir olması, aktif bağlama bölgelerinin genişliği, şekillerinin küçük ve değişmez olması gibi avantajlara sahiptir.

Bu tez kapsamında, seramik endüstrisi atık çamurundan izole edilen fungusların, çeşitli ağır metallere karşı toleransları incelenmiş, biyosorpsiyon ile bu ağır metallerin giderilmesine çalışılmıştır. Biyosorpsiyon sonuçlarına göre izotermi çizilmiş ve deneysel verilere en uygun olan izoterm türleri saptanmıştır. FT-IR analizleri yapılarak, ağır metallerin fungus hücre yüzeyinde hangi bölgelerde tutulduğu belirlenmiştir. Yüksek derecede biyosorpsiyon yapan funguslar SEM de görüntülenerek EDAX analizleri yapılmıştır.

Seramik endüstrisi atık çamurundan izole edilen mikroorganizmalar yardımı ile ağır metal biyosorpsiyonu konusunda çalışmaya rastlanmadığından, bu çalışmada seramik atık çamuru kullanılmıştır. Ayrıca atık seramik çamurunun içeriği incelendiğinde, Çizelge 4.1.' de görüldüğü üzere, birçok ağır metalin

bulunduğu ve izole edilen mikroorganizmaların ağır metallere doğal olarak dirençli olacağı görülmektedir. Kurutulmuş seramik çamurundan küf izolasyonunun yanı sıra bakteri izolasyonu da yapılmıştır. Ancak çok sayıda fungus elde edildiğinden ve büyük miktarlarda biyokütle gerekeceğinden, çoğaltılmasının daha kolay olduğu düşünülerek küflerle çalışılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.1.' de görülebileceği üzere ICP-OES analizinde seramik çamurunda yüksek miktarda demir (54464 mg/kg), baryum (806 mg/kg), fosfor (190,36 mg/kg), bor (40,25 mg/kg) elementlerinin bulunduğu belirlenmiştir. Seramik çamuru analizinde demir konsantrasyonu çok yüksek olduğundan ve araştırma yapılırken de yüksek konsantrasyon ile çalışmayı gerektireceği nedeniyle, biyosorpsiyon deneylerinde demir metali ile çalışılması tercih edilmemiştir. Ayrıca literatür araştırmasında (Joel ve Ujile 2013; Anbalagan ve ark. 2005) demirin fiziksel adsorpsiyonunun biyosorpsiyondan daha kolay ve maliyetsiz olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.1.' e göre, seramik atık çamurunda yüksek konsantrasyonda bor, fosfor, baryum elementlerinin bulunduğu belirlenmiştir. Literatürde bu metaller ile yapılan biyosorpsiyon çalışmasına rastlanmamıştır. Karşılaştırma yapılamayacağından bu metallerle çalışılmamasına karar verilmiştir. Biyosorpsiyon çalışmalarının bor, baryum ve fosfor elementleri ile devam ettirilmesi mümkündür ve tavsiye edilmektedir.

Tez kapsamında yapılan FT-IR analizi ile ağır metal iyonlarının fungusun hücre yüzeyinde hangi bağlanma bölgelerinde tutulduğu belirlenmiştir. Shukla ve Vankar (2014) *Trichoderma* türleri ile gerçekleştirdikleri çalışmada Cr (VI) metalinin hücre yüzeyinde genellikle karboksil ve amin gruplarına bağlandığını belirlemişlerdir.

Çalışmamızda gerçekleştirilen FT-IR analizi ile canlı ve ölü funguslarda aynı metali bağlama bölgelerinin farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. SEM görüntülemesi ile fungus hücre yüzeyinin morfolojisinin, metal biyosorpsiyonundan sonra nasıl değiştiğinin gösterilmesi amaçlanmıştır (Bisnoi ve ark., 2012). EDAX analizi ise biyosorpsiyondan önce ve sonra fungusların yapısında bulunan ağır metal miktarlarını belirlemek ve aradaki farkı gözlemek için yapılmıştır (Benaissa ve Elouchdi, 2011). Çinko metali için

deneysel olarak elde edilen MİK değerleri, literatürden Viraraghavan ve Yan (2003), Fan ve ark. (2008), Anahid ve ark. (2011), Damodaran ve ark. (2013) ile karşılaştırılmış, yeterince yüksek MİK elde edilmediğinden bu metalle çalışılmamasına karar verilmiştir. Kurşun için deneysel olarak elde edilen MİK değerleri, literatürden Viraraghavan ve Yan (2003), Fan ve ark. (2008), Javanbakht ve ark. (2011), Cao ve ark. (2011), Damodaran ve ark. (2013) ile karşılaştırılmış, yeterince yüksek MİK elde edilmediğinden bu metal ile biyosorpsiyon çalışması yapılmamasına karar verilmiştir.

