



## Biyosorpsiyon ve Mikroorganizmalar

Ender BOZANTA\*

Gülten ÖKMEN

Muğla Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Kötekli, Muğla, Türkiye

\*Sorumlu Yazar

e-posta: enderbozanta@gmail.com

Geliş Tarihi : 29 Mayıs 2011

Kabul Tarihi : 17 Ağustos 2011

### Özet

Toprak, su, havaya toksik metallerin artan sirkülasyonu ve bunların insan besin zincirine kaçınılmaz transferi önemli bir çevre sorunu olmaya devam etmektedir. Sıvı atıklardan ağır metallerin uzaklaştırılması için çok sayıda metot geliştirilmiştir, presipitasyon, buharlaşma, elektrokaplama, iyon değişimi, membran prosesleri gibi. Ancak bu metotlar öngörülme metal giderimi, yüksek reaktif ihtiyacı ve toksik çamur üretimi gibi çeşitli dezavantajlara sahiptir. Bu bağlamda, yeni çevre dostu, ekonomik ve etkili metal adsorbenti için araştırmalar bakteriyel ve algal biyomas gibi biyomateryaller üzerinde odaklanmıştır. Biyosorpsiyon, endüstriyel atıkların giderimi için umut verici alternatif bir yöntemdir, bunun başlıca nedeni düşük maliyetinin olması ve yüksek metal bağlama kapasitesidir. Biyosorpsiyon metabolizma yoluyla aktif olarak veya bazı fiziksel ve kimyasal proseslerle pasif olarak meydana gelebilir. Ölü biyomasın kullanımına dayalı biyosorpsiyon teknolojisi toksisite sınırlamalarının olmaması, besin kaynağına ihtiyaç göstermemesi ve uygun desorpsiyon metodu ile bağlı metal türlerinin iyileştirilmesi gibi bazı önemli avantajlar sunmaktadır. Alg, bakteri, siyanobakteri, mantar ve mayaların potansiyel metal biosorbentleri oldukları, metal iyon tutucu özellikleri ve solusyondaki ağır metal iyonlarının konsantrasyonunu azaltabilmesi nedeniyle ispat edilmiştir. Biosorbentler karboksil, imidazol, sülfidril, amino, fosfat, sülfat, thioether, fenol, karbonil, amid ve hidroksil kısımları içine alan çeşitli fonksiyonel alanları içermektedir. Biosorbentler ucuzdur, sulu ortamdan özellikle ağır metallerin, metalik elementlerin giderimi için çok etkili alternatiflerdir. Bu derleme biyosorpsiyon ve mikrobiyal sorbentlere genel bir bakış sağlamaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Biyosorpsiyon, mikroorganizmalar, biosorbentler

## Biosorption and Microorganisms

### Abstract

The increased circulation of toxic metals through the soils, water, air and their inevitable transfer to the human food chain remains an important environmental issue. A number of methods have been developed for the removal of heavy metals from liquid wastes such as precipitation, evaporation, electroplating, ion exchange, membrane processes etc. However, these methods have several disadvantages such as unpredictable metal ion removal, high reagent requirement, generation of toxic sludge, etc. In this respect, the search for a new ecofriendly, economical and effective metal adsorbent is focused on biomaterials such as bacterial and algal biomass. Biosorption is a promising alternative method to treat industrial effluents, mainly because of its low cost and high metal binding capacity. Biosorption may occur actively through metabolism or passively through some physical and chemical processes. Biosorption technology based on the utilization of dead biomass offers certain major advantages such as lack of toxicity constraints, non-requirement of nutrient supply, and recovery of bound metal species by an appropriate desorption method. Algae, bacteria, cyanobacteria, fungi and yeasts have proved to be potential metal biosorbents, due to metal sequestering properties and can decrease the concentration of heavy metals ions in solution. The biosorbents contains variety of functional sites including carboxyl, imidazole, sulphhydryl, amino, phosphate, sulfate, thioether, phenol, carbonyl, amide and hydroxyl moieties. Biosorbents are cheaper, more effective alternatives for the removal of metallic elements, especially heavy metals from aqueous solution. This review provides an overview of biosorption and microbial sorbents.

**Key words:** Biosorption, microorganisms, biosorbents

## GİRİŞ

Günümüzde metaller madencilik, metalurji, elektronik, elektro kaplama, metal cilalama gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Son endüstriyel atıklarda metal iyonlarının varlığı istenmez çünkü hem ileri yapılı hem de basit canlılar için oldukça toksik etkiye sahiptirler. Belli çevresel şartlar altında metallerin toksik seviyede birikimi ekolojik anlamda zarara neden olmaktadır. Civa, kurşun, kadmiyum

ve krom toksik olmasına rağmen bakır, nikel, kobalt ve çinko toksik değildir ancak bu metallerin yaygın kullanımı ve çevrede artan düzeyleri ciddi bir kaygı yaratmaktadır. Uranyum gibi radyoaktif metaller ise yüksek toksisite ve radyoaktiviteye sahiptir, küçük konsantrasyonları bile ciddi boyutta tehdit oluşturmaktadırlar [66].

Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde, endüstriyel işlemler sonucu deşarj edilen kirleticilerle ilgili olarak sıkı çevresel düzenlemeler yapılmaktadır. Bu nedenle fabrikalardan

gelen deşarjları kabul edilebilir seviyelerde kirletici konsantrasyonuna düşürebilmek ve alanda veya fabrika içi faaliyetleri geliştirebilmek için çeşitli teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak atık su iyileştirme faaliyetini seçmeden önce laboratuvar ve mühendislik boyutunun sistem dizaynından önce tamamlanması gerekir [66].

Metalleri çevresel etkileri ya da mikroorganizma etkileşimleri açısından çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Toksikiteslerine göre metaller üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar;

- Toksik metaller: civa, kurşun, kadmiyum ve krom VI
- Yüksek konsantrasyonu çevresel kaygı yaratan metaller: bakır, nikel, kobalt ve çinko
- Yüksek toksisite ve radyoaktif olanlar: uranyum vb.

Doğada metal kirliliğine neden olan çok sayıda uygulama alanı bulunmaktadır. Bu kirlilikte en önemli yeri tutan endüstriyel uygulamaların madencilik, çöp fırınları, radyoaktif metallerin işlenmesi, metal ile kaplama işlemleri (elektronik eşyaların kaplanması), boyaların kullanımı, atık piller, pestisidler ve egsoz gazı alanlarındadır [1].

#### Metallerin ekosistem ve mikroorganizmalar üzerine etkisi

Endüstriyel atık suların bırakılması sonucu suyun ağır metal kirliliği, sucul ekosistemleri tehdit eden sorunlardan biridir. Endüstriyel aktivitelerinin giderek yaygın olarak kullanımının artması çevredeki ağır metallerin de hızla artmasına yol açmaktadır. Ağır metaller çevreye, hayvanlara ve insanlara ciddi toksik etkiler de bulunmaktadır. Metaller diğer toksik kirleticilerden farklı olarak biyodegrade olmazlar ve canlı dokular içerisinde birikebilir ve sonuç olarak ta besin zincirinde yoğun olarak bulunabilirler [9].

Metaller, mikroorganizmaların hücre zararını, sitoplazmasını, metabolizmasını ve yapısal işlevlerini bozmak suretiyle olumsuz yönde etkilemektedirler. Metabolizma üzerindeki etkileri ise transkripsiyonun inhibisyonu, hücre membranının bozulması, translasyonun inhibisyonu, DNA tahribi, hücre bölünmesinin inhibisyonu ve protein denatürasyonudur.

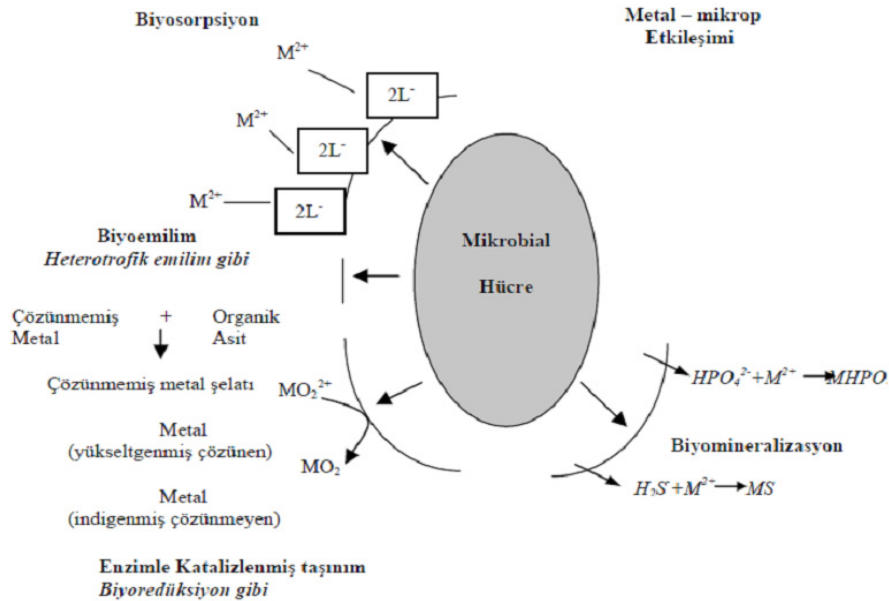
Ancak mikroorganizmalar bünyelerine çeşitli yollarla giren metallerin toksisitesinden korunmak için bazı savunma mekanizmaları geliştirmiştir. Bu savunma mekanizmaları arasında; pozitif yüklü iyonların negatif yüklü hücre yüzeyine (dış zar ya da hücre membranına) bağlanması, bu metalleri hücrenin EPS (ekzopolisakkarit) olarak ta bilinen hücre dışı polimerik maddelere bağlaması, volatilasyon, hücre içinde indirgeme, moleküler pompa, hücre içinde alıkoyma, sitoplazmada metalotiyonein gibi proteinlerin üretimi, sitoplazmada metal tuzları olarak presipite etme yer almaktadır. Şekil 1' de mikroorganizmaların metaller ile etkileşim mekanizmaları özetlenmiştir.

#### Metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan metotlar

Endüstriyel atıklardaki boya ve metal iyileştirilmesi için geliştirilen teknikleri abiyotik ve biyotik metotlar olmak üzere iki ana sınıfta incelemek mümkündür. Abiyotik metotlar; presipitasyon, adsorbsiyon, iyon değişim, membran ve elektrokimyasal teknolojilerdir. Bu metotların bir çoğu pahalı, çevre dostu olmayan ve genellikle atığın konsantrasyonuna bağlı teknolojiler olduğundan uygulamada fazla rağbet görmemektedir günümüzde daha etkili, ekolojik anlamda dost ve ucuz yöntemler araştırılmaktadır [66].

Abiyotik sistemler yüksek enerji gereksinimi, yüksek maliyet nedeni ile özellikle sucul ekosistemlerdeki metallerin uzaklaştırılması için uygun görülmemektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar atıkların iyileştirilmesi için ticari ölçekte biyolojik metotlar üzerine yoğunlaşmıştır. Biyosorpsiyon bu dezavantajları taşımadığından daha çok tercih edilmektedir. Biyolojik materyaller kullanılarak atık suların ya da topraktan ağır metallerin metabolizmalar aracılığı ile biriktirilmesi ya da fizikokimyasal yollarla alımı olarak tanımlanan, biyosorpsiyon için yaygın olarak kullanılan biyosorbentler ise algler, bakteriler ve mayalardır [17, 67].

Biyolojik yöntemlerin avantajlarından biri de kirlenmiş bölgelerde *in situ* uygulamaya izin vermesi, diğeri ise biyoproses teknolojilerinin çevresel olması yani ikinci bir kirliliğe neden olmamaları ve etkili yöntemler arasında yer almasıdır [66]. Bunların dışında düşük maliyet, yüksek verim, ek besinlere



Şekil 1. Metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizmaları [31]

gereksinim olmaması, biyosorbentın rejenerasyonu, metalin geri kazanılma ihtimali de avantajları olarak görülmektedir [28].

#### **Biyosorpsiyon üzerine etki eden faktörler**

Özellikle biyolojik olarak parçalanması zor olan kirleticilerin (metal ve boya) sudan uzaklaştırılması için kullanılan bu teknikte kirleticiler bakteri, fungus ve algler gibi biyolojik materyallere bağlanmaktadır. Günümüz çalışmaları kesikli denemelerde süreci etkileyen faktörler üzerine odaklanmıştır. Bu faktörler arasında; solusyon pH'ı, sıcaklık, iyonik kuvvet, biyosorbent dozu, biyosorbent boyutu, ilk solut konsantrasyonu, çalkalama hızı yer almaktadır.

Solusyon pH'ı biyosorpsiyonda önemli rol oynamaktadır. Yüksek solusyon pH'ında metal komplekslerinin çözünabilirliği presipitasyonu takiben azalır bu da prosesi komplike hale getirmektedir. Örneğin bakteriyel biyokütle ile metal iyonlarının biyosorpsiyonu süresince iyon değişim mekanizması ile metal katyonlarının bağlanmasından sorumlu negatif yüklü karboksil gruplarından ( $pK_a=3-5$ ) dolayı biyosorpsiyon pH'ının 3-6 olması uygun bulunmuştur [66].

Metal alımının pH'a bağlı olması, sorpsiyon ortamının yüzeyindeki protonlar ve metal katyonları arasındaki rekabetle ilişkilidir. Düşük pH'ta  $H^+$  iyonu konsantrasyonu fazla olacağından metal katyonundan ziyade hücre yüzeyine daha çok  $H^+$  iyonu tutunacaktır. Hücre yüzeyleriyle metal arasındaki bu farklı kimyasal etkileşmeler sonucunda metal iyonları için çeşitli pH'larda farklı tutma kapasiteleri olabilmektedir. Solusyonun kimyası bakteriyel yüzey kimyasını da etkilemektedir. pH arttıkça solusyondaki metal iyonları hidrolize uğramaktadır.

Metal alımını etkileyen faktörlerden bir diğeri ise sıcaklıktır. Biyosorpsiyon 20-35°C arasındaki değerlerden daha az etkilenmektedir. Yüksek sıcaklık, sıvının kinetik enerjisini ve yüzey aktivitesini artırdığı için biyosorpsiyonu da artırmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda da biyosorbent fiziksel zarar görebilmektedir. Ağır metal iyonlarının mikroorganizmalara zayıf bağlarla bağlanması pasif veya fiziksel adsorpsiyonun bir sonucudur. Yüksek sıcaklıklarda bu bağlar kopar ve adsorpsiyonun tersinir olmasından dolayı desorpsiyonun önemi artarak hızı azaltıcı bir etki göstermektedir [66].

İyonik güç de biyosorpsiyon üzerinde etkili bir faktördür örneğin klor gibi bazı inorganik iyonlar bazı metal iyonları ile kompleks oluşturarak biyosorpsiyon prosesine etki etmektedirler [66]. Düşük biyosorbent dozları, yüksek biyosorpsiyon ürünlerini vermektedir. Biyokütle konsantrasyonunda ki artış biyosorbentın yüzey alanının artmasına neden olduğu için genellikle biyosorplanacak solütün miktarını da artırmaktadır. Böylelikle bağlanma bölgelerinin sayısı da artmaktadır. Buna karşın biyosorbentın birim ağırlık başına sorbe edilen solüt miktarı, biyosorbent dozu ile azalmaktadır.

Küçük boyutlu partiküller daha iyi biyosorpsiyon yapma yeteneğine sahip olup, daha kısa sürede dengeye ulaşmaktadırlar. Yüksek solüt konsantrasyonunda biyosorpsiyon verimi daha iyi olmaktadır, düşük solüt konsantrasyonun da ise ilk konsantrasyondan bağımsız olarak fraksiyonel sorpsiyon meydana gelmektedir. Bu nedenle biyosorbentın maksimum doygunluk potansiyelinin öncelikli olarak tanımlanması gerekmektedir [66].

#### **Biyosorbent Materyali**

Belirli mikroorganizmaların metal iyonlarına karşı güçlü biyosorbent olması mikrobiyal hücrelerin kimyasal yapısından

kaynaklanmaktadır. Bu tür biyosorbentler ölü ve metabolik olarak inaktif hücrelerdir. Bazı biyosorbentlerin biyosorpsiyon aralığı geniştir, bu tür biyosorbentler çoğunlukla ağır metalleri spesifik etkinlik olmadan bağlar ve biriktirirler, bazıları ise belirli metallere karşı spesifiktirler.

Metal giderimi için kullanılan biyosorbentler arasında bakteriler, mayalar, siyanobakteriler, funguslar, algler, endüstriyel ve tarımsal atıklar ile polisakkarit yapısındaki diğer maddeler bulunmaktadır. Tablo 1 ve 2'de ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan biyosorbentler özetlenmiştir.

Biyomaslarda metal ile etkileşime girebilecek birçok kimyasal grup bulunmaktadır. Bunlar arasında; kitinin asetamido grupları, yapısal polisakkaritler, nükleik asitlerin fosfat grupları, amino grupları, proteinlerin sülfidril ve karboksil grupları, polisakkaritlerde hidroksil ve karboksil sülfat grupları yer almaktadır.

#### **Biyosorbent Materyallerinin Hazırlanması**

Son yıllarda yapılan çalışmaların çoğu biyomasın kapasitesini artırmaya yöneliktir. Yüzeydeki bağlanma bölgelerini artırmak ya da aktifleştirmek biyosorpsiyon kapasitesini artırma yönünde etkili bir yaklaşım olmaktadır [66].

#### **Kimyasal olarak modifiye edilen biyosorbentler**

Kimyasal modifikasyon basamakları ön işlem, bağlanma bölgelerini artırma, bu bölgelerin modifikasyonu ve polimerizasyonudur. Liyofilize *Pseudomonas aeruginosa*'nın  $Cu^{+2}$  ve  $Ni^{+2}$  metallerini biyosorbe etme kapasitesinin NaOH,  $NH_4OH$  veya toluenle muamele sonucunda arttığını ancak 80°C'de ısıtarak, otoklavlama, asit, deterjan ya da aseton uygulamalarının ise işlemi inhibe ettiğini bildirmişlerdir [50].

Biyomasın kapasitesinin artırılmasında izlenen diğer bir yol da bağlanma bölgelerinin çoklu katlanmasıdır. Karboksil, amin, fosfonat, sulfonat ve hidroksil gruplarının metal/boya bağlamadan sorumlu yapılar olduğu bilinmektedir. Kapasitesi düşük fonksiyonel gruplar çeşitli kimyasal uygulamalar ile aktif bağlama gruplarına dönüştürülebilmektedir. Hidroksil gruplarına kloroasetik asit uygulayarak bu grupların yerini karboksil gruplarının almasını sağlamış, daha sonra karboksillenmiş biyomas etilendiamin ile muamele edildikten sonra aminlenmiş biyomas oluşturmak için karbodiimid ile muamele etmişlerdir. Bu çalışmada kontrolle kıyaslandığında civa sorpsiyonunun kapasitesinin % 47 oranında arttığı gösterilmiştir [24].

Biyomasın metalle etkileşime girmesi için kullanılan yollardan bir diğeri de monomerin polimerizasyonu veya doğrudan nakledilmesidir [14, 15, 16]. Polietilenimin ile yaptıkları çalışmada, bu grupları biyomasla çapraz bağlayarak krom (IV), bakır, kurşun, nikel ve arseniğe karşı sorpsiyon yeteneğini artırdığını rapor etmişlerdir.

#### **Genetik olarak modifiye edilmiş biyosorbentler**

İşlem görmemiş bir biyosorbentın metal bağlama özgülüğü zayıftır bu da iyileştirmede ve istenen metalin tekrardan döngüye kazandırılmasında zorluklara neden olmaktadır. Genetik modifikasyon; hücrelerin biriktirme özellikleri gibi seçiciliğini artırmada da potansiyel bir çözümdür. Bu yöntem daha çok genetiği değiştirilmiş bir mikroorganizmanın fermentörlerde üretilmesi sırasında uygulanabilmektedir [66].

Yüksek seçicilik ve biriktirme kapasitesine ilaveten rekombinant *E. coli* (*Neurospora crassa* metallotiyonein

**Tablo 1.** Farklı ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan mikrobiyal biyosorbentler

Metal	Organizma	pH	Giderim (mg/g)	Referanslar
Aluminyum	<i>Chryseomonas luteola</i>	5.0	55.2 (L)	[41]
Krom(VI)	<i>Aeromonas caviae</i>	2.5	284.4 (L)	[33, 34]
	<i>Bacillus thuringiensis</i>	2.0	83.3 (L)	[57]
	<i>Pseudomonas sp.</i>	4.0	95.0 (L)	[71]
	<i>Staphylococcus xylosum</i>	1.0	143.0 (L)	[71]
Bakır	<i>Bacillus sp. (ATS-1)</i>	5.0	16.3 (L)	[62]
	<i>Enterobacter sp. J1</i>	5.0	32.5 (L)	[35]
	<i>Micrococcus luteus IAM 1056</i>	5.0	33.5 (L)	[40]
	<i>Pseudomonas putida</i>	5.5	96.9 (L)	[63]
	<i>Sphaerotilus natans</i>	6.0	60 (E)	[7]
	<i>Streptomyces coelicolor</i>	5.0	66.7 (L)	[43]
	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	6.0	198.5 (L)	[48]
Kadmiyum	<i>Aeromonas caviae</i>	7.0	155.3 (L)	[33, 34]
	<i>Bacillus circulans</i>	7.0	26.5 (L)	[69]
	<i>Enterobacter sp. J1</i>	6.0	46.2 (L)	[35]
	<i>Pseudomonas sp.</i>	7.0	278.0 (L)	[71]
	<i>Staphylococcus xylosum</i>	6.0	250.0 (L)	[71]
	<i>Streptomyces rimosus</i>	8.0	64.9 (L)	[51]
Demir (III)	<i>Streptomyces rimosus</i>	MD	122.0 (L)	[53]
Kurşun	<i>Bacillus sp. (ATS-1)</i>	3.0	92.3 (L)	[62]
	<i>Corynebacterium glutamicum</i>	5.0	567.7 (L)	[10]
	<i>Enterobacter sp. J1</i>	5.0	50.9 (L)	[35]
	<i>Pseudomonas putida</i>	5.5	270.4 (L)	[63]
	<i>Streptomyces rimosus</i>	MD	135.0 (L)	[52]
Civa	<i>Bacillus sp.</i>	6.0	7.9 (L)	[21]
Nikel	<i>Bacillus thuringiensis</i>	6.0	45.9 (L)	[42]
	<i>Streptomyces rimosus</i>	6.5	32.6 (L)	[54]
Paladyum	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	2.0	128.2 (L)	[13]
Platin	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	2.0	62.5 (L)	[13]
Toryum	<i>Arthrobacter nicotianae IAM 12342</i>	3.5	75.9 (E)	[39]
	<i>Bacillus subtilis IAM 1026</i>	3.5	71.9 (E)	
	<i>Micrococcus luteus IAM 1056</i>	3.5	77.0 (E)	
	<i>Nocardia erythropolis IAM 1399</i>	3.5	73.8 (E)	
Uranyum	<i>Arthrobacter nicotianae IAM 12342</i>	3.5	68.8 (E)	[39]
	<i>Bacillus subtilis IAM 1026</i>	3.5	52.4 (E)	
	<i>Corynebacterium equi IAM 1038</i>	3.5	21.4 (E)	
	<i>Micrococcus luteus IAM 1056</i>	3.5	38.8 (E)	
	<i>Nocardia erythropolis IAM 1399</i>	3.5	51.2 (E)	
Çinko	<i>Aphanothece halophytica</i>	6.5	133.0 (L)	[23]
	<i>Pseudomonas putida</i>	7.0	6.9 (L)	[44]
	<i>Streptomyces rimosus</i>	7.5	80.0 (L)	[36]
	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	6.0	172.4 (L)	[30]

\*MD: Mevcut Değil

genini ekspre ederek) ile metal sorpsiyonunun hızlı olduğunu kanıtlamışlardır. İlk 20 dakikada kontrolden %75 daha fazla Cd sorpsiyonu gerçekleşmiştir, maksimum sorpsiyon ise bir saatten daha az sürede gerçekleşmiştir [45].

Polihistidil peptidlerden oluşan şimerik proteinli rekombinant *Staphylococcus xylosus* ve *Staphylococcus carnosus* ırklarını üretmişlerdir. Suşların yüzey proteinlerine H1 ve H2 peptidinin katılmasından dolayı nikel bağlama kapasitesi artırılmıştır [49]. Genetiği değiştirilmiş biyosorbentlerin, yüksek seçicilik özelliğine sahip olması, bunların düşük konsantrasyonlu kontamine solusyonlardan toksinleri ve diğer kirleticileri ayırmada rekabete girmesi sağlanmaktadır [66].

### İmmobilize biyosorbentler

Biyosorbent olarak mikroorganizmalar yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, hızlı ve sabit durum elde etme, düşük maliyete sahip olma ve iyi bir kütle transferi gibi avantajlara sahip olmasına rağmen bazı engellemelerle karşı karşıya kalmaktadır. Bunlardan en önemlileri katı ve sıvı fazları ayırma problemleri, biyokütle şişmesi, rejenerasyonun yapılamaması

ya da tekrardan kullanılamaması ve kolonda yüksek basınç düşmesinin meydana gelmesidir [66].

Geliştirilen tuzaklama ve çapraz bağlama gibi immobilizasyon teknikleri biyosorpsiyon için pratik olup, biyosorbenti de uygun hale sokmaktadır. Polimerik bir matriksle mikroorganizmanın immobilizasyonu özellikle paket ve akışkan yatak reaktörlerde daha iyi sonuç vermektedir. Tablo 3'de ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan immobilize biyosorbentler özetlenmiştir.

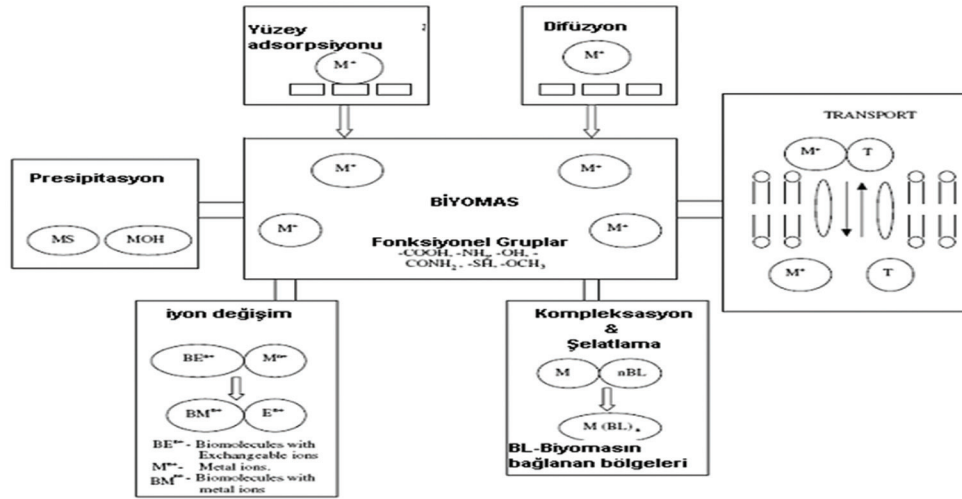
Bu yöntem partikül boyutunun kontrolüne, biyokütlenin rejenerasyonu ve tekrardan kullanımına, biyokütle ve atığın kolayca ayrılmasına, yüksek biyokütle transferine imkan tanımaktadır ve sürekli akışkanlı şartlarda minimum engel oluşturmaktadır. Immobilizasyonda kullanılan matrisler sodyum aljinat, polisulfon, poliakrilamid, poliüretandır. Başarılı bir immobilizasyon matriksi, düşük hızda bile sıvıya girmek için tüm aktif bağlanma bölgelerine izin vermelidir. *Corynebacterium glutamicum*'u bazı matrislere immobilize etmiş ve polisulfonu bu konuda en iyi çalışan matriks ve pratik immobilizasyon ajanı olarak belirlemiştir [65].

**Tablo 2.** Farklı ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan fungal biyosorbentler

Metal	Organizma	Referanslar
Altın	<i>Aspergillus niger, Mucor rouxii, Rhizopus arrhizus</i>	[25]
Gümüş, bakır, kadmiyum, kurşun	<i>Penicillium spp.</i>	
Kurşun, bakır, kadmiyum, çinko, toryum, uranyum, stronsiyum, sezyum,	<i>Penicillium, Aspergillus, Trichoderma, Rhizopus, Mucor, Saccharomyces, Fusarium</i>	[25]
Kadmiyum, kurşun, bakır	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	[12]

**Tablo 3.** Farklı ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan immobilizasyon materyalleri ile mikroalgal ve siyanobakteriyel sorbentler

Metal	İmmobilizasyon materyali	Organizma	Referanslar
Kadmiyum	Alginat	<i>Oscillatoria sp.</i>	[26]
	A-Karrajen	<i>Chlorella vulgaris; Scenedesmus acutus</i>	[60]
	<i>Sargassum sp.</i> yüzeyi	<i>Spirulina maxima; Tetraselmis chuli</i>	[11]
	<i>Ulva sp.</i> yüzeyi		
	Silika jel	<i>Spirulina platensis</i>	[47]
Sezyum	Alginat	<i>Chlorella salina</i>	[4]
Krom	Agar	<i>Anacytis nidulans</i>	[27]
	Poliüretan	<i>Chlorella vulgaris; Scenedesmus acutus</i>	[60]
Kobalt	Poliüretan	<i>Scenedesmus obliquus</i>	[61]
Bakır	Alginat	<i>Anabaena doliolum</i>	[5]
Demir	Alginat	<i>Anabaena doliolum</i>	[46]
Kurşun	Alginat	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	[6]
	<i>Luffa cylindrica</i> sünger	<i>Chlorella sorokiniana</i>	[2]
Civa	Silika Jel	<i>Chlorella vulgaris</i>	[58]
	Alginat	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	[68]
	Agaroz		
Nikel	Alginat	<i>Anabaena doliolum;</i>	[5]
Çinko	Alginat	<i>Nannochloropsis gaditana; Scenedesmus quadricauda</i>	[38, 59]
	$\alpha$ -karrajen	<i>Chlorella vulgaris; Scenedesmus acutus</i>	[60]
	Poliüretan		
Uranyumun bakır, demir, nikel, çinko karışımı	Polisülfon ve Epoksi resin	<i>Phormidium laminosum</i>	[8]



Şekil 2. Bakteriyal biyomaslarda biyosorpsiyon mekanizmaları [56]

### Biyosorpsiyon için metal seçimi

Biyosorpsiyon çalışmalarındaki metal seçimi çalışma alanına göre değişmektedir. Bütün çalışma alanları dikkate alındığında seçilen metalleri 4 ana grupta toplamak mümkündür. Bunlar; toksik ağır metaller, stratejik metaller, kıymetli metaller ve nükleit (izotop) metallerdir.

### Biyosorpsiyon Mekanizmaları

Biyosorpsiyon mekanizmaları mikroorganizma yapılarının kompleks olması nedeni ile çeşitlilik göstermektedir. Bu mekanizmalar 2 ana başlık altında toplamak mümkündür Şekil 2' de bakteriyal biyomaslarda biyosorpsiyon mekanizmaları özetlenmektedir.

Hücre metabolizmasına dayalı biyosorpsiyon;

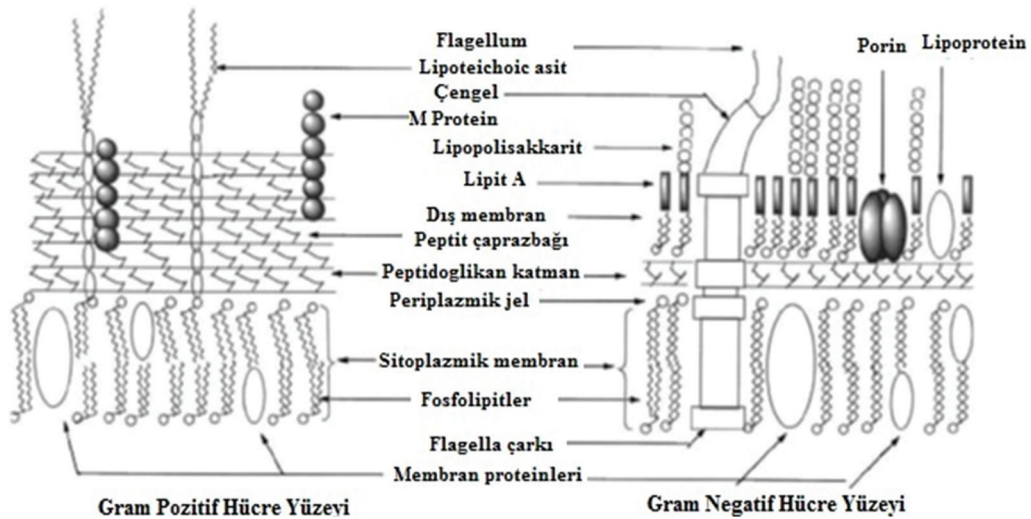
- metabolizmaya bağlı
  - metabolizmaya bağlı olmayan
- Metalin uzaklaştırıldığı bölgeye dayalı biyosorpsiyon;
- ekstrasellüler akümülyasyon / presipitasyon
  - hücre yüzeyi sorpsiyonu
  - intrasellüler (hücre içi) akümülyasyon

Metal ve hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki fizikokimyasal etkileşim sırasında fiziksel adsorpsiyon, iyon

değişimi ve kompleks oluşumu gerçekleşir ve buna hücre yüzeyinde sorpsiyon denir ve metabolizmadan bağımsızdır. Mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarı büyük oranda polisakkarit, protein ve yağlar içerir, çok sayıda metal bağlama fonksiyonel grubuna sahiptir. Bu gruplar; karboksilik, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gruplarıdır. Bu fizikokimyasal metal biyosorpsiyonu, metabolizmadan bağımsızdır ve nispeten hızlıdır; alge 5-10 dakika içerisinde gerçekleşir [18, 70, 55] ve metaller geri kazanılabilir [29, 64].

Metal bağlama süreci iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamak, hücre duvarında metal ve reaktif kimyasal gruplar arasında sitokimiyetik etkileşimdir, ikincisi ise artan metal miktarlarının inorganik birikimidir. Bakteri hücre duvarı, metal iyonları ile temasta bulunan ilk bileşendir. Ölü veya inaktif hücre ile metal sorpsiyonunun tipi ekstrasellüler olduğu için hücre duvarının kimyasal fonksiyonel grupları biyosorpsiyonda önemli rol oynamaktadır. Bakteri hücre duvarında bulunan fonksiyonel gruplar karboksil, fosfonat, amin ve hidroksil gruplarıdır [66].

Bakteri ve siyanobakterilerin hücre duvarları temelde peptid zincirleri ile birlikte N-asetilglukozamin (NAG) ve N-asetilmuramik asit (NAM) disakkaritlerini içeren



Şekil 3. Gram pozitif ve Gram negatif bakteri yüzeyi [37]

peptidoglikan tabakadan meydana gelmiştir. Gram negatif bakterilerin hücre duvarı, Gram pozitiflere nazaran daha ince olup, kuvvetli çapraz bağlara sahip değildir dış zar lipopolisakkarit (LPS), fosfolipid ve protein tabakalarından oluşmaktadır. Şekil 3' de Gram pozitif ve Gram negatif hücre yüzeyi şematize edilmektedir.

$Cd^{2+}$  biyosorpsiyonu açısından Gram pozitif ve Gram negatif bakterileri karşılaştırmışlar ve Gram pozitif bakteri hücre duvarlarında bulunan glikoproteinlerin, LPS ve fosfolipidlerden daha fazla  $Cd^{2+}$  u bağlama bölgesine sahip olduğunu ayrıca her iki grubun da metal bağlama açısından farklı kapasitelere sahip olduklarını rapor etmişlerdir. Bakteri hücre duvarlarının yapısında sadece bu yapılar metal bağlama görevi yapmazlar bundan başka Gram pozitiflerde teikoik asit ve teikronik asitte metal bağlamada önemli rol oynamaktadır. *E. coli* dış zarında bulunan fosfolipid ve LPS'nin sahip olduğu fosforil grupları da metal kationlarının bağlanabileceği muhtemel bölgeler arasında yer almaktadırlar [20].

*Streptomyces pilosus*' un karboksil gruplarının bakır bağlamadan sorumlu olduğu, bundan başka amin gruplarının da metal uzaklaştırmada etkili olduğu, katyonik metal iyonlarını şelatlamakla kalmayıp aynı zamanda hidrojen bağladığı ya da elektrostatik etkileşim sonucu anyonik metal türlerini ve boyaları adsorblayabildikleri rapor edilmiştir [19].

Metallerin bağlandığı yapılardan bir diğeri de ekstrasellüler polimerik maddelerdir (EPS). Yapılan çalışmalar da EPS' nin yüksek metal biriktirme potansiyeli ile birlikte seçici olarak metal iyonlarını bağladığı bildirilmiştir. Bu polimerler anyonik yapıya sahip olup metal kationlarını bağlamaktadırlar, bazı durumlarda meydana getirdikleri kapsül yapısı ile hücrelerin etrafındaki agregatları gevşetmektedirler [22].

Farklı pH değerlerinde metal türleri farklı yüke sahip olduklarından yüzeyler tarafından değişik şekilde adsorblanabilmektedirler. Nikel ile yapılan bir çalışmada, pH 1-7 aralığında  $Ni^{+2}$  iyonları (%90), pH 9'da (% 68) oranında adsorbe olurken, %10 oranında  $Ni_4OH_4^{+4}$  ve %8.6 oranında  $Ni(OH)^+$  oluşacak şekilde biyosorbe olmaktadır. Bazik pH değerlerinde metal presipitasyonu meydana geldiğinden biyosorbent potansiyelinin komplike olarak değerlendirilmesi gerekliliği rapor edilmiştir [32].

Biyosorbent olarak önemli bir yere sahip olan mikrofungus ve mayalar da tercih edilmektedir. Mikrofungus biyomaslar, çok iyi metal bağlama özelliği gösteren hücre duvarı yapısına sahip olduklarından biyosorpsiyonda avantajlı mikroorganizmalardır. Özellikle *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Streptovercillum* ve *Saccharomyces* biyosorpsiyonda oldukça etkili fungal cinslerdir [22].

Günümüzde biyosorpsiyon mekanizmalarının anlaşılabilmesi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Mikrobiyal biyomas üzerinde veya içerisinde metallerin yerleşimi elektron mikroskobu ve X-ışını enerji dağıtıcı (EDAX) analiz çalışmaları kullanılarak anlaşılmasına çalışılmaktadır. Kimyasal analizi için X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanmaya başlanmış olup, atom ya da moleküllerde elektronların bağlanma enerjisini tayin eden yeni bir teknik atom/iyonun oksidasyon derecesi hakkında bilgi vermektedir. Bundan başka FTIR analizi ile de biyosorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinmek mümkündür [22].

### Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon olayının kinetiği iki basamakta incelenmektedir. Birinci basamak, organizma yüzeyinde

gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimini içermektedir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge meydana gelmektedir. Pasif giderim adı verilen bu hızlı giderim genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucu gerçekleşmektedir. Metal alımında ikinci basamak ise aktif giderimdir. Bu basamak metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınmasını içeren, metabolik aktiviteye bağlı daha yavaş ve hücre içi giderim basamağıdır.

Ağır metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır. Adsorpsiyon izotermi biyosorpsiyon olayını ifade eden hız denklemleridir. Biyosorpsiyon sırasında hız denklemleri, biyokütle yüzeyine adsorplanan metal iyonu miktarı ( $q_d$ ) ve çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı ( $C_d$ ) arasında kurulmaktadır. Biyosorpsiyon dengesi, su ve atıksu arıtma uygulamaları verilerinin analiz edilmesinde yaygın olarak kullanılabilen Langmuir veya Freundlich adsorpsiyon izotermi ile gösterilmektedir.

Langmuir denklemi, biyokütle yüzeyinin tekli tabaka halinde kaplanması durumunda geçerli olmaktadır. Bu denklem aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$q_d = (Q^0 b C_d) / (1 + b C_d)$$

- $q_d$ : Biyokütle yüzeyine adsorplanan metal iyonu miktarı,  
 $C_d$ : Çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı,  
 $Q^0$ : Adsorblayıcı yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması durumunda biyokütlenin birim miktarı için gerekli maksimum metal iyonu miktarı,  
 $b$ : Adsorpsiyon entalpisini ile ilgili bir sabit.

Freundlich denklemi ise heterojen bir yüzey üzerindeki adsorpsiyonu temel almaktadır. Bu denklem aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (2)$$

- $K_F$ : Biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi,  
 $n$ : Adsorpsiyon şiddeti (kapasitesi) üzerine derişimin etkisi.

Freundlich izotermi çok yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, Langmuir modelinin aksine tekli tabaka adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermez. Langmuir ve Freundlich denklemlerindeki  $K_F$ ,  $n$ ,  $Q^0$ ,  $b$  değerlerini tayin etmek için bu eşitlikler doğrusallaştırılır. Freundlich eşitliğinin doğrusallaştırılması ile eğimi  $1/n$  ve kayması  $\ln K_F$  olan bir doğru elde edilir. Langmuir eşitliğinin doğrusal şekli, eğimi  $1/Q^0 b$  ve kayması  $1/Q^0$  olan bir doğru denklemdir [3].

### KAYNAKLAR

- [1] Ahalya N., Ramachandra T. V., Kanamadi R. D. 2003. Biosorption of Heavy Metals. Res.J.Chem.Enviro 7(4):71-79.
- [2] Akhtar N., Iqbal J., Iqbal M. 2004. Removal and recovery of nickel(II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies. J. Hazard. Mater. 108:85-94.
- [3] Aslan S., Bozkurt Z., Tekeli A. N., 2007. Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions by biosorption processes. Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi. 25(2):209-21.

- [4] Avery S. V, Codd G. A., Gadd G. M. 1993. Salt-stimulation of caesium accumulation in the euryhaline microalga *Chlorella salina*: potential relevance to the development of a biological Cs-removal process. *J. Gen. Microbiol.* 139:2239–2244.
- [5] Bayramoğlu G., Arica M. Y. 2009. Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Calcium alginate for biosorption of Cu (II), Zn (II) and Ni (II): kinetics and equilibrium studies. *Bioresour. Technol.* 100:186–193.
- [6] Bayramoğlu G., Tuzun I., Celik G., Yilmaz M., ve Arica M.Y. 2006. Biosorption of mercury(II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. *Int. J. Miner. Process.* 81:35–43.
- [7] Beolchini F., Pagnanelli F., Toro L., ve Vegliò F. 2006. Ionic strength effect on copper biosorption by *Sphaerotilus natans*: equilibrium study and dynamic modelling in membrane reactor. *Water Res.* 40:144–52.
- [8] Blanco A., Sanz B., Llama M.J. ve Serra J. L. 1999. Biosorption of heavy metals to immobilized *Phormidium laminosum* biomass. *J. Biotechnol.* 69:227–240. break minerals”, *Microbiology Today*, 29, 67-69, 2002.
- [9] Ceribasi I. H., Yetis U. 2001. Biosorption of Ni(II) and Pb(II) by *Phanerochaete chrysosporium* from a binary metal system – kinetics. *Water SA* 27:15–20.
- [10] Choi S. B., Yun Y. S. 2004. Lead biosorption by waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* generated from lysine fermentation process. *Biotechnol Lett.* 26:331–6.
- [11] da Costa A. C. A., de Franca F. P. 1996. The use of seaweeds as immobilization supports for microorganisms used in continuous cadmium biosorption. *Biotechnology Techniques.* 10:761–766.
- [12] Day R, Denizli A, Arica MY. 2001. Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresour Technol.* 76:67–70.
- [13] de Vargas I., Macaskie L. E., Guibal E. 2004. Biosorption of palladium and platinum by sulfate-reducing bacteria. *J Chem Technol Biotechnol.* 79:49–56.
- [14] Deng S., Ting Y. P. 2005a. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb (II) and Ni (II). *Water Res.* 39:2167–77.
- [15] Deng S., Ting Y. P. 2005b. Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of Cu (II) and Cd (II) biosorption. *Langmuir.* 21:5940–8.
- [16] Deng S., Ting Y. P. 2005c. Polyethylenimine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr (VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms. *Environ Sci Technol.* 39:8490–6.
- [17] Fourest E., Roux J. C. 1992. Heavy metal biosorption by fungal mycelia by-products: Mechanisms and influence of pH. *Appl. Microbiol. Biotech.* 37:399–403.
- [18] Gadd G. M., De Rome, L. 1988. Biosorption of copper by fungal melanine. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 29:610–617.
- [19] Golab Z., Breitenbach M. 1995. Sites of copper binding in *Streptomyces pilosus*. *Water Air Soil Pollut.* 82:713–21.
- [20] Gourdon R., Bhende S., Rus E., and Sofer S. S. 1990. *Biotech Lett.* 12(11):8
- [21] Green-Ruiz C. 2006. Mercury(II) removal from aqueous solutions by nonviable *Bacillus sp.* from a tropical estuary. *Biores Technol.* 97:1907–11.
- [22] Gupta R., Ahuja P., Khan S., Saxena R. K., and Mohapatra H. 2000. Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Current Science.* 78,8:967-73.
- [23] Incharoensakdi A., Kitjahn P. 2002. Zinc biosorption from aqueous solution by a halotolerant cyanobacterium *Aphanothece halophytica*. *Curr. Microbiol.* 45:261–4.
- [24] Jeon C., Höll W. H. 2003. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Res.* 37:4770–80.
- [25] Kapoor A., Viraraghavan T. 1997. Heavy-metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Biores. Technol.* 61 (3), 221–227.
- [26] Katircioglu H., Aslim B., Turker A. R., Atici T., ve Beyatli Y. 2008. Removal of cadmium (II) ion from aqueous system by dry biomass, immobilized live and heat-inactivated *Oscillatoria sp.* H1 isolated from freshwater (Mogan Lake). *Bioresour. Technol.* 99:4185–4191.
- [27] Khattar J. I. S., Sarma T. A., Singh D. P. 1999. Removal of chromium ions by agar immobilized cells of the cyanobacterium *Anacystis nidulans* in a continuous flow bioreactor. *Enzyme Microb. Technol.* 25:564–568.
- [28] Kratochvil D., Volesky B. 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *TIBTECH.* 16:291–300.
- [29] Kuyucak N., Volesky B. 1988. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnol. Lett.* 10:137-142.
- [30] Liu H. L., Chen B. Y., Lan Y. W., and Cheng Y. C. 2004. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*. *Chem Eng. J.* 97: 195–201.
- [31] Lloyd J. R. 2002. Bioremediation of metals; the application of microorganisms that make and break minerals. *Microbiology Today*, 29: 67-69.
- [32] López A., Lázaro N., Priego J. M., and Marqués A. M. 2000. Effect of pH on the biosorption of nickel and other heavy metals by *Pseudomonas fluorescens* 4F39. *J. Ind. Microbiol. Biotech.* 24:146–51.
- [33] Loukidou M. X., Karapantsios T. D., Zouboulis A. I., and Matis K. A. 2004a. Diffusion kinetic study of cadmium(II) biosorption by *Aeromonas caviae*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79:711–9.
- [34] Loukidou M. X., Karapantsios T. D., Zouboulis A. I., and Matis K.A. 2004b. Diffusion kinetic study of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43:1748–55.
- [35] Lu W. B., Shi J. J., Wang C. H., and Chang J. S. 2006. Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter sp.* J1 possessing high heavy-metal resistance. *J. Hazard Mater.* 134:80–6.
- [36] Mameri N., Boudries N., Addour L., Belhocine D., Lounici H., Grib H., and Pauss A. 1999. Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass. *Water Res.* 33:1347–54.
- [37] Moat A. G., Foster J. W., 2002. Spector M.P. editors. *Microbial physiology.* New York: Wiley-Liss. Inc..
- [38] Moreno-Garrido I., Codd G. A., Gadd G. M., and Lubian L. M. 2002. Cu and Zn accumulation by calcium alginate immobilized marine microalgal cells of *Nannochloropsis gaditana* (eustigmatophyceae). *Cienc. Mar.* 28:107–119.



- [39] Nakajima A., Tsuruta T. 2004. Competitive biosorption of thorium and uranium by *Micrococcus luteus*. J. Radioanal Nucl. Chem. 260:13–8.
- [40] Nakajima A., Yasuda M., Yokoyama H., Ohya-Nishiguchi H., and Kamada H. 2001. Copper biosorption by chemically treated *Micrococcus luteus* cells. World J. Microbiol. Biotechnol. 17:343–7
- [41] Özdemir G., Baysal S. H. 2004. Chromium and aluminum biosorption on *Chryseomonas luteola* TEM05. Appl. Microbiol. Biotechnol. 64:599–603.
- [42] Öztürk A. 2007. Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. J. Hazard Mater. 147:518–23.
- [43] Öztürk A., Artan T., Ayar A. 2004. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2). Colloids Surf B Biointerfaces. 34:105–11.
- [44] Pardo R., Herguedas M., Barrado E., and Vega M. 2003. Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas putida*. Anal. Bioanal. Chem. 376:26–32.
- [45] Pazirandeh M., Chrisey L. A., Mauro J. M., Campbell J. R., and Gaber B. P. 1995. Expression of the *Neurospora crassa* metallothionein gene in *Escherichia coli* and its effects on heavy-metal uptake. Appl. Microbiol. Biotechnol. 43:1112–7.
- [46] Rai L. C., Mallick N. 1992. Removal and assessment of toxicity of Cu and Fe to *Anabaena doliolum* and *Chlorella vulgaris* using free and immobilized cells. World J. Microb. Biotechnol. 8:110–114.
- [47] Rangasayatorn N., Pokethitiyook P., Upatam E. S., and Lanza G. R. 2004. Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. Environ. Int. 30:57–63.
- [48] Ruiz-Manriquez A., Magana P. I., López V., and Guzmán R. 1997. Biosorption of Cu by *Thiobacillus ferrooxidans*. Bioprocess Eng. 18:113–8.
- [49] Samuelson P., Wernérus H., Svedberg M., and Stahl S. 2000. Staphylococcal surface display of metal-binding polyhistidyl peptides. Appl. Environ. Microbiol. 66:1243–8.
- [50] Sar P., Kazy S. K., Asthana R. K., and Singh S. P. 1999. Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*. Int. Biodeterior. Biodegrad. 44:101–10.
- [51] Selatnia A., Bakhti M. Z., Madani A., Kertous L., and Mansouri Y. 2004a. Biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. Hydrometallurgy. 75:11–24.
- [52] Selatnia A., Boukazoula A., Kechid N., Bakhti M. Z., Chergui A., and Kerchich Y. 2004b. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. Biochem. Eng. J. 19:127–35.
- [53] Selatnia A., Boukazoula A., Kechid N., Bakhti M. Z., and Chergui A. 2004c. Biosorption of Fe<sup>3+</sup> from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. Process Biochem. 39:1643–51.
- [54] Selatnia A., Madani A., Bakhti M. Z., Kertous L., Mansouri Y., and Yous R. 2004d. Biosorption of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. Min. Eng. 17:903–11.
- [55] Stevenson R. J., Bothwell M. L., Lowe R. L. 1996. Algal Ecology, Freshwater benthic ecosystems. Academic Press, 753s, California.
- [56] Sud D., Mahajan G., Kaur M. P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions, Bioresource Technology 99:6017–6027.
- [57] Şahin Y., Öztürk A. 2005. Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. Process Biochem. 40:1895–901
- [58] Tajés-Martínez P., Beceiro-González E., Muniategui-Lorenzo S., and Prada-Rodríguez D. 2006. Micro-columns packed with *Chlorella vulgaris* immobilised on silica gel for mercury speciation. Talanta. 68:1489–1496.
- [59] Tam N. F. Y., Wong Y. S., Wong M. H. 2009. Novel technology in pollutant removal at source and bioremediation. Ocean Coast. Manage. 7:368–373.
- [60] Travieso L., Canizares R. O., Borja R., Benitez F., Dominguez A. R., Dupeyron R., and Valiente V. 1999. Heavy metal removal by microalgae. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 62:144–151.
- [61] Travieso L., Pellon A., Benitez F., