

SUCUL ORTAMLARDAKİ BAKIRIN (CU), SU MERCİMEĞİ (*Lemna minor* LINNEAUS 1753) İLE FİTOREMEDİASYONU

Dilek USTAOĞLU¹, Kader TERZİOĞLU¹, Hasan TÜRE², Ebru YILMAZ¹,
Evren TUNCA^{2*}

¹ Ordu Üniversitesi, Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Bölümü,
Fatsa/Ordu

² Ordu Üniversitesi, Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi, Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Mühendisliği
Bölümü Bölümü, Fatsa/Ordu

ÖZET

Pek çok ağır metalin özellikle sucul ortamlarda engellenemeyen artışı, başta sucul canlılar ve insan olmak üzere tüm ekosistem açısından ciddi tehdit oluşturmaktadır. Diğer bazı metaller gibi bakır (Cu)' da organizmalar için gerekli ve hatta hayati öneme sahiptir. Cu'nun sucul ortamda birikmesi, özellikle sanayi atıklarının ve tarım için kullanılan Cu içerikli bazı pestisitlerin sucul ortama karışması ile gerçekleşir. Cu'nun özellikle sucul ortamlarda yüksek konsantrasyonlarda bulunması, sucul canlılar başta olmak üzere bu metalin organizmalarda yoğun olarak depolanmasına ve depolayan canlıda da ciddi toksik etki göstermesine sebebiyet verir. Bu etkiler, Cu'nun bir metal olarak önemini ortaya koyarak bu çalışmada seçilmesini sağlamıştır.

Yeşil islah olarak bilinen fitoremediasyon, ağır metaller başta olmak üzere, pek çok toksik ajanın uzaklaştırılması için kullanılan etkili, ucuz, çevre dostu ve kolay uygulanabilen bir yöntemdir. Bu teknoloji mevcut olan arıtma sistemlerinin bir parçası olarak kullanılmakla beraber, hâlihazırda metallerce kirlenmiş ekosistemlerinde temizlenebilmesi için ciddi bir potansiyele sahiptir. Su mercimeği (*Lemna minor*) ise yüksek metal tutma kapasitesine sahip, laboratuvar ortamında ve doğal ortamda gerçekleştirilen pek çok fitoremediasyon çalışmasında kullanılmış biyoindikatör bir türdür.

Gerçekleştirilen bu çalışmada önemli bir esansiyel metal olmasına karşın, yüksek dozlarda, ciddi toksik etki gösteren Cu'nun, *L. minor* tarafından sucul ortamlardan temizlenme potansiyelinin araştırıldığı çalışmaların derlemesi yapılmış ve bu çalışmalar bir araya toplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, biyoremediasyon, toksik ajan, pestisit, yeşil islah

THE PHYTOREMEDIATION OF AQUATIC COPPER (CU) BY DUCWEED (*LEMNA MINOR* LINNEAUS 1753)

ABSTRACT

The increase of metal quantity in many aquatic systems is a major threat not only for aquatic life and human but also for entire ecosystem. Like other some metals copper (Cu) is an essential elements. The reason of Cu accumulation at aquatic

environment is especially industrial waste and pesticides which include Cu. The high concentration of Cu at aquatic environment cause high accumulation rate in living beings and also serious toxic effects. Because of this effects Cu has chosen for his paper.

Phytoremediation which is effective way for remediation of many toxic agent including metals is cheap, effective green and also easy applicable. It is possible to use this technology as a part of treatment plant and also this technology has a potential for remediation of ecosystem which has already contaminated with metals. Duckweed (*Lemna minor*) is a bioindicator species. This macrophyte has already used for many phytoremediation research at laboratory and also at natural environment. Even Cu is an essential element it has toxic effects after a threshold limit. There is many research on the topic of Cu remediation by *L. minor* and the aim of this paper is the collect this type of paper together.

1. DOĞADA METAL BİRİKİMİ

Son yıllarda nüfus artışının hızlanması, enerji ve besin yetersizliği, çarpık kentleşme, insanların aşırı tüketimi ve hızla gelişen teknolojik ilerlemeler, çevre kirliliği sorununun hızlı bir artış göstermesine neden olmuştur [1]. Çevremizin endüstriyel ve evsel kaynaklı atıklarla kontaminasyonu, ekosistem ve dahası insan sağlığı açısından önemli bir mesele haline gelmiştir [2]. Şartlar göz önüne alındığında metaller en tehlikeli çevresel kirleticilerdir. Çünkü fiziksel yöntemlerle ayrışmamakta ve uzun süreler mevcudiyetleri devam etmektedir [3]. Bunun sonucu olarak ağır metal kirlenmesi atmosferin ve su kütlelerinin kalitesini etkilemekte, insan ve hayvan sağlığını ve varlığını tehdit etmektedir [4]. Unutulmamalıdır ki Demir (Fe), bakır (Cu), mangan (Mn) gibi pek çok ağır metal organizmalar için son derece önemli ve gereklidir. İster esansiyel olsun ister olmasın tüm metallerin biyolojik sistemdeki birikimleri belli bir eşik değerinden sonra toksiktir [5]. Ağır metallerin doğada kalıcı olması, birikim yaparak pek çok canlıya katlanarak ulaşması ciddi sorunlara neden olmaktadır [6]. Hatta kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) ve arsenik (As) insanlar için kanserojendir [7]. Yüksek konsantrasyondaki ağır metaller besin, solunum ve bazı durumlarda deri emilimi ile insan sağlığı için risk teşkil ederler [8].

2. ÖNEMLİ BİR ESANSİYEL METAL OLARAK BAKIR

Bakır, atom numarası 29, yoğunluğu 8,96 g/cm³, atom ağırlığı 63,546 g/mol olan 1B grubuna mensup bir geçiş metalidir. Doğada biriken fazla miktardaki Cu suya, bakır iyonlarından, bakır boru ve bağlantı parçalarının aşınması sonucu karışabilir [9]. Bakır endüstride: sülfür, oksit ve karbonat bileşikler biçiminde kullanılmaktadır. Bakırı kullanan bu endüstrilerin atık sularında bakır, CuCO₃ bileşiği ve Cu (II) iyonları şeklinde bulunur. Özellikle tarımda kullanılan pestisitler de doğada biriken fazla Cu'nun sebeplerindedir.

Bakır hayati öneme sahip pek çok biyolojik reaksiyonun gerçekleşmesinde büyük önem taşır. Elektron transferi gerektiren reaksiyonlarda rol almasının sebebi redoks reaksiyonlarını gerçekleştirebilir olmasıdır. Sitokrom oksidaz, katalaz, süperoksit dismutaz (SOD) gibi enzimlerin işlevlerinde görev alır. Memeli canlılarda Cu^{+2} , kırmızı kan hücrelerinin yapımında rol alan önemli bir elementtir [1, 10]. Bu canlıların temel metabolizmaları ve kanlarındaki hemoglobin için gereklidir. Oksijenin taşınmasında da önemli görevleri vardır. Demir (Fe) metali kadar önemli biyolojik değeri vardır. Metabolizmada bakır eksikliği görüldüğünde demirin de hareketleri kısıtlanacağından kanın yapısı bozulur ve kansızlık gözlenir. Bitkilerde ise bakır; yaşamın devamı, klorofilin yapısı ve enzimlerin düzgün çalışması için iz miktarlarda mutlaka bulunması gereken metallere aittir. Bakır omurgasızlarda ise kanda oksijen taşıyan pigment olan hemosiyaninin yapısına girerek yine büyük bir rol üstlenir [11]. Omurgasızların kanının yeşil-mavi görünmesinin sebebi yapısında bulunan bakırdır.

Iz miktarlarda enzim etkisi gösteren bakır, fazla miktarlarda toksik etkiye neden olmaktadır [1, 9]. Bakırın bitkiler, hayvanlar ve insanlar ve üzerinde yarattığı olumsuz etkiler, canlıların yapısına, büyüklüğüne, bakırın kimyasal formuna, doza ve maruz kalma süresine göre değişiklik gösterir. Bu nedenle düşük miktarlardaki bakır küçük ve basit yapıları canlılarda ölümcül etki yaratırken; kompleks ve büyük boyutlardaki canlılarda aynı miktarın vücutta bulunması zorunludur. Bu özelliği nedeniyle de pestisitlerde sıklıkla bakır iyonu kullanılmaktadır [12]. Ancak yüksek miktarda birikim her türlü canlı için ciddi toksiktir. Bu durum insan sağlığı açısından da tehlikelere neden olmaktadır. Bakırın vücutta birikmesiyle vücuttaki iyon dengesi sarsılmakta, enzimlerin ve çeşitli organların işleyişi bozulmaktadır. Ayrıca bitkilerde uzun süre kalabilen bakır iyonlarının, elma ağaçlarında 12 haftaya kadar varlığını sürdürdüğü tespit edilmiştir [13].

Doğal sularda bulunan az miktardaki bakırın insana zararlı etkisi yoktur. Suda 1,0 mg/L'den fazla bakır bulunması tadında değişme yapar. İçme ve kullanma sularında 1,0 mg/L'den fazla bakır bulunması istenilmez. Ülkemizde bakır için uygulanan kıta içi su kalite parametrelerine göre <20 µg/L 1. sınıf, 20-50 µg/L 2. sınıf, 50-100 µg/L 3. sınıf ve >100 µg/L 4. sınıf olarak belirlenmiştir [14].

3. AĞIR METALLERİN BİYOREMEDİASYONU VE FİTOREMEDİASYONU

Biyoremediasyon, çevre kirliliğinin canlılar (bitki, bakteri, alg v.b.) aracılığı ile temizlenmesini ifade etmektedir. Bu yöntemde kirliliğin, yerinde (In situ) temizlenmesi amaçlanmaktadır. Bir başka ifadeyle biyoremediasyon, doğal olarak oluşan bir süreç olup canlıların çevresel kirlenmeleri fikse etme işlemidir [15]. Biyoremediasyon ve fitoremediasyon mevcut metal uzaklaştırma yöntemlerine alternatif olabilecek veya hâlihazırda kullanılan sistemlerin bir parçası olabilecek kadar önemli bir yöntemdir. Artık durumundaki ağır metallerin temizlenmesi, zor ve uzun birtakım fiziksel ve kimyasal sürece ihtiyaç duymaktadır. Fiziko-kimyasal tekniklerle metal temizlenmesi; pahalı, aynı zamanda kompleks organik

materyaller içeren, yüksek hacimdeki akıntılarda ve düşük konsantrasyonlu metal kirlenmesinde uygun olmayan bir yöntemdir. Buna karşın, biyoremediasyon ise çevre dostu, ucuz ve zengin atık metallerin arıtılmasında etkili olan bir yöntemdir [16]. Ancak biyoremediasyon teknolojisinin bazı sınırlamalara sahip olması yaygın kullanımı engellemektedir. Biyoremediasyon çalışmaları öncesinde detaylı bir ön araştırma yapmak gereklidir. Kirleticilerin kombine etkilerinin araştırılması ve seçilen alan için uygun biyoremediasyon tekniğinin seçilmesi, biyoremediasyon için kilit öneme sahiptir. Ayrıca tüm aşamalarda uzman kişilerin çalışması da sistemin düzgün yürütülmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Bunlarla birlikte oluşan bazı yan ürünlere karşı önlem alınması gereklidir ve bazı biyoremediasyon aşamaları uzun zaman alabilmektedir [17].

Ortamı temizleyen canlı ajan bir bitki ise biyoremediasyon, fitoremediasyon başlığı altında özelleşmektedir. Pek çok farklı toksik madde için biyo-fitoremediasyon kullanılabilir. Ancak bu alanda en geniş çalışmalar özellikle ağır metallerin remediasyonunda görülmektedir. Başta bitkiler olmak üzere pek çok canlı, hem esansiyel hem de esansiyel olmayan metalleri kendi bünyelerinde depolayarak ortamdan uzaklaştırırlar. Bitkilerde fitoremediasyon, türler arasında büyük farklılıklar göstermektedir. Bitkilerin metal depolama kapasiteleri ve metal toksisitesine karşı gösterdikleri direnç fitoremediasyonda büyük önem taşımaktadır. Bitkiler metal biriktirme kapasitelerine göre 4 farklı kategoride toplanabilir. Genel bitkiler, metali bünyesine kabul etmeyenler (excluders), biyoindikatörler ve hiperakümülatörler. Genel bitkiler, düşük konsantrasyonlarda metal depolama kapasitesine sahiptirler. Artan konsantrasyon sonucu oluşan toksik etki bitkilerin ölmesine yol açar. Metali bünyesine kabul etmeyenler ise güçlü regülasyon sistemleri sayesinde göreceli olarak daha yüksek konsantrasyonlardaki metale direnç gösterebilir, metalleri belli bir konsantrasyona kadar kendi metabolizmalarından başarılı bir şekilde uzak tutabilirler. Ancak artan konsantrasyon ile baş edemezler ve toksik etki sonucu ölürlar. Biyoindikatörler ise toksisiteye karşı daha dirençlidirler ve genel bitkilere göre daha fazla metali toksik etki görülmesizin bünyelerinde biriktirebilirler. Biyoindikatörler çevrelerindeki metal değişimlerine karşı duyarlı oldukları için önemlidirler. Ortamdaki metal miktarındaki değişime paralel olarak bünyelerindeki metal miktarlarında değişim gözlenir. Bu durum bu tür bitkileri özellikle çevrede metal miktarlarının belirlenmesi için yürütülen çalışmalarda son derece önemli kılmaktadır. Bu çalışmada özellikle üstünde durulan tür olan *L. minor* bu gruba dahildir. Hiperakümülatörler ise diğerlerinin hepsinden daha fazla miktarda metali toksik etki görülmesizin bünyelerinde depolayabilirler. Excluderlar, biyoindikatörler ve genel bitkiler için öldürücü toksik etkinin görüldüğü sınır neredeyse hiperakümülatörler için yaşabilmeleri için gerekli metal miktarının alt sınırını teşkil etmektedir. Bitkilere hiperakümülatör denilebilmesi için farklı metaller ve metaloidler için farklı eşik değerleri belirlenmiştir. Bu değerler Cd, Se ve Tl için 100 µg/g, Cu, Co ve Cr için 300 µg/g, Ni, As ve Pb için 1000 µg/g, Zn için 3000 µg/g ve Mn için 10000 µg/g olarak saptanmıştır [18, 19].

4. SU MERCİMEĞİ

Su mercimeği olarak da bilinen *Lemna minor* (Linneaus 1753), yıl boyunca tatlı sularda ve acı sularda yaşayan, yaygın dağılım alanı gösteren bir su bitkisidir. Su mercimeği, üzerinde pek çok ağır metal uzaklaştırılması çalışması yürütülmüş ve pekçok önemli metal için farklı şartlarda uzaklaştırma kapasitesi saptanmış önemli bir biyoindikatör türdür [20, 21, 22, 23]. Aynı zamanda pekçok ağır metal toksisitesi çalışmasında biyoindikatör özelliğinden dolayı yer almıştır [24, 25, 26, 27, 28, 29]

Yüksek üreme kapasitesi, laboratuvara uygun olması, kültürünün kolay olması, serbest yüzer bir bitki olması ve hasatının kolay olması da son derece önemlidir [30].