Krom ağır metali için deneysel olarak elde edilen MİK değerleri, literatürden Guha ve ark. (2005), Aksu ve Balibek (2007), Preetha ve Viruthagiri (2007), Basha ve ark. (2009), Amrane ve ark. (2011), Malik ve Mishra (2012) ile karşılaştırılmış ve biyosorpsiyon uygulamaları için *Aspergillus* sp.2 küfü ile 10 mM konsantrasyonda çalışılmasına karar verilmiştir. Canlı küf ile yapılan çalışmada sadece 168. saatte % 7,8 civarında krom giderimi görülmüştür. Ölü küf ile yapılan çalışmada ise sadece 24. saatte %4 giderim olmuştur. Krom başlangıç konsantrasyonunun oldukça yüksek alınmasının (10 mM), biyosorpsiyonun bu kadar az olmasına neden olduğu düşünülebilir. Giderim az olduğundan elde edilen deneysel verilerle biyosorpsiyon izotermi çizilememiştir.

Molibden için deneysel olarak elde edilen MİK değerleri, literatürden Amiri ve ark. (2011)' nin çalışması ile karşılaştırılmış ve biyosorpsiyon uygulamaları için *Penicillium* sp.2 küfü ile 5 mM konsantrasyonda çalışılmasına karar verilmiştir. Canlı küf ile yapılan çalışmada ilk saatte % 15; ölü küf ile yapılan çalışmada ise yine ilk saatte %2 giderim gözlenmiştir. Maksimum giderim düşük olduğundan, molibden için biyosorpsiyon izotermi çizilememiştir.

Arsenik metali için deneysel olarak elde edilen MİK değerleri, literatürden Vala (2010), Chakrabarty ve ark. (2011), Bai ve ark. (2011) ile karşılaştırılmış ve biyosorpsiyon uygulamaları için *Penicillium* sp.2 küfü ile 10 mM konsantrasyonda çalışılmasına karar verilmiştir. Canlı küf ile yapılan çalışmada maksimum giderim (%12) 2. saatte gözlemlenmiştir. Ölü küf ile yapılan çalışmada ise %8 civarındaki maksimum giderim ilk olarak 2. saatte gözlemlenmiştir. Biyosorpsiyon az olduğundan elde edilen deneysel veriler, izoterm çizmeye uygun değildir.

FT-IR analizinde; hücre yüzeyinde nikelin tutulduğu bölgelerin, canlı fungus ile yapılan biyosorpsiyonda alkil aril eterler ($1285-1240\text{ cm}^{-1}$), primer amidler ($1420-1400\text{ cm}^{-1}$) ve vinil bileşenler ($950-900\text{ cm}^{-1}$); ölü fungus ile yapılan biyosorpsiyonda ise alkil aril eterler ($1285-1240\text{ cm}^{-1}$), primer amidler ($1420-1400\text{ cm}^{-1}$), organofosforik bileşenler ($1055-915\text{ cm}^{-1}$) ve vinil bileşenler ($950-900\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu saptanmıştır.

Nikel metali için deneysel olarak elde edilen MİK değerleri, literatürden Viraraghavan ve Yan (2003), Anahid ve ark. (2011), Shroff ve Vaidya (2011), Bajwa ve ark. (2012) ile karşılaştırılmış ve biyosorpsiyon uygulamaları için *Aspergillus* sp.1 küfü ile 1 mM konsantrasyonda çalışılmasına karar verilmiştir. Canlı küf ile yapılan çalışmada %35,5 civarındaki maksimum giderim ilk olarak 72. saatte gözlenmiştir. Ölü küf ile yapılan çalışmada ise maksimum giderim (%17,5) 48. Saatte gözlenmiştir. Biyosorpsiyon az olduğundan elde edilen deneysel verilerle biyosorpsiyon izotermi çizilememiştir. FT-IR analizinde; hücre yüzeyinde nikelin tutulduğu bölgelerin, canlı fungus ile yapılan biyosorpsiyonda alifatik nitro bileşenler ($1575-1545\text{ cm}^{-1}$) ve 1,3,5-trisubst benzen ($890-805\text{ cm}^{-1}$) grupları; ölü fungus ile yapılan biyosorpsiyonda ise primer amidler ($1420-1400\text{ cm}^{-1}$) ile sülfonik asitler ($1080-1040\text{ cm}^{-1}$) grupları olduğu belirlenmiştir.

Gümüş metali için deneysel olarak elde edilen MİK değerleri literatürden Das (2010), Das ve ark. (2010), Gao ve ark. (2011) ile karşılaştırılmış ve biyosorpsiyon uygulamaları için *Aspergillus* sp.2 küfü ile 5 mM konsantrasyonda çalışılmasına karar verilmiştir. Maksimum giderim canlı küf ile yapılan çalışmada %47,7; ölü küf ile yapılan çalışmada ise %83,5 olarak deneylerin 168. saatlerinde gözlemlenmiştir.

Hem canlı hem de ölü fungus için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilebilmiştir. Langmuir izotermi ile elde edilen maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri canlı fungus için 1,30 mg/g, ölü için 1,70 mg/g' dir. Her iki izoterm türü için korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, hem canlı hem ölü fungus için Langmuir izotermi korelasyon katsayıları (sırasıyla 0,9981 ve 0,9952), Freundlich korelasyon katsayılarından (0,9924 ve 0,9908) daha yüksek ve 1' e daha yakındır.

Gümüş biyosorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler için Langmuir izoterminin daha uygun olduğu belirlenmiştir. FT-IR analizinde; hücre yüzeyindeki gümüş tutma bölgelerinin, canlı fungus ile yapılan biyosorpsiyonda N-H primer amid (1650-1510 cm^{-1}), triazin bileşikleri (1560-1510 cm^{-1}), karboksilik asit (1440-1400 cm^{-1}), sülfonamid (1170-1145 cm^{-1}) ve vinil bileşenler (950-900 cm^{-1}); ölü fungus ile yapılan biyosorpsiyonda ise karboksilik asit (1440-1400 cm^{-1}), vinil bileşenler (950-900 cm^{-1}) ve vinilidenler (900-865 cm^{-1}) grupları olduğu belirlenmiştir.

Bakır metali için deneysel olarak elde edilen MİK değerleri; Aksu ve ark. (2003), Iskandar ve ark. (2011), Malik ve Mishra (2012), Cerino-Cordova ve ark. (2012), Fu ve ark. (2012), Damodaran ve ark. (2013) ile karşılaştırılmıştır. Biyosorpsiyon çalışması için en yüksek MİK değerinin elde edildiği *Aspergillus* sp.2 küfü seçilerek, bakır başlangıç konsantrasyonunun 5 mM olmasına karar verilmiştir. Maksimum bakır giderim miktarlarının; canlı küf için 72. saatte %89 , ölü küf için 168. saatte %86,8 olduğu görülmüştür. Her iki biyosorbent türü için de oldukça yüksek bakır giderimi elde edildiğinden Langmuir ve Freundlich izotermi çizilebilmiştir. Langmuir izotermi ile elde edilen maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri canlı fungus için 5,367 mg/g, ölü için 18,66 mg/g' dır. Her iki izoterm türü için korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, bakır biyosorpsiyonu deneysel verileri için Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

FT-IR analizinde; hücre yüzeyindeki bakır tutma bölgelerinin, canlı fungus ile yapılan biyosorpsiyonda izopropil grup (1380-1360 cm^{-1}), sülfonlar (1335-1295 cm^{-1}) ve vinil bileşenler (950-900 cm^{-1}); ölü fungus ile yapılan biyosorpsiyonda ise primer amidler (1420-1400 cm^{-1}), pridin N-oksitler (1300-1200 cm^{-1}), eterler (1240-1070 cm^{-1}), vinil bileşenler (950-900 cm^{-1}), vinilidenler (900-865 cm^{-1}), triazin (820-800 cm^{-1}) grupları olduğu saptanmıştır.

Maksimum biyosorpsiyonun görüldüğü saatlere ait numunelerin SEM görüntülemesi yapılmış ve EDAX analizleri gerçekleştirilmiştir. Kontrol numuneleri (canlı: 3,88; ölü: 2,79) ile karşılaştırılarn biyosorpsiyon sonrası bakır konsantrasyonu değerleri (canlı: 86,5; ölü: 86,3);

Aspergillus sp.2 fungusu kullanılarak yüksek oranda bakır biyosorpsiyonunun gerçekleştirildiğini EDAX analizi ile doğrulamaktadır.

Kadmiyum metali için deneysel olarak elde edilen MİK değerleri, literatürden Viraraghavan ve yan (2003), Cycon ve ark. (2005), Guibal ve ark. (2006), Fan ve ark. (2008), Cao ve ark. (2011), Krishnaiah ve ark. (2011), Damodaran ve ark. (2013), Huang ve Liu (2013) ile karşılaştırılmıştır. Biyosorpsiyon çalışması için en yüksek MİK değerinin elde edildiği *Aspergillus* sp.1 küfü seçilerek, kadmiyum başlangıç konsantrasyonunun 1 mM olmasına karar verilmiştir. Maksimum kadmiyum gideriminin; canlı küf ile yapılan çalışmada 96. saatte %95,3; ölü küf ile yapılan çalışmada ise 8. saatte %94,5 olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Her iki biyosorbent türü için de oldukça yüksek biyosorpsiyon değerleri elde edildiğinden Langmuir ve Freundlich izotermi çizilebilmiştir. Langmuir izotermi ile elde edilen maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri canlı fungus için 0,197 mg/g, ölü fungus için 0,177 mg/g' dır. Kadmiyum metali için çizilen izotermi karşılaştırıldığında, her iki izotermin de korelasyon katsayıları 1' e yakın ve idealdir. Ancak Langmuir izotermi korelasyon katsayıları (sırasıyla 0,994 ve 0,995), Freundlich korelasyon katsayılarından (0,9955 ve 0,9939) daha yüksek olduğundan, kadmiyum biyosorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler için Langmuir izoterminin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

