



Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Kaldırımında Algelerin Kullanımı

Zekiye GÜÇLÜ*

Ömer Osman ERTAN

Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi, Eğirdir, ISPARTA

*Sorumlu Yazar

zekiyeguclu@ymail.com

Özet: Sularda ağır metal kirliliği, habitatta bulunan bütün organizmaları tehdit eden evsel ve endüstriyel atıkların gelişigüzel boşaltılmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, sucul alanlara boşaltmadan önce atık sularda ağır metal yükünün azaltılması gerekir. Metallerin etkili bir şekilde ekonomik olarak ortamdan çekilmesi için yeni teknolojilere dayanan yöntemler geliştirilmektedir. Bunların fizikokimyasal olanları (örn; kimyasal çöktürme, soğurum, çözücü ile ayırma, iyon değişimi, zar ayırımı) yaygın olarak atık sulardan ağır metalleri ayırmak için kullanılmaktadır. Ancak bu işlemlerin uygulanması bazen teknik ve ekonomik engellerden dolayı kısıtlanmaktadır. Atık sulardan ağır metallerin kaldırımını kapsayan yeni teknolojilerin araştırılması, değişik biyolojik materyallerin metal bağlama kapasitesi temelinde biyolojik soğurum teknolojisine doğrudan katkı sağlamaktadır. Metalce varsıl atık suların arıtımı için algelerin kullanımı, fiziksel ve kimyasal arıtımların bazı sınırlamalarının üstesinden gelebilir ve yapılan işin yüksek parasal ederini de ortadan kaldırabilir.

Anahtar Kelimeler: Alg, ağır metal, soğurum

Use of Algae in Removing Heavy Metal Ions from Wastewaters

Abstract: Heavy metal pollution in water originate in indiscriminate disposal of industrial and domestic wastes threatens all kinds of inhabiting organisms. Therefore, it is necessary to alleviate heavy metal burden of wastewater before discharging them into aquatic areas. To remove economically from the medium as an effective of metals, are being developed methods based on new technologies. Their physicochemical ones (for example; chemical precipitation, adsorption, solvent extraction, ion exchange, membrane separation) are commonly used to separate heavy metals from wastewaters. However, the implementation of these process are sometimes restricted because of technical and economic obstacles. To investigate new technologies covering treatments of heavy metals from wastewater, bioabsorption technology based on metal binding capacity of various biological materials provides a direct contribution. The use of algae for the treatment of metal enriched wastewaters can overcome some of the limitations of physical and chemical treatments and shall also eliminates the high monetary work done.

Keywords: Algae, heavy metal, sorption

GİRİŞ

Yoğunluğu 5 g/cm³'ün üzerindeki elementlere ağır metal adı verilir. Bu sıradan tanım 16'sı yapay olan 69 elementi içine almaktadır. Sözü edilen 69 element arasında antimon, arsenik, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, civa, nikel, gümüş, talyum, kalay, vanadyum ve çinko genellikle kirliliğe sebep olmaktadır [1]. Kurşun ve arsenik gibi bazı ağır metaller ise çok toksik olup, çok düşük derişimleri bile zararlı etkilere neden olabilmektedir [2]. Atık sulara ağır metaller endüstriyel ve kentsel atıklardan gelip, su ve toprak kirliliğinin temel nedenlerinden birisini oluşturmaktadır. Atık sularda bu metallerin birikimi; bölgedeki endüstrinin tipine, insanların yaşam şekline ve bilgi düzeyine göre değişir [3]. Evsel ve endüstriyel kaynaklardan gelen ağır metal kirleticilerinin sucul ekosistemler üzerine olumsuz etki yapması, besin zincirindeki toksik maddelerin birikiminin artmasına ve biyolojik çeşitliliğin azalmasına neden olmaktadır [4]. Maden, metal kaplama, elektrot kaplama, metal işleme ve petrokimya endüstrilerinin

atık sularındaki bu metaller istenmeyen derişimlerde [2]. Bu endüstrilerden gelen atık suların sık sık fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Sözü edilen sular asidik, BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı) değeri yüksek, inorganik ve organik bileşenleri, çözünmüş ya da uçabilen, kolloidal, emülsiyon ve parçacık şekillerde bulunduran, ortamda yaşayan ya da kullanan canlılar için oldukça zehirli etkiye sahip olan sulardır [5]. Ayrıca bulunduğu ortamda kalıcı olup, iz miktarlarda bulunsu bile çevreden doğal olarak elemine edilmesi zordur [6].

Alkalin çökeltme, kimyasal yükseltgenme ve indirgenme, iyon değişimi, elektrokimyasal kaldırım, süzme ve zar teknolojisi günümüzde ağır metallerin kaldırımı için kullanılan uygun teknolojilerdir [2, 5, 7, 8, 9, 10]. Buna karşın bu teknolojilerin uygulamasında zayıf seçicilik, katı kalıntıların üretimi (metalin kendi ağırlığından 10 kat daha yüksek), arıttımdan gelen tehlikeli iyonik metallerin dışarı boşaltılması, organik bileşiklerin sık sık süreci engellemesi ve 10 mg/l'den daha düşük metal derişimlerinin kaldırılmasında düşük etkiye sahip olması gibi bazı kısıtlamalar vardır [5, 9, 10]. Ayrıca atık

suyun arıtım ederinin yüksek olması ve sürekli kimyasal girişine gereksinim duyulması gibi kısıtlamaları da bulunmaktadır [10]. Yukarıda belirtilen teknolojilere ek olarak, pH değiştirilmesi ile parametrik pompalama, ters ozmoz kullanılarak filtrasyon, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon, farklı kaynaklardan hazırlanan granül haldeki aktive edilmiş karbon (GAC) kullanımı, esnek açık hücreli polieter poliüretan köpük ile tutucu madde (amonyum prolidin dithiokarbonat)'ye bağlanma gibi teknolojiler de farklı araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır [2]. Uygun edelerde çevresel olarak kabul edilebilir düzeylerde ağır metallerin derişimlerini azaltmak için yeni teknolojilere gereksinim duyulmaktadır. Biyosorpsiyon yöntemi, ağır metal giderimi için en uygun alternatiftir [7,9]. Biyosorpsiyon; biyolojik materyallerin, sulu çözeltilerdeki atık maddelerin hücre yüzeyi veya içinde akümüle edilmesidir. Bu biyolojik materyaller; mantarlar, bakteriler, algler vb. canlılardır [11]. Alglerin metal soğurum yeteneği karşılaştırılarak, diğer artııcı kaynaklardan daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Mantar ve maya gibi mikrobiyal biyomasla karşılaştırıldığı zaman, alglerin ağır metal biyosorpsiyon kapasitesi algal hücre çeperi (fiber benzeri yapıda oluşu ve farklı polisakkaritlerin şekilsiz yerleşen matriksleri bulundurması)'nden dolayı en yüksek bulunmuştur [12]. Yaygın olarak kullanılan iyon değiştiriciler ve reçinelerin metal kaldırım etkisi çok düşük ya da çözeltideki 10 mg/l metal derişiminin altındadır. Buna karşın, algler düşük metal derişimlerine sahip çözeltilerden metal iyonlarının neredeyse tamamını uzaklaştırabilmekte, algal biyomas; endüstriyel atıklardan ağır metallerin kaldırımı için biyotuzak şeklinde kullanılabilir [13]. Bu derleme, atık sulardan ağır metal iyonlarının kaldırımı için alglerin kullanımı ve soğurum mekanizmaları hakkında bilgi sunmaktadır.

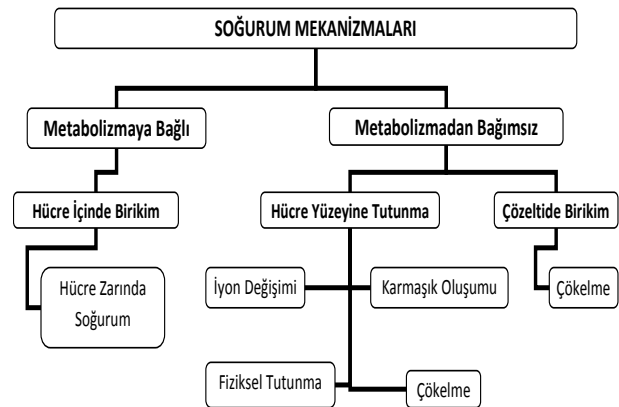
Metallerin Kaldırımında Algal Biyomasın Kullanımı