5. *Lemna minor* KULLANILARAK YAPILAN CU FİTOREMEDİASYONU ÇALIŞMALARI

L. minor biyoindikatör özelliğinden dolayı pek çok laboratuvar çalışmasında kullanılmıştır. Özellikle uzaklaştırma ve toksisite çalışmaları için son derece elverişli bir tür olması sebebiyle literatürde pek çok farklı çalışmada karşımıza çıkmaktadır. Abdel Wahaab ve ark. yapmış oldukları çalışmada *L. minor* farklı dozlarda Cr (III) ve Cu (II) solüsyonlarında 10 gün bekletilmiştir ve bitkinin yüksek konsantrasyonlarda 1-2 g/kg arasında metal biriktirdiğini saptamışlardır [31]. Basile ve ark. Cd, Pb, Zn ve Cu ile yapmış oldukları remediasyon çalışmasında biri *L. minor* olmak üzere üç sucül makrofit kullanmışlardır ve *L. minor*'ün fitoremediasyonu en etkili olarak Cd, sonra sırasıyla Pb, Cu ve Zn için gerçekleştiğini görmüşlerdir. Canlının 7 günde biriktirdiği bakır miktarı 10^{-6} M konsantrasyonu için 24133 ± 438 µg/g; 10^{-5} için 19436 ± 875 µg/g; 10^{-4} için 25623 ± 1949 µg/g olarak bulunmuştur [32]. Doğanlar 2013 yılında *L. minor*, *Lemna gibba* (Linneaus 1753) ve *Spirodela polyhiza* ile yapmış olduğu çalışmada 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 ve 1.5 L⁻¹ konsantrasyonlarındaki Cd ve Cu ayrı ayrı 96 saat bekletilmiş ve antioksidan enzim aktivitesi, pigment, malondialdehit ve toplam çözünmüş proteinlerine bakılmıştır. Yalnızca *L. minor*'un fitoremediasyon sırasında katalaz enzim aktivitesinde artış gözlenmiştir [22]. Elmacı ve ark. çalışmalarında Cr, Cu, Pb ve Zn sulu çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmış ve bu metallerin *L. minor*'e tutunup sudan uzaklaştırılma oranları hesaplanmıştır. Çalışmada düşük konsantrasyonlarda maksimum adsorpsiyon görülmüş, Cu için elde edilen en iyi uzaklaştırma oranının %69.12 ile 20 mg L⁻¹ konsantrasyonunda olduğu gözlenmiştir [30]. Cu ve Cr ile yapılan bir diğer toksisite çalışmasında, kromun bakırdan daha toksik olduğunu gözlemlemiştir. Araştırma sonunda 0.05 mg L⁻¹'lik konsantrasyonda bakırın *L. minor* için zararsız olduğunu, 10mg L⁻¹ üzerindeki konsantrasyonlarda ise bitkinin antioksidan sisteminin yıkıma uğradığını, bu doza kadar *L. minor*'un bakıra toleranslı olduğunu hesaplamıştır [33].

Megateli ve ark. 2009 yılındaki çalışmalarında *L. minor*'un bakır ve bir pestisit olan dimetamorf'un farklı konsantrasyon kombinasyonlarında fitoremediasyon kapasitesi 96-168 saatler arasında ölçmüşlerdir. Her ikisinin kombinasyonlarında 96 saat sonunda sinerjistik etki göstermiştir. Bakırın uzaklaştırılması dimetamorph'un konsantrasyonuna bağlı olarak araştırmacılar tarafından saptanmıştır [34]. 2013 yılında yapılmış bir başka çalışmada *L. minor*'un büyümesi ve fitoremediasyonunun etkisi, iki fungusid bakır ve dimethomorf için değerlendirmişlerdir. 96-168. Saatler arasında büyüme inhibisyonu hesaplamışlar ve bakır için en ciddi inhibasyon oranının %90 ile 1,000 µg L⁻¹ konsantrasyonunda olduğunu saptamışlardır. *L. minor*'un bakırı iyi bir performansla uzaklaştırdığı görülmüştür. 96 saatin sonunda 10 µg L⁻¹ konsantrasyonunda %36, 20 µg L⁻¹ için %60 ve 60 µg L⁻¹ konsantrasyonu için %76 oranında sudan uzaklaştırdığı hesaplanmıştır [35].

Miretzky ve ark. metallerin sudan uzaklaştırılmasının gözlenmesi için yapmış oldukları 15 günlük çalışmada biri *L. minor* olmak üzere 3 farklı sucül bitki kullanmıştır. *L. minor*'e 1 mg L⁻¹ konsantrasyonunda Fe, Cu, Zn, Mn, Cr ve Pb metallerinin her birinden eklenmiştir. Bakırın %90.41 oranında sudan uzaklaştığı hesaplanmıştır. *L. minor* deney sonunda yaşamadığı için korelasyon hesaplanamamıştır [36]. Aynı araştırmacılardan oluşan ekibin 2006 yılında yapmış oldukları çalışmada ise ölü 3 farklı makrofitin sudan Cd, Ni, Cu, Zn ve Pb metal karışımlarının farklı konsantrasyonlarının uzaklaştırma oranları hesaplanmıştır. Araştırma sonucunda *L. minor*'un 10 mg L⁻¹ metal karışımı konsantrasyonunda Cu 80.59; 20 mg L⁻¹ için ise %72.78 oranında sudan uzaklaştırma gerçekleştirdiği bulunmuştur [37].

L. minor'ün dokularındaki birikim potansiyelinin araştırıldığı farklı bir çalışmada ise bitkiye konsantrasyonları 0.1 – 10 mgL⁻¹ arasında Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se eser elementlerinden oluşan besin solüsyonları verilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda su mercimeği dokularında biriken eser elementlerin en yüksek konsantrasyonları 13.3 gr Cd kg⁻¹, 4.27 gr Se kg⁻¹, 3.36 gr Cu kg⁻¹, 2.87 gr Cr kg⁻¹, 1.79 gr Ni kg⁻¹ ve 0.63 gr Pb kg⁻¹ olarak saptanmıştır. Su mercimeğinde, (Cr hariç) yüksek seviyede toksisite, büyümede azalma ve sararma gibi bazı belirtiler gözlemlenmiştir. Bitki büyümesi üzerine her eser elementin toksik etkisinin sıralanışı, Cu > Se > Pb > Cd > Ni > Cr olarak saptanmıştır [38]. Bir başka çalışmada *Azolla caroliniana* ve *L. minor* bitki türlerinde arsenik, bakır ve silikonun toksik etkileri ve birikimi araştırılmıştır. Bitkiler, tek başlarına ve kombinasyon halinde arsenik (0 ya da 20 µM), bakır (2 veya 78 µM) ve silikon (0 ya da 1.8 mM) ile değiştirilerek besleyici çözelti içinde kültürlenmiştir. Çalışmada tolerans biyokütle büyümesi, klorofil ve antosiyeninler konsantrasyonlarının ölçülmesi ile tayin edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda her iki bitki türünde arsenik, bakır ve silikon birikmiş; *L. minor*de biyolojik madde bazında daha yüksek seviyelere ulaştığı saptanmıştır. *L. minor*'de Cu olumsuz biyokütle üretimini % 60 azaltmış ve klorofil miktarında % 45 azalmaya neden olmuştur. Silikon *A. caroliniana* biyokütle üretimi üzerindeki arsenik etkisini artırırken *L. minor* üzerindeki bakır etkisini hafiflettiği gözlemlenmiştir [21]. Diğer bir çalışmada akuatik makrofitler *Eichhornia*

crassipes, *Hydrilla verticillata*, *Jussiaea repens*, *Lemna minor*, *Pistia stratiotes* ve *Trapa natans* kullanılarak kâğıt fabrikasında atık değerlendirme ve ağır metallerin iyileştirmesi amaçlanmıştır. Deney saksı kültürü deneylerinden tasarlanmıştır. Çalışmada bu su makrofit türlerinin fitoremediasyon yeteneği ve atık sudaki ağır metalleri seviyelerindeki azalma değerlendirerek gösterilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda kâğıt fabrikasının atık cıva içeriğinde % 66.5 maksimum azalma ve bakır içeriğinde % 71,4 azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bitkilerin fitoremediasyon yeteneklerine bakıldığında *T. natans* % 64.8, *E.crassipes* % 63.6 olduğu saptanmıştır. Çalışmada *L. minor* fitoekstrasyon potansiyelinin Hg ve Cu için dikkat çekici olduğu gözlemlenmiş ve biyolojik birikim, yani biyolojik konsantrasyon faktörü değerlerinin sırasıyla 0.59 ve 0.70 olduğu gözlemlenmiştir [39]. Bir başka çalışmada üç makrofit türü *Pistia stratiotes* L. (su marulu), *Spirodela polyrhiza* (su mercimeği) ve *Eichhornia crassipes* kullanılarak beş ağır metalin (Fe, Zn, Cu, Cr ve Cd) uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada bitkiler bu metallerin üç farklı konsantrasyonda (1.0, 2.0 ve 5.0 mg L⁻¹) büyütülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda deneylerin 15.günü sırasında farklı metaller yüksek uzaklaştırma oranı (>% 90) göstermiştir. En yüksek uzaklaştırma deneyin 12. gününde gözlemlenmiş ve bundan sonra azalma göstermiştir. *P. stratiotes* ve *S. polyrhiza* ardından seçilen ağır metallerin uzaklaştırılması için en etkili bitkinin *E. crassipes* olduğu saptanmıştır. Nihai su ve makrofitlerin metal konsantrasyonu arasında anlamlı bir ilişki elde edilmiş ve seçilen bitkiler metal konsantrasyonunda geniş bir tolerans aralığı göstermiştir [40] Diğer bir fitoremediasyon çalışmasında üç su bitkisinin *L. minor*, *Elodea canadensis* ve *Cabomba aquatica* pestisit temizleme yetenekleri araştırılmıştır. Çalışmada Bakır sülfat (fungusit), flzasülfüron (herbisit) ve dimetomorf (fungusit) pestisitleri kullanılmıştır. Pestisit toksisitesi klorofil floresansı ile 7 gün boyunca kültür ortamı içinde beş konsantrasyonunda 0, 12, 24, 40, ve 100 bakır µg.L⁻¹; 0, 10, 20, 40 ve 100µg.L⁻¹ flzasülfüron; 20, 40, 400 ve 1 000 µg.L⁻¹ dimetomorf) bitkiler maruz bırakılarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda kirletici toksisitenin, tüm sucul bitkiler için aynı olduğu saptanmıştır ve toksititenin azalış sıralanışına bakıldığında flzasülfüron> bakır> dimetomorf olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar *L. minor*, *E. canadensis* ve *C. aquatica*, bitkilerinin pestisit uzaklaştırmada etkili olduğunu göstermiştir. Maksimum uzaklaştırma oranının (µg g⁻¹ yaş ağırlık d⁻¹) bakır, flzasülfüron ve dimetomorf için sırasıyla 30, 27 ve 11 olduğu saptanmıştır [41]. Gerçekleştirilen benzer çalışmada üç pestisit üzerine *L. minor*, *E. canadensis* ve *C. aquatica* su bitkilerinin fitoremediasyon potansiyeli araştırılmıştır. Bakır sülfat (fungusit), flzasülfüron (herbisit) ve dimetomorf (fungusit) olmak üzere 3 farklı pestisit kullanılmıştır. Pestisit toksisitesi klorofil floresansı ile 7 gün için kültür ortamı içinde beş konsantrasyonunda (0-1 mg L⁻¹), bitkilerin maruz bırakılarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda kirletici toksisitenin, tüm sucul bitkiler için aynı olduğu saptanmıştır. Toksikite azalış sırasında bakıldığında ise flzasülfüron> bakır> dimetomorf olduğu gözlemlenmiştir. Bitkilerin uzaklaştırma kapasitesine bakıldığında *L. minor*, *E. canadensis* ve ardından en verimli uzaklaştırma kapasitesinin *C. aquatica* bitkisinde olduğu gözlemlenmiştir.

Maksimum uzaklaştırma oranının ($\mu\text{g g}^{-1}$ yaş ağırlık d^{-1}) bakır, flzasülfüron ve dimetomorf için sırasıyla 30, 27 ve 11 olduğu saptanmıştır [42]. Yine farklı bir çalışmada *L. minor* tarafından Cu, Cr ve Pb metal karışımlarının fitoremediasyonu araştırılmıştır. Çalışmada *L. minor* büyümesi üzerindeki bu metal karışımların etkisi büyüme oranı ve biyokütle inhibisyon hesaplamaları kullanımı ile incelenmiştir Yapılan çalışma sonucunda Cr ve Pb giderilmesinde *L. minor* başarılı olmuştur ve her iki metal ortamda mevcut olduğunda etkili bir iyileştirme gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, Cu için artan konsantrasyonlarda nispeten düşük bir uzaklaştırma kapasitesi ve büyüme hızında önemli bir düşüş gözlemlenmiştir. İstatistiksel olarak anlamlı bir fark test edilen konsantrasyonlarda, metal maruziyeti 24 saat içinde gerçekleşmiş ve 24 saat – 7. gün uzaklaştırma oranları arasında ilişki saptanmamıştır [43]. Aynı çalışmanın devamında ise Cu, Cr, Pb karışımlarının azalma ve artış profillerinin ayrıntıları araştırılmıştır. Bu metallerin karışımı, farklı konsantrasyonlarda (3 mg L^{-1} , 0.2 mg L^{-1} , ve 10.4 mg L^{-1}) kullanılmıştır. Çalışmada, biyolojik iyileştirme profilleri 48 ve 144 arasında, her 24 saatte bir alınan su numuneleriyle belirlenmiş ve korelasyon analizi ile incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda karışımların uzaklaştırılma profillerinin son derece benzer olduğu gözlemlenmiştir [44]. Yine farklı bir çalışmada Hindistan da, pilot tesislerde, metallerin geri kazanılması için kullanılan polimetallik deniz nodüllerden ortaya çıkan zehirli atıkların *L. minor* ve *A. pinnata* sucul bitkileri kullanılarak ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda *A. pinnata* bitkisinin metal uzaklaştırma oranlarına bakıldığında Mn % 96, Cu % 97, Zn % 98, Fe % 70, Pb % 96, Cr % 93, Cd % 78 olduğu ve *L. minor* bitkisine göre daha etkili olduğu saptanmıştır. *L. minor* bitkisinin metal uzaklaştırma oranına bakıldığında ise Mn % 94, Cu % 86, Zn % 62, Fe % 74, Pb % 84, Cr % 63, Cd % 78 olduğu gözlemlenmiştir. Bitkilerin 7 gün boyunca klorofil içeriği *A. pinnata* için % 51 ve *L. minor* için % 59 azalmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bu iki bitkinin toksik atık arıtma da etkili olabileceği ve bitkilerin metal tutma potansiyelinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir [45].

Tablo.1 *Lemna minor* kullanılarak yapılan, içinde Cu bulunan bazı fitoremediasyon çalışmaları

Çalışma Adı ve Yazarı	Tür	Çalışılan Ağır Metal	Uzaklaştırma Oranları
Removal of Chromium(III), Copper(II), Lead(II) and Zinc(II) Using <i>Lemna minor</i> L [30]	<i>L. minor</i>	Cu, Cr, Pb ve Zn	%69,12 (Cu), %94,19 (Pb), %62,5 (Cr), %42,36 (Zn)

Simultaneous effects of two fungicides (copper and dimethomorph) on their phytoremediation using <i>Lemna minor</i> [35]	<i>L.minor</i>	Cu	10 µg L ⁻¹ de %36(Cu ve dimetomorf) 20 µg L ⁻¹ de %60(Cu ve dimetomorf) 60 µg L ⁻¹ de %76)Cu ve dimetomorf)
Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina) [36]	<i>L.minor</i> <i>S. intermedia</i> <i>P.stratiotes</i>	Cu, Fe, Zn, Mn, Cr, Pb	<i>L. minor</i> 'de Cu için % 90.46, Fe için % 78.47, Zn için %97.56, Mn için % 95.20, Cr için %96.24, Pb için % 98.55
Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes [37]	<i>L.minor</i> <i>S. intermedia</i> <i>P.stratiotes</i>	Cd, Ni, Cu, Zn, Pb	<i>L. minor</i> 10 mg l ⁻¹ de Cu için % 80.59 20 mg l ⁻¹ konsantrasyonda Cu için %72.78
Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: I. Duckweed [38]	<i>Lemna minor</i>	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se	3.36 gr Cu kg ⁻¹ , 13.3 gr Cd k ⁻¹ 4.27 gr Se kg ⁻¹ , 2.87 gr Cr kg ⁻¹ 1.79 gr Ni kg ⁻¹ , 0.63 gr Pb kg ⁻¹
Uptake and toxicity of arsenic, copper, and silicon in <i>Azolla caroliniana</i> and <i>Lemna minor</i> [21]	<i>L.minor</i> <i>A.caroliniana</i>	Cu, As,	<i>L.minor</i> 'de Cu % 60
Physico-chemical assessment of paper mill effluent and its heavy metal remediation using aquatic macrophytes - A case study at JK Paper mill, Rayagada, India [39]	<i>L. minor</i> , <i>E. crassipes</i> , <i>P. stratiotes</i> , <i>J. repens</i> , <i>H. verticillata</i> , <i>T. natans</i>	Hg, Cu	uzaklaştırılan Cu % 71.4, uzaklaştırılan Hg % 66,5