FT-IR analizinde; hücre yüzeyindeki kadmiyum tutma bölgelerinin, canlı fungus ile yapılan biyosorpsiyonda esterler (1750-1740 cm^{-1}), primer amidler (1420-1400 cm^{-1}) ve alkil aril esterler (1285-1240 cm^{-1}); ölü fungus ile yapılan biyosorpsiyonda ise karbonil bileşenler (1870-1650 cm^{-1}), alifatik nitro bileşenler (1575-1545 cm^{-1}), primer amidler (1420-1400 cm^{-1}) ve 1,2,4-trisubst benzenler (890-805 cm^{-1}) grupları olduğu belirlenmiştir.

Maksimum biyosorpsiyonun görüldüğü saatlere ait numunelerin SEM görüntülemesi yapılmış ve EDAX analizleri gerçekleştirilmiştir. Kontrol numuneleri (canlı: 1,97; ölü: 3,56) ile karşılaştırılarn biyosorpsiyon sonrası kadmiyum konsantrasyonu değerleri (canlı: 96,05; ölü: 90,4); *Aspergillus* sp.1 fungusu kullanılarak yüksek oranda kadmiyum biyosorpsiyonunun gerçekleştirildiğini EDAX analizi ile doğrulamaktadır.

Civa metali için deneysel olarak elde edilen MİK değerleri; Guibal ve ark. (2006), Özsoy (2010) ile karşılaştırılmış ve biyosorpsiyon uygulamaları için *Mucor* sp. küfü ile 0,3 mM konsantrasyonda çalışılmasına karar verilmiştir. Maksimum civa gideriminin; canlı küf ile yapılan çalışmada 48. saatte %81; ölü küf ile yapılan çalışmada ise 32. saatte %84,5 olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Hem canlı hem ölü fungus biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi çizilmiş, Freundlich izotermi çizilememiştir. Langmuir izotermi ile elde edilen maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri canlı fungus için 0,59 mg/g, ölü fungus için 0,72 mg/g' dir. Korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, ölü fungusun ($R^2=0,9994$) biyosorpsiyonunun, canlı fungusunkinden ($R^2=0,9928$) daha iyi olduğu görülmektedir.

FT-IR analizinde; hücre yüzeyindeki civa tutma bölgelerinin, canlı fungus ile yapılan biyosorpsiyonda alifatik bileşenler (2990-2850 cm^{-1}) (1475-1450 cm^{-1}), karboksilik asitler (3100-2400 cm^{-1}), primer amidler (1420-1400 cm^{-1}), organofosforik bileşenler (1055-915 cm^{-1}) ve vinil bileşenler (950-900 cm^{-1}); ölü fungus ile yapılan biyosorpsiyonda ise alifatik bileşenler (2990-2850 cm^{-1}) (1475-1450 cm^{-1}), esterler (1750-1740 cm^{-1}), primer amidler (1420-1400 cm^{-1}), karboksilik asit tuzları (1610-1560 cm^{-1}), organofosforik bileşenler (1055-915 cm^{-1}) ve vinil bileşenler (950-900 cm^{-1}) grupları olduğu saptanmıştır.

Maksimum civa biyosorpsiyonunun görüldüğü saatlere ait numunelerin SEM görüntülemesi yapılmış ve EDAX analizleri gerçekleştirilmiştir. Kontrol numuneleri (canlı: 12,2; ölü: 11,4) ile karşılaştırılan biyosorpsiyon sonrası civa konsantrasyonu değerleri (canlı: 26,7; ölü: 32,5); *Mucor* sp. fungusu kullanılarak yapılan civa biyosorpsiyonunun beklenenden az olduğunu göstermektedir. EDAX analizi ile elde edilen sonuçlar ICP-OES analizinden elde edilen sonuçlarla örtüşmemektedir. Ayrıca kontrol numunelerinde oldukça yüksek miktarda civa bulunduğu tespit edilmiştir. Civa yüksek buhar basıncı nedeni ile oda sıcaklığında bile kısmen buharlaşabilen bir metaldir. Havaya karışan metalik civa mikroorganizmalar tarafından metil civaya çevrilebilmektedir (Güven vd., 2004-b). EDAX analizinde kontrol numunelerindeki civa miktarının yüksek bulunması, fungusun havada bulunan civa buharını metil civaya dönüştürerek adsorbe etmiş olabileceğini düşündürmektedir.