Ağır metal iyonlarının kaldırımında, algal biyomas ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Binlerce alg türü olmasına karşın, yalnızca bir kaçının metal alım yeteneği ve atık su arıtımında kullanımı araştırılmıştır. Metal soğurum çalışmaları, tatlısu yeşil algleri (*Chlorella* sp., *Cladophora* spp., *Scenedesmus* spp., *Chlamydomonas reinhardtii*), kahverengi algler (*Sargassum natans*, *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria japonica*) ve mavi-yeşil algler (*Microcystis aeruginosa* ve *Oscillatoria* gibi) ile yürütülmektedir. Mikroalgler kolaylıkla kültüre edilebilmekte ve bazı türleri büyük miktarlarda ticari olarak üretilebilmektedir [13]. Metal iyonlarının bağlanması için alg türleri farklı hiyerarşiler gösterir. Genellikle, daha büyük elektronegatif metal iyonları ile daha küçük iyonik çaplı metal iyonları algal biyomas tarafından tercih edilmektedir. Alg türlerinin çoğunluğu tarafından Pb'nun diğer metallerle karşılaştırıldığında, en çoklanmış olarak çekildiği, en

iyi biyosorbentin de yüksek alginat içeriğinden dolayı kahverengi algler olduğu belirtilmektedir [14].

Soğurum çalışmaları için canlı ya da ölü mikroalgler kullanılmaktadır. Uygulamalarda, canlı biyomastan daha fazla metal bağlama özelliğinden dolayı cansız biyomasın kullanımı daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca cansız hücreler besleyici elementlere ihtiyaç duymaz ve metal iyonlarının toksisitesinden etkilenmezler. Soğurulan metaller pek çok kimyasal ve fiziksel yöntem ile biyomastan kolaylıkla alınabilir ve biyomas ekonomik olarak tekrar kullanılabilir. Abu Al-Rub vd. (2004) *Chlorella vulgaris*'in nikeli soğurumunda, soğurum etkisinin belirli tipteki canlı ve ölü biyomas arasında genellikle benzer olduğunu saptamıştır [10]. Güçlü (2009) canlı ve ölü *Scenedesmus* türlerinin bakır ve çinkoyu soğurumunda, ölü hücrelerin canlı hücrelerden metal alım kapasitesinin daha yüksek olduğunu bildirmiştir [15]. Canlı mikroalgler aracılığı ile ağır metallerin kaldırılması ile ilgili araştırmaların çoğu, yüksek pH değerlerinde, uzun süreli (7-13 günlük) yığın kültürlerde yapılmaktadır. Buna ek olarak ağır metaller, çoğunlukla güçlü asitler (nitriloasetik asit ve fulvik asit) ve metal iyonları ile kimyasal karmaşıklığı tanımlanamayan maddeler içermektedir. Bu karmaşıklar, alglerin etkin grupları için metallerle yarışından dolayı, alg temelli arıtım sistemlerinin etkinliğini azaltabilmektedir. Arıtım süresini azaltmak ve aktif olarak gelişen mikroalglerin etkinliğini artırmak için, nutrient ve metal girişi sürekliliğinde metallerin kaldırılması sürecinin etkinleştirilmesi önerilmektedir [9].

Pek çok biyolojik materyal, ağır metallerin kaldırılmasında kullanılmasına karşın, yüksek miktarda metal bağlanması temelinde büyük hacimli biyosorpsiyon işlemleri için uygun değildir. Biyomasın yüksek miktarda metal soğurumunu artırmak için çeşitli uygulamalar yapılmaktadır. Bunun için canlı algler kullanılmadan önce CaCl₂, seyreltilmiş HCl, NaOH, NaCl, ethanol, metanol, asetik asit, ksanthan gibi kimyasal maddelerle ön işlemden geçirilmektedir. Bunlar içinden özellikle CaCl₂ ile ön işlemden geçirilmiş alglerin, metal alımının arttığı pek çok araştırmacı tarafından belirtilmektedir [16, 17, 18].



Şekil 1. Mikroorganizmaların soğurum mekanizmaları [11]

Biyomasın tekrar üretilebilmesi, biyomas ve atık suyun kolaylıkla ayrılabilmesi ve yüksek miktarda metal soğurması gibi avantajlarından dolayı, son yıllarda immobilize edilmiş mikroalgler de ağır metallerin kaldırımında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [19].

Ayrıca, bazı ticari algal ürünlerin (AlgaSORB®, Chitoplex ve AMT-Bioclaim™) çeşitli toksik metaller (Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Ag, Au)'in tutulmasında ve endüstriyel atık suların temizlenmesinde etkili bir şekilde kullanıldıkları görülmüştür [7, 11, 13].

Alglerin Soğurum Mekanizmaları

Algler tarafından metallerin soğurumu, kullanılan alg türüne ve bu türlerin hücre çeperi bileşimine bağlı [20] olmakla birlikte; hücre büyüklüğü ve morfolojisi, kullanılan alg türünün fizyolojisi [20], pH, sıcaklık, metal özgülüğü [13, 20], metal derişimi ve biyomas yoğunluğu gibi birkaç etkileyici tarafından etkilenmektedir [13].

Mikroorganizmaların karmaşıklığı, hücre tarafından tutulan metaller için pek çok yolun olduğunu gösterir. Soğurum mekanizmaları bu yüzden farklıdır ve bazı durumlar hala çok iyi anlaşılammıştır. Bu mekanizmalar aşağıdaki gibi farklı ölçütlerin izlenmesi ile sınıflandırılabilir.

A) Hücre metabolizmasına bağlılığına göre, soğurum işleyişi 2 grupta sınıflandırılabilir (Şekil 1);

1. metabolizmaya bağlı
2. metabolizmadan bağımsız

B) Metalin bulunduğu yere göre soğurum 3 grupta sınıflandırılabilir;

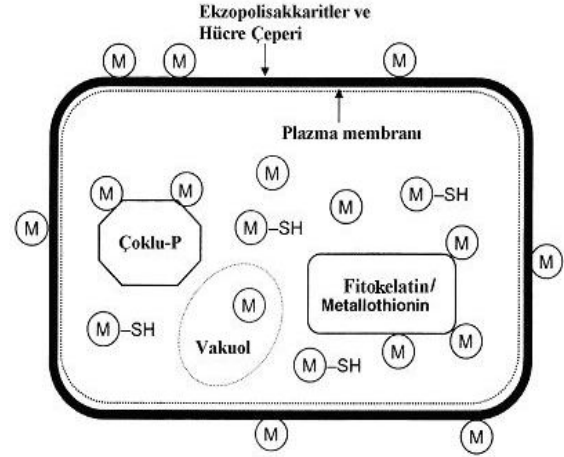
1. hücre dışında (çözeltide) birikim
2. hücre yüzeyinde tutunma
3. hücre içinde birikim

Alglerin ağır metal soğurumu, 2 süreçten oluşur. İlk süreç olan hızlı alım (pasif taşıma)'ı daha yavaş olan etkin taşıma izler. Şekil 2'de metal iyonlarının bağlanabileceği alg hücrelerinin olası noktaları gösterilmiştir. Metal birikimi; hücre yüzeyinde metalin tutulması (çeper, zar ya da dış polisakkaritler) dışında sitoplazmik organeller, fitokelatınler, metallothioninler ve diğer hücre içi moleküllere bağlanma şeklinde olur [13]

Hücre Metabolizmasına Bağlılığına Göre Soğurum Mekanizmaları

Metabolizmaya Bağlı Soğurum

Metabolizmaya bağımlı işleyiş genelde daha yavaş (saatler veya günler alır) alım olan etkin taşıma süreci olup [11, 13, 21, 22] sık sık tersinmez ve kovalent bağlanma, yüzeye tutunma, redoks tepkimeleri, hücre içine yayılım, proteinler ve diğer hücresel noktalara bağlanmayı içine alan pek çok mekanizmadan kaynaklanabilir [22]. Bu süreç, sitoplazma ve dış sınırı oluşturan hücre zarına metal iyonunun taşınması ile başlar. Metaller hücre içine girdikleri zaman hücre içi bileşenlerine ya da çöktülerine bağlanabilirler. Uygun işlevsel gruplar ya da



Şekil 2. Tipik alg hücreindeki metal bağlama yerleri. M, metal türlerini; -SH, sülfidril gruplarını temsil eder [13]

metal kofaktörlü biyolojik makromoleküller ve enzimler metallerden etkilenebilirler. Cyanobakteri ve bazı ökaryotik alglerin kofullarındaki hücre içi proteinlere metallerin bağlanması ve polifosfat yapılarında birikim ile detoksifiye olması olasıdır [13]. Alg bünyesindeki lipidler hidrofobik kimyasalları güçlü şekilde çektiklerinden, özellikle lipidce zengin doku ve hücre içi yapılarda birikirler [21].