Toxicity and removal of pesticides by selected aquatic plants [41]	<i>L. minor</i> , <i>C. aquatica</i> , <i>E. canadensis</i>	Cu	30($\mu\text{g g}^{-1}$ yaş ağırlık d ¹⁾ 27($\mu\text{g g}^{-1}$ yaş ağırlık d ¹⁾ 11($\mu\text{g g}^{-1}$ yaş ağırlık d ¹⁾
Phytoremediation of the toxic effluent generated during recovery of precious metals from polymetallic sea nodules [45]	<i>L. minor</i> , <i>A. Pinnatan</i>	Cu, Mn, Zn, Fe, Cd, Pb, Cr	<i>L. minor</i> için Cu % 86, Mn % 94, Zn % 62, Fe % 74, Cd % 78, Pb % 84, Cr % 63
Toxicity, Accumulation, and Removal of Heavy Metals by Three Aquatic Macrophytes [32]	<i>Lemna minor</i> , <i>Elodea canadensis</i> , <i>Leptodictyum riparium</i>	Cd, Pb, Zn, Cu	Cu için 10 ⁻⁶ M:24133 ± 438 $\mu\text{g/g}$ 10 ⁻⁵ :19436±875 $\mu\text{g/g}$; 10 ⁻⁴ :25623±1949 $\mu\text{g/g}$

Diğer bir iyileştirme çalışmasında sucul bitkilerin su sümbülü (*Eichhornia crassipes*), su mercimekleri (*Lemna gibba*, *L. minor*, *Spirodela polyrhiza*), su ıspanağı (*Ipomoea aquatica*), su eğrelti otları (*Azolla caroliniana*, *Azolla filiculoides* ve *Azolla pinnata*), su marulu (*Pistia stratiotes*), hydrilla (*Hydrilla verticillata*) ve su teresi (*Lepidium sativum*) bitkilerinin arsenik alım yetenekleri ve mekanizmaları araştırılmış ve potansiyelleri değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma bu sucul makrofitlerin biriktirme kabiliyetlerinin yüksek oluşu nedeniyle fiteromediasyon teknolojisi için uygun birer aday olabileceklerini göstermiştir [46]. *L. minor* ile gerçekleştirilen bazı Cu uzaklaştırma çalışmalarının özetleri Tablo 1’de verilmiştir.

6. SONUÇ

Sonuç olarak Cu uzaklaştırılması konusu üzerinde gerçekleştirilen pek çok çalışmada *L. minor*’ün kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmaların bazılarında *L. minor* tek başına kullanılırken bazılarında da farklı türler ile beraber kullanılarak türler arası karşılaştırma yapılmıştır. Bu çalışmaların bir kısmı laboratuvar ortamlarında, bir kısmı ise yarı korunaklı olacak şekilde doğal ortamlarda gerçekleştirildiği görülmektedir. Çalışmalarda Cu tek başına toksik ajan olarak kullanıldığı gibi, farklı ağır metaller ya da pestisitlerle de kullanılarak kombine etki araştırılmış, antagonistik ve sinerjistik etki ortaya konulmaya çalışılmıştır. Literatürde, gerçekleştirilen çalışmaların bir kısmının sadece uzaklaştırma yüzdesine odaklandığı görülmektedir. Ancak Cu uzaklaştırılması ile beraber, *L.*

minor üzerinde yaptığı toksik etkiyi farklı yöntemlerle ortaya koyan çalışmalarda bulunmaktadır. Bunlarla beraber uzaklaştırma oranlarının günlük değişimleri, günlük değişimler arasındaki istatistiki farklar, değişimin başka metaller ile korelasyonu, farklı metallerin varlığında uzaklaştırma oranlarındaki değişim gibi farklı konularda çalışılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda değişen şartlara bağlı olarak *L. minor*'ün Cu tutma kapasitesinin de değiştiği görülmektedir. Ancak son zamanlarda önemi giderek artan fitoremediasyon çalışmaları açısından *L. minor*'ün çok başarılı bir canlı olduğu, Cu'nun uzaklaştırılmasında yüksek başarı gösterdiği çalışmalar incelendiğinde görülmüştür.

Tüm bu çalışmalar göz önüne alındığında, fitoremediasyon teknolojisinin laboratuvar ortamından çıkarak, doğal ekosistemlerin temizlenmesi için kullanılması bu kadar gündemdeyken, *L. minor*, doğal ortamlarda kurulacak teknolojilerde kullanılmak için en güçlü aday türlerden biridir. Gerçekleştirilen bu çalışma kendinden sonra gelecek benzeri pek çok çalışma için kaynak olma niteliğine sahip olup, yeni çalışmalar için ışık tutma potansiyeli taşımaktadır.

7. KAYNAKLAR

- [1] Akçelik Ö. Ağır Metallerin *Saccharomyces cerevisiae* Mikroorganizmasıyla Biyosorpsiyonunun Ortam Koşullarına Bağlı Olarak İncelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü: Gazi Üniversitesi; 2008.
- [2] Anderson M. B., Reddy P., Preslan J. E., Fingerman M., Bollinger J., Jolibois L., Maheshwarudu G., George W. J. (1997), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37, p. 267-72.
- [3] Kasassi A., Rakimbei P., Karagiannidis A., Zabaniotou A., Tsiouvaras K., Nastis A., Tzafeiropoulou K. (2008), *Bioresource Technology*, 99, p. 8578-84.
- [4] Kumar G., Yadav S., Thawale P., Singh S., Juwarkar A. (2008), *Bioresource Technology*, 99, p. 2078-82.
- [5] Anton A., Serrano T., Angulo E., Ferrero G., Rallo A. (2000), *Science of the Total Environment*, 247, p. 239-51.
- [6] Yetiş Ü., Dilek F. B., Özcengiz G., Dönek A., Ergen N., Erbay A. Ağır metallerin *P. chrysosporium* ve *C. versicolor* ile biyosorpsiyonu – Atık çamurun biyosorbent olarak kullanılması. 2000. (no. YDABÇAG-203).
- [7] Alcorlo P., Otero M., Crehuet M., Baltanás A., Montes C. (2006), *Science of the Total Environment*, 366, p. 380-90.
- [8] Zhang X.-Y., Tang L.-S., Zhang G., Wu H.-D. (2008), *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82, p. 31-8.
- [9] Yalçın H., Gürü M. Su Teknolojisi. Ankara: Palme Yayıncılık; 2002.
- [10] Yılmaz P. Sulu Ortamlardan Ağır Metallerin Mikroorganizmalar Yoluyla Giderimi. Ankara: Gazi Üniversitesi; 2006.
- [11] Tunca E., Ucuncu E., Ozkan A. D., Ulger Z. E., Tekinay T. (2013), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 64, p. 676-91.
- [12] Şener Ş. (2010), *SDUGEO*, p. 3.
- [13] Sayılı M., Akman Z. (1994), Tarımsal Uygulamalar ve Çevreye Olan Etkileri. Ekoloji ve Çevre Dergisi, 12, p. 28-32.
- [14] Anonymous. (2004), 31 Aralık 2004, No: 25687, Ankara., p.

- [15] Dindar E., Şağban Topaç F. O., Başkaya H. S. (2010), *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15, p. 123-137
- [16] Malik A. (2004), *Environment International*, 30, p. 261-78.
- [17] Alexander M. (1999), *Biodegradation and bioremediation* second edition. New York: Academic Press.
- [18] McGrath S. P., Dunham S. J., Correll R. L. (1999), *Phytoremediation of contaminated soil and water*, p. 109-29.
- [19] van der Ent A., Baker A. J. M., Reeves R. D., pollard A. J., Schat H. (2013), *Plant and Soil*, 362, p. 319-34.
- [20] Teixeira S., Vieira M. N., Marques J. E., Pereira R. (2014), *International Journal of Phytoremediation*, 16, p. 1228-40.
- [21] Rofkar J. R., Dwyer D. F., Bobak D. M. (2014), *International Journal of Phytoremediation*, 16, p. 155-66.
- [22] Doğanlar Z. B. (2013), *Chemical Speciation and Bioavailability*, 25, p. 79-88.
- [23] Leblebici Z., Aksoy A. (2011), *Water Air and Soil Pollution*, 214, p. 175-84.
- [24] Horvat T., Vidakovic-Cifrek Z., Orescanin V., Tkalec M., Pevalek-Kozlina B. (2007), *Science of the Total Environment*, 384, p. 229-38.
- [25] Antunes P. M. C., Scornaienchi M. L., Roshon H. D. (2012), *Chemosphere*, 88, p. 389-94.
- [26] Drost W., Matzke M., Backhaus T. (2007), *Chemosphere*, 67, p. 36-43.
- [27] Radic S., Babic M., Skobic D., Roje V., Pevalek-Kozlina B. (2010), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, p. 336-42.
- [28] Obermeier M., Schröder C. A., Helmreich B., Schröder P. (2015), *Environmental Science and Pollution Research*, DOI: 10.1007/s11356-015-5139-6.
- [29] Zhao Z., Shi H., Duan D., Li H., Lei T., Wang M., Zhao H., Zhao Y. (2015), *Aquatic Toxicology*, 164, p. 92-8.
- [30] Elmaci A., Ozengin N., Yonar T. (2009), *Fresenius Environmental Bulletin*, 18, p. 538-42.
- [31] Abdel Wahaab R., Lubberding H. J., Alaerts G. J. (1995), *Copper and Chromium (III) Uptake by Duckweed*. *Water Science and Technology* p. 105-10.
- [32] Basile A., Sorbo S., Conte B., Cobianchi R. C., Trinchella F., Capasso C., Carginale V. (2012), *International Journal of Phytoremediation*, 14, p. 374-87.
- [33] Hou W., Chen X., Song G., Wang Q., Chi Chang C. (2007), *Plant Physiology and Biochemistry*, 45, p. 62-9.
- [34] Megateli S., Olette R., Semsari S., Couderchet M. (2009), *Communications in agricultural and applied biological sciences*, 74, p. 923-32.
- [35] Megateli S., Dosnon-Olette R., Trotel-Aziz P., Geffard A., Semsari S., Couderchet M. (2013), *Ecotoxicology*, 22, p. 683-92.
- [36] Miretzky P., Saralegui A., Cirelli A. F. (2004), *Chemosphere*, 57, p. 997-1005.
- [37] Miretzky P., Saralegui A., Cirelli A. F. (2006), *Chemosphere*, 62, p. 247-54.
- [38] Zayed A., Gowthaman S., Terry N. (1998), *Journal of Environmental Quality*, 27, p. 715-21.
- [39] Mishra S., Mohanty M., Pradhan C., Patra H. K., Das R., Sahoo S. (2013), *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, p. 4347-59.
- [40] Mishra V. K., Tripathi B. D. (2008), *Bioresource Technology*, 99, p. 7091-7.
- [41] Olette R., Couderchet M., Eullaffroy P., (2007), *Pesticide Remediation Capability of Three Aquatic Plants: Lemna minor, Elodea canadensis, and Cabomba aquatica.*: 9th International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium.

- [42] Olette R., Couderchet M., Biagianti S., Eullaffroy P. (2008), *Chemosphere*, 70, p. 1414-21.
- [43] Ucuncu E., Tunca E., Fikirdesici S., Ozkan A. D., Altindag A. (2013), *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 91, p. 600-4.
- [44] Üçüncü E., Tunca E., Fikirdesici Ş., Altındağ A. (2013), *International Journal of Phytoremediation*, 15, p. 376-84.
- [45] Vaseem H., Banerjee T. K. (2012), *International Journal of Phytoremediation*, 14, p. 457-66.
- [46] Rahman M. A., Hasegawa H. (2011), *Chemosphere*, 83, p. 633-46.