5.2. Sonuç ve Öneriler

1. Çizelge 4.1.'de gösterildiği üzere, seramik atık çamurunda düşük veya yüksek konsantrasyonlarda, çok sayıda ağır metal bulunduğu ICP-OES analizi ile belirlenmiştir.
2. Seramik atık çamurundan, *Aspergillus* sp. (2 strain), *Mucor* sp., *Penicillium* sp. (5 strain), *Rhizopus* sp. ve *Trichoderma* sp. türlerinde 10 adet küf izole edilmiştir.
3. Bu çalışma sonucunda, *Aspergillus* sp.1 ve *Aspergillus* sp.2 türleri ile yapılan kadmiyum ve bakır biyosorpsiyonunda oldukça yüksek (kadmiyum için %90-95, bakır için %85-90 giderim) değerler sağlanması, bu metallerin geri kazanımı için yapılabilecek yeni çalışmaların da önünü açmaktadır.
4. Çalışılan bütün metaller için elde edilen deneysel verilerin tanımlanması için Langmuir izoterminin uygun olduğu görülmüştür.
5. FT-IR analizi ile herhangi bir fungusun canlı ve ölü numunelerinin aynı metali bağlama bölgelerinin farklı olduğu belirlenmiştir. FT-IR analizi sonuçlarına göre, *Aspergillus* sp. strain 1 küfünün hücre yüzeyinde metal bağlama bölgeleri genellikle alifatik nitro bileşenler ve primer amidlerdir. *Aspergillus* sp. strain 2 küfünün metal bağlama bölgeleri ise vinil bileşenler, vinilidenler ve triazin bileşikleridir.
6. Bakır ve kadmiyum biyosorpsiyonunun EDAX analizleri, yüksek oranda biyosorpsiyonun gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır. Civa biyosorpsiyonunun EDAX analizi ise deneysel verilerden hesaplanan % biyosorpsiyon oranını doğrulamamıştır. Metal ile işlem görmemiş fungus numunelerinde yüksek oranda civa olduğu saptanmıştır.
7. Arsenik metalinin, *Penicillium* sp. strain 2 küfünün hücre yüzeyine bağlanma bölgeleri vinil bileşenler ve alkil aril eterlerdir.
8. *Mucor* sp. fungusunun hücre yüzeyindeki alifatik bileşenler, primer amidler, karboksilik asitler ve organofosforik bileşenler bölgeleri civa iyonlarının bağlandığı yerlerdir.

9. Krom ve molibden metallerinin başlangıç konsantrasyonları oldukça yüksek olduğundan % biyosorpsiyon miktarları çok düşüktür. Elde edilen veriler izoterm çizebilmek için uygun değildir. Bu iki metal ile daha düşük konsantrasyonlarda biyosorpsiyon çalışması yapılırsa iyi verim alınabileceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak ağır metallerin fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon yöntemleri haricinde, biyosorpsiyon yöntemi ile gideriminde de yüksek derecede verim elde etmek mümkündür. Deneysel çalışmalarda başlangıç konsantrasyonunun ve fungus türünün biyosorpsiyon veriminde etkili olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışma devam ettirilmek istenirse; farklı ağır metallerle veya aynı metallerin farklı konsantrasyonları ile biyosorpsiyon deneyleri yapılabilir. Ayrıca pH, sıcaklık, çalkalama hızı, temas süresi gibi parametreler değiştirilerek yapılabilecek çalışmalar ile biyosorpsiyon için optimum şartların belirlenmesi mümkün olabilir. Metale dirençli bakteriler ile biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abdi, N., Lounici, H., Mameri, N., Tassist, A. (2010), *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (Streptomyces rimosus)*, Journal of Hazardous Materials, Cezayir, No: 183, 35-43.
- Ajayi, I.A., Lawal, O.S., Rabi, O.O., Sanni, A.R. (2010), *Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II) ions onto the seed husk of Calophyllum inophyllum*, Journal of Hazardous Materials, Nijerya, No:177, 829-835.
- Ahluwalia, S.S., Goyal, D. (2007), *Microbial and Plant Derived Biomass for Removal of Heavy Metals From Wastewater*, Bioresource Technology, No: 98, 2243-2257.
- Aksu, Z., Cuci, Y., Dursun, A.Y., Uslu, G. (2003), *Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing Aspergillus niger*, Process Biochemistry, No: 38, 1647-1651.
- Aksu, Z., Balibek, E. (2007), *Chromium(VI) biosorption by dried Rhizopus arrhizus: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters*, Journal of Hazardous Materials, Ankara, No: 145, 210-220.
- Amund, O.O., Ilori, M.O., Obayori, O.S., Oyetibo, G.O. (2014), *Equilibrium studies of cadmium biosorption by presumed non-viable bacterial strains isolated from polluted sites*, International Biodeterioration & Biodegradation, Nijerya, No:91, 37-44.
- Amiri, F., Mousavi, S.M., Yaghmaei, S. (2011), *Enhancement of bioleaching of a spent Ni/Mo hydroprocessing catalyst by Penicillium simplicissimum*, Separation and Purification Technology, İran, No:80, 566-576.
- Amrane, A., Sepehr, M.N., Zarrabi, M. (2011), *Removal of CR (III) from model solutions by isolated Aspergillus niger and Aspergillus oryzae living microorganisms: Equilibrium and kinetic studies*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, İran.
- Anahid, S., Ghobadinejad, Z., Yaghmaei, S. (2011), *Heavy metal tolerance of fungi*, Scientia Iranica, İran, No:18, 502-508.