Metabolizmadan Bağımsız Soğurum

Hücre yüzeyindeki işlevsel gruplar ve metal arasındaki fizikokimyasal etkileşim sırasında fiziksel soğurum, iyon değişimi ve karmaşık oluşumu gerçekleşir. Buna hücre yüzeyinde soğurum denir ve metabolizmadan bağımsız süreçlerdir (Şekil 1). Bu fizikokimyasal metal soğurumu, hızlı bir süreç olup (birkaç sn ya da dakika) metaller geri kazanılabilir [13, 22].

Algal hücre çeperinde, hücre yüzeyine negatif yük veren hidroksil (-OH), fosforil (-PO₃O₂), amino (-NH₂), karboksil (-COOH), sülfidril (-SH) gibi pek çok işlevsel grup vardır. Suda metal iyonları genellikle katyonik şekilde olduğundan, hücre yüzeyine tutunabilmektedir. İşlevsel gruplar; peptidoglikan, teikoik asit, polisakkarit ve proteinler gibi çeşitli hücre çeperi öğeleri ile birleşmektedir. Hücre çeperi bileşenlerinin dağılımı ve bolluğu alg gruplarına göre değiştiğinden, işlevsel grupların sayısı ve çeşidi de alg gruplarına göre değişir. Farklı hücre çeperi bileşenleri arasında polisakkaritler ve proteinler metal bağlama noktalarının en önemlileridir [13].

Farklı metal iyonlarının soğurumuna sülfat, amino ve hidroksil gruplarının katıldığı, fakat katılımın karboksil gruplardan daha düşük ölçüde olduğu gösterilmiştir [13].

Hücre çeperindeki polisakkaritlerin karboksil ucu, alglerin ağır metal soğurumunda önemli düzeyde işlevseldir. Diğer işlevsel gruplar (sülfat ve amino gibi) metallerin tutulmasında oran olarak daha az görev almaktadır [13].

Metalin Bulunduğu Yere Göre Soğurum Mekanizmaları

Hücre Zarı İçine Taşınım

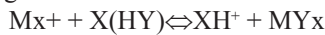
Bu soğurum çeşidi sadece canlı hücrelerle gerçekleşir ve hücre metabolizması ile ilgilidir. Ne yazık ki, soğurum araştırmaları yüksek metal derişimlerinde bazı elementlerin toksik olmaları nedeniyle yapılamamaktadır. Bu yüzden bu mekanizma ile ilgili çok az bilgi vardır. Mikrobiyal hücre zarı içine ağır metallerin taşınımı, potasyum, magnezyum ve sodyum gibi metabolik olarak esansiyel iyonların taşınmasında kullanılan mekanizma ile aynıdır [11].

Fiziksel Tutunma

Bu soğurum mekanizmasındaki olay van der Waals kuvvetleri ile ilişkilidir. Zayıf van der Waals çekimi tutulan madde ve tutucu yüzey arasında gözlenmiştir. Bu görüşe termodinamik açıdan bakıldığında, fiziksel tutunma kendiliğinden (negatif Gibbs enerjisi) ve ekzotermik (ΔH° 'ın negatif değeri)'tir. Fiziksel tutunma biyosorpsiyon sürecinde önemli bir rol oynamaz. Bununla beraber, birkaç çalışmada önemli olduğu belirtilmiştir [6]. Kuyucak ve Volesky (1988) ölü alg, mantar ve maya biyokütelleri tarafından uranyum, kadmiyum, çinko, bakır ve kobalt soğurumunda, hücre çeperi ve solusyondaki iyonlar arasında elektrostatik çekimler olduğu varsayımını savunmaktadır [23]. Bakırın bir bakteri olan *Zoogloea ramigera* ve alg *C. vulgaris* [24] ile, kromun mantar *Ganoderma lucidum* ve *Aspergillus niger* ile soğurumlarında elektrostatik etkileşimler etkili olmaktadır [25].

İyon Değişimi

İyon değişimi tersinir bir kimyasal tepkimedir. Genellikle, iyon değişim mekanizması aşağıdaki eşitlik ile gösterilmektedir.



HY = Katı yüzeydeki asit noktalarının sayısı,

Mx^+ = Metal iyonu,

MY_x = Soğurulan Mx^+ [6]

İyon değişimi algal biyomas için en önemli mekanizmalardan birisi olarak gösterilmektedir [13]. Mikroorganizmaların hücre çeperinin ana yapı taşları polisakkarit içermektedir. Doğal polisakkaritlerin iyon değiştirme özelliklerinin ayrıntıları araştırılmış ve +2 değerlikli metal iyonları ile polisakkaritlerin bu iyonlara karşı gelen iyonlarının yer değiştirdiği belirlenmiştir. Deniz algleri alginatlarında genellikle doğal tuzlardan K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} bulunmaktadır. Bu metalik iyonlar, bunlara karşılık gelen Co^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} gibi iyonlarla yer değiştirir ve sonuçta metallerin soğurumu gerçekleşir [11].

Oscillatoria angustissima'ya Cu^{+2} ve Zn^{+2} bağlandıktan sonra Mg^{+2} 'un açığa çıktığı Ahuja vd. (1999)

tarafından belirtilmiştir [26]. İyon değişim kapasitesi alg türlerine göre oldukça değişkenlik göstermektedir. Farklı alglerdeki iyon değişim kapasitesinin büyük çeşitliliği hücre çeperi kompozisyonunun farklılığından kaynaklanmaktadır. Tek hücreli alglerin iyon değişim kapasitesi yüksek yüzey/hacim oranından dolayı iplikli alglerden genellikle daha büyüktür. İyon değişim kapasitesi ve sonuç olarak metal alım kapasitesi, algal biyomastaki pH'nın artışı ile artar. Bu aynı bağlanma siteleri için protonlar ile rekabetin azalmasının etkisi olarak açıklanmaktadır [13].

Karmaşık Oluşumu

Çözültiden metal giderimi, aynı zamanda metal ve etkin gruplar arasındaki etkileşim sonucunda hücre yüzeyinde karmaşık oluşumu ile de gerçekleşir. Metal iyonları kelat oluşumuyla da bağlanabilmektedir [27]. Aksu vd. (1992) *C. vulgaris* ve *Z. ramigera* ile bakır soğurumunda, hem yüzeye tutunma hem de metal ile hücre çeperi polisakkaritlerinin karboksil ve amino grupları arasında bağ oluşumu mekanizmalarının etkili olduğunu belirtmişlerdir [24]. Adhiya vd. (2002) *C. reinhardtii*'de Cd soğurumunun karboksil gruplar ile karmaşık oluşumu sonucu gerçekleştiğini bildirmiştir [28].

Çökeltme

Çökeltme, hem hücre metabolizmasına bağlı hem de metabolizmadan bağımsız olabilir. İlk durumda, çözültiden metal giderimi mikroorganizmaların aktif savunma sistemleri ile gerçekleşir. Toksik metal bulunması durumunda tepkime vererek çökebilir bileşikler üretilir. Çökeltmenin hücre metabolizmaya bağlı olmadığı durumlarda, metal ve hücre yüzeyi arasında kimyasal etkileşimler olur. Örneğin, *Rhizopus arrhizus* (mantar) ile uranyum soğurumunda bu durum son basamakta gerçekleşir; önce uranyum-kitin karmaşığı oluşur, ardından karmaşık hidroliz gerçekleşir ve hücre çeperinde hidroliz ürünü (uranilhidroksit) çökeltir [11].

SONUÇ

Sucul çevrede ağır metal kirlenmesi, üzerinde durulması gereken önemli bir konudur. Biyolojik olarak kullanılabilir şekildeki ağır metaller dokularda birikerek, canlılarda farklı düzeylerde olumsuzluklara neden olmaktadır. Son yıllarda bazı alglerle özellikle mikroalglerle yapılan araştırmalar, metal soğurumunun belirli derecede daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Bu kapsamda, atık sulardan ağır metallerin kaldırımında algal biyosorpsiyonun mevcut arıtım sistemlerine uygun bir alternatif olabileceği, özellikle doğada bol bulunan ve ucuz olan algal biyomasın solusyondan metal iyonlarının kaldırımında başarılı olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Sze KF, Lu YJ, Wong PK. 1996. Removal and recovery of copper ion (Cu^{2+}) from electroplating effluent by a bioreactor containing magnetite-immobilized cells of *Pseudomonas putida* 5X. Resources, Conservation and Recycling 18:175-193.
- [2] El-Naas MH, Abu Al-Rub F, Ashour I, Al-Marzouqi M. 2007. Effect of competitive interference on the biosorption of lead (II) by *Chlorella vulgaris*. Chemical Engineering and Processing 46:1391-1399.
- [3] Chipasa KB. 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. Waste Management 23:135-143.
- [4] Peña-Castro JM, Martínez-Jerónimo F, Esparza-García F, Cañizares-Villanueva RO. 2004a. Phenotypic plasticity in *Scenedesmus incrassatulus* (Chlorophyceae) in response to heavy metals stress. Chemosphere 57:1629-1636.
- [5] Eccles H. 1999. Treatment of metal-contaminated wastes: Why select a biological process? Trends in Biotechnology 17:462-465.
- [6] Arief VO, Trilestari K, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. 2008. Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies. Clean 36(12):937-962.
- [7] Kratochvil D, Volesky B. 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. Tibtech July 16:291-300.
- [8] Çetinkaya Dönmez G, Aksu Z, Öztürk A, Kutsal T. 1999. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. Process Biochemistry 34:885-892.
- [9] Peña-Castro JM, Martínez-Jerónimo F, Esparza-García F, Cañizares-Villanueva RO. 2004b. Heavy metals removal by the microalga *Scenedesmus incrassatulus* in continuous cultures. Bioresource Technology 94:219-222.
- [10] Abu Al-Rub FA, El-Naas MH, Ashour I, Al-Marzouqi M. 2006. Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions. Process Biochemistry 41:457-464.
- [11] Veglio F, Beolchini F. 1997. Removal of metals by biosorption: A review. Hydrometallurgy 44:301-316.
- [12] Bayramoğlu G, Arıca MY. 2009. Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu (II), Zn (II) and Ni (II): Kinetics and equilibrium studies. Bioresource Technology 100:186-193.
- [13] Mehta SK, Gaur JP. 2005. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: Progress and prospects. Critical Reviews in Biotechnology 25:113-152.
- [14] Romera E, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA. 2006. Biosorption with algae: A statistical review. Critical Reviews in Biotechnology 26:223-235.
- [15] Güçlü Z. 2009. Bazı *Scenedesmus* türlerinde bakır ve çinko iyonlarının toksik etki düzeyi ve soğurum oranının belirlenmesi. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 122 s, Isparta.
- [16] Gong R, Ding Y, Liu H, Chen Q, Liu Z. 2005. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. Chemosphere 58:125-130.
- [17] Kaewsarn P, Yu Q. 2001. Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. Environmental Pollution 112: 209-213.
- [18] Yu Q, Kaewsarn P. 1999. Fixed-bed study for copper (II) removal from aqueous solutions by marine alga *Durvillaea potatorum*. Environmental Technology 20:1005-1008.
- [19] Mehta SK, Gaur JP. 2001. Removal of Ni and Cu from single and binary metal solutions by free and immobilized *Chlorella vulgaris*. European Journal of Protistology 37: 261-271.
- [23] Kuyucak N, Volesky B. 1988. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. Biotechnology Letters 10(2):137-142.
- [24] Aksu Z, Sag Y, Kutsal T. 1992. The biosorption of copper (II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*. Environmental Technology 13:579-586.
- [25] Venkobachar C. 1990. Metal removal by waste biomass to upgrade wastewater treatment plants. Water Science and Technology 22:319-320.
- [26] Ahuja P, Gupta R, Saxena RK. 1999. Zn biosorption by *Oscillatoria angustissima*. Process Biochemistry 34: 77-85.
- [27] Cabral JPS. 1992. Selective binding of metal ions to *Pseudomonas syringae* cells. Microbios 71:47-53.
- [28] Adhya J, Cai X, Sayre RT, Traina SJ. 2002. Binding of aqueous cadmium by the lyophilized biomass of *Chlamydomonas reinhardtii*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 210:1-11.