- Anbalagan, K., Karthikeyan, G., Muthulakshmi Andal, N. (2005), *Adsorption studies of iron(III) on chitin*, Indian Academy of Sciences, Hindistan, Vol. 117, No. 6, 663-672.
- Aslan, R., DüNDAR, Y. (2005), *Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri*, Kocatepe Tıp Dergisi, Afyonkarahisar, No:6, 1-5.
- Aydın, M. (2009), *Tuzcul Ortamlardan İzole Edilen Funguslar Üzerinde Araştırmalar*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baba, A., Bakar, C. (2009), *Metaller ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu*, 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, Nevşehir.
- Bai, L., Duan, R., Li, L., Su, S., Zeng, X. (2011), *Arsenic biotransformation by arsenic-resistant fungi Trichoderma asperellum SM-12F1, Penicillium janthinellum SM-12F4, and Fusarium oxysporum CZ-8F1*, Science of the Total Environment, Çin, No: 409, 5057-5062.
- Bajwa, R., Manzoor, M.T., Shoaib, A. (2012), *Mycoremediation of Cu(II) and Ni(II)*, African Journal of Microbiology, Pakistan, 6(2), 236-244.
- Basha, S., Jha, B., Khambhaty, Y., Mody, K. (2009), *Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine Aspergillus niger*, Chemical Engineering Journal, Hindistan, No: 145, 489-495.
- Benaissa, H., Elouchdi, M.A. (2011), *Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge*, Journal of Hazardous Materials, Cezayir, No:194, 69-78.
- Cao, L., Deng, Z., Huang, H., Jiang, X., Shi, Y., Wang, W., Zhang, R. (2011), *Characterization of Cd- and Pb-resistant fungal endophyte Mucor sp. CBRF59 isolated from rapes (Brassica chinensis) in a metal-contaminated soil*, Journal of Hazardous Materials, Çin, No: 185, 717-724.
- Castro, E., Espinola, F., Ezzohuri, L., Lairini, K., Moya, M. (2009), *Heavy metal tolerance of filamentous fungi isolated from polluted sites in Tangier, Morocco*, African Journal of Microbiology Research, İspanya, No:3, 35-48.

- Cerino-Cordova, F.J., Garcia-Avalos, B.C., Garcia-Leon, A.M., Loredano-Medrano, J.A., Lozano-Ramirez, T., Sanchez-Gonzalez, M.N, Soto-Regalado, E. (2012), *Experimental design for the optimization of copper biosorption from aqueous solution by Aspergillus terreus*, Journal of Environmental Management, Meksika, No:95, 77-82.
- Chakrabarty, D., Dwivedi, S., Srivastava, P.K., Singh, N., Tripathi, R.D., Vaish, A. (2011), *Biological removal of arsenic pollution by soil fungi*, Science of the Total Environment, Hindistan, No: 409, 2430-2442.
- Chen, J.P., He, J. (2014), *A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools*, Bioresource Technology, Singapur.
- Chojnacka, K. (2010), *Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications*, Environment International, Polonya, No: 36, 299-307.
- Cycon, M., Kozdroj, J., Piotrowska-Seget, Z. (2005), *Metal-tolerant bacteria occurring in heavily polluted soil and mine spoil*, Applied Soil Ecology, Polonya, No:28, 237-246.
- Çağlarırnak, N., Hepçimen, A.Z. (2010), *Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve İnsan Sağlığına Etkisi*, Akademik Gıda, Manisa, No:8 (2), 31-35.
- Çıtak, S., Öktüren Asri, F., Sönmez, S. (2007), *Kadmiyumun Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.*, Derim, Antalya, 24 (1), 32-39.
- Damodaran, D., Mohan, B.R., Shetty, K.V. (2013), *Uptake of certain heavy metals from contaminated soil by mushroom Galerina vittiformis*, Ecotoxicology and Environmental Safety, Hindistan.
- Damodaran, D., Mohan, B.R., Shetty, K.V. (2013), *Effect of chelators on bioaccumulation of Cd (II), Cu (II), Cr (VI), Pb (II) and Zn (II) in Galerina vittiformis from soil*, International Biodeterioration & Biodegradation, Hindistan, No:85, 182-188.
- Das, N. (2010), *Recovery of precious metals through biosorption — A review*, Hydrometallurgy, Hindistan, No: 103, 180-189.

- Das, D., Das, N., Mathew, L. (2010), *Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Ag(I) from aqueous solution by macrofungus Pleurotus platypus*, Journal of Hazardous Materials, Hindistan, No: 184, 765-774.
- Dinçer, A.R. ve Kargı, F. (2000), *Seramik endüstrisi atıksularının özellikleri ve biyolojik arıtılabilirliği*, Çevre Bilim&Teknoloji, İzmir, Cilt:1 Sayı:1, 24-28.
- Dougan, F. M. (2006), *The identification of fungi:an illustrated introduction with keys, glossary and guide to literature*, American Phytopathological Society, St.Paul, Minnesota.
- Elmacı, A., Yonar, T., Özengin, N., Türkoğlu, H. (2005), *Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinde Kurutulmuş Chara sp., Cladophora sp. ve Chlorella sp. Türleri ile Biyosorpsiyonun Araştırılması*, Ekoloji Dergisi, No: 14 (55), 24-31.
- Fan, T., Feng, B., Liu, Y., Tan, Z., Wang, X., Zeng, G., Zhou, H., Zhou, M. (2008), *Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by Penicillium simplicissimum: Isotherms, kinetics and thermodynamics*, Journal of Hazardous Materials, Çin, No: 160, 655-661.
- Flannigan, B., Samson, R. A., Miller, J. D. (2011), *Microorganisms in home and indoor work environments: diversity, health impacts, investigation and control*, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Fu, Y.Q., Jiang, R., Li, S., Yin, L.F., Zhu, H.Y. (2012), *Biosorption of copper (II) from aqueous solution by mycelial pellets of Rhizopus oryzae*, African Journal of Biotechnology, Çin, 11(6), 1403-1411.
- Gao, H., Gong, C., Ji, Y., Li, J., Su, Y., Sun, J., Wang, Y. (2011), *Selective reinforced competitive biosorption of Ag (I) and Cu (II) on Magnetospirillum gryphiswaldense*, Desalination, Çin, No: 270, 258-263.
- Gohari, M., Hosseini, S.N., Khatami, M., Sharifnia, S. (2013), *Enhancement of metal ion adsorption capacity of Saccharomyces cerevisiae's cells by using disruption method*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, İran, No: 44, 637-645.

- Griswold, W., Martin, S. (2009), *Human Health Effects of Heavy Metals*, Environmental Science and Technology Briefs for Citizens, Kansas, Issue 15.
- Guha, B.K., Tewari, N., Vasudevan, P. (2005), *Study on biosorption of Cr(VI) by Mucor hiemalis*, Biochemical Engineering Journal, Hindistan, No:23, 185-192.
- Guibal, E., Kubal, M., Spanelova, M., Svecova, L. (2006), *Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies*, Separation and Purification Technology, Fransa, Çek Cumhuriyeti, No: 52, 142–153.
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Timur, S. (2003), *Metallerin Çevresel Etkileri-I*, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, No: 136, 47-53.
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Timur, S. (2004-a), *Metallerin Çevresel Etkileri-II*, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, No: 137, 46-51.
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Timur, S. (2004-b), *Metallerin Çevresel Etkileri-III*, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, No: 138, 64-71.
- Huang, W., Liu, Z. (2013), *Biosorption of Cd(II)/Pb(II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: Isotherm kinetic characteristic and mechanism studies*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Çin, No: 105, 113-119.
- Iskandar, N.L., Tan, S.G., Zainudin, N.A.I.M. (2011), *Tolerance and biosorption of copper (Cu) and lead (Pb) by filamentous fungi isolated from a freshwater ecosystem*, Journal of Environmental Sciences, Malezya, No:23, 824-830.
- Javanbakht, V., Karimi, K., Zilouei, H. (2011), *Lead biosorption by different morphologies of fungus Mucor indicus*, International Biodeterioration & Biodegradation, İran, No: 65, 294-300.

- Joel, O.F., Ujile, A.A. (2013), *Adsorption Process of Iron (III) from Borehole Water on Activated Carbon from Nigerian Bamboo*, International Journal of Engineering Science and Technology, Nijerya, Vol.5, No.6, 1321-1331.
- Kapoor, A. ve Viraraghavan, T. (1998), *Biosorption of heavy metals on Aspergillus niger: effect of pretreatment*, Bioresource Technology, Saskatchewan, Canada, No:63, 109-113.
- Klich, M. A. (2002), *Identification of common Aspergillus species*, Centraalbureau voor Schimmelcultures, Utrecht, The Netherland.
- Krishnaiah, A., Subbiah, M.V., Vijaya, Y., Yuvaraja, G. (2011), *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by fungus (Trametes versicolor) biomass*, Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, Hindistan.
- Malik, A., Mishra, A. (2012), *Simultaneous bioaccumulation of multiple metals from electroplating effluent using Aspergillus lentulus*, Water Research, Hindistan, No:46, 4991-4998.
- Mollaoğlu, A. (2012), *Mikroorganizmalar Biyoteknolojinin Hizmetinde*, Ekoloji Magazin, Sayı 36.
- Öktüren Asri, F., Sönmez, S. (2006), *Ağır Metal Toksisitesinin Bitki Metabolizması Üzerine Etkileri*, Derim, Antalya, 23 (2), 36-45.
- Özler, M.A., Pehlivan, E., Pehlivan, M. (1993), *İnsan Sağlığı Üzerine Civa ve Civa Bileşiklerinin Etkisi*, Çevre Dergisi, Konya, Sayı: 8, 33-35.
- Özsoy, H. D. (2010), *Biosorptive removal of Hg(II) ions by Rhizopus oligosporus produced from corn-processing wastewater*, African Journal of Biotechnology, Mersin, Türkiye, No: 9(51), 8783-8790.
- Özvardarlı, A. (2006), *Çevre biyoteknolojisi uygulamalarında biyosorpsiyonun yeri*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorlu.
- Plazinski, W. (2013), *Binding of heavy metals by algal biosorbents. Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics*, Advances in Colloid and Interface Science, Polonya, 197-198, 58-67.

- Preetha, B., Viruthagiri, T. (2007), *Batch and continuous biosorption of chromium(VI) by Rhizopus arrhizus*, Separation and Purification Technology, Hindistan, No: 57, 126-133.
- Sarikaya, Y. (2005), *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Genişletilmiş 6. Baskı, Ankara, 633-650.
- Şener, Ş. (2007), *Çevre İçin Jeoloji; Ağır Metallerin Çevresel Etkileri*, SDUGEO e-dergi, SDÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Isparta.
- Shroff, K.A., Vaidya, V.K. (2011), *Kinetics and equilibrium studies on biosorption of nickel from aqueous solution by dead fungal biomass of Mucor hiemalis*, Chemical Engineering Journal, Hindistan, No: 171, 1234-1245.
- Shukla, D., Vankar, P.S. (2014), *Chapter 30 – Role of Trichoderma Species in Bioremediation Process: Biosorption Studies on Hexavalent Chromium*, Biotechnology and Biology of Trichoderma, Hindistan, 405-412.
- Ursel, A. (2001), *Natural care – Vitamins & Minerals Hvebook*, Dorling Kindersley, London, ISBN 80-89179-01-0.
- Vala, A.K. (2010), *Tolerance and removal of arsenic by a facultative marine fungus Aspergillus candidus*, Bioresource Technology, Hindistan, No:101, 2565-2567.
- Viraraghavan, T., Yan, G. (2003), *Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus Mucor rouxii*, Water Research, Kanada, No:37, 4486-4496.
- Wang, B., Wang, K. (2013), *Removal of copper from acid wastewater of bioleaching by adsorption onto ramie residue and uptake by Trichoderma viride*, Bioresource Technology, Çin, No: 136, 244-250.
- Watanabe, T. (2010), *Pictorial atlas of soil and seed fungi: morphologies of cultured fungi and key to species*, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton.
- URL-1
http://teknolojikarastirmalar.com/eegitim/yapi_malzemesi/icerik/seramik.tm#SERAMİK (Erişim Tarihi: 26.09.2013)

URL-2

http://www.serfed.com/content_files/dergi/seramikinalfabesi/04_SeramikNedir_Kac_Turlu_Seramik_Vardir.pdf (Erişim Tarihi: 26.09.2013)

URL-3

http://www.osmangaziortaksaglik.com.tr/index.php?option=com_content&view=article&id=147:seramik-endustrisi&catid=29 (Erişim Tarihi: 26.09.2013)

URL-4

www.csb.gov.tr/db/ippc/icerikbelge/icerikbelge1132.doc (Erişim Tarihi: 26.09.2013)

URL-5

<http://www.food-info.net/> (Erişim Tarihi: 23.10.2013)

URL-6

<http://www.lenntech.com/periodic-chart.htm> (Erişim Tarihi: 23.10.2013)

URL-7

<http://www.lenntech.com/periodic/elements> (Erişim Tarihi: 23.10.2013)

URL-8

http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79_ek.pdf (Erişim Tarihi: 23.10.2013)

URL-9

<http://www.lenntech.com/periodic/water/silver> (Erişim Tarihi: 23.10.2013)

URL-10

<http://merlab.metu.edu.tr/enduktif-eslesmis-plazma-optik-emisyon-spektrometresi> (Erişim Tarihi: 17.11.2013)

URL-11

<http://www.mta.gov.tr/v2.0/birimler/laboratuvarlar/index.php?id=FTIR> (Erişim Tarihi: 17.11.2013)

URL-12

<http://biyokure.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir/5696/> (Erişim Tarihi: 17.11.2013)

URL-13

[http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KAAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU\[6\].pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KAAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU[6].pdf) (Erişim Tarihi: 29.11.2013)

URL-14

<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3051.pdf>
(Erişim Tarihi: 29.11.2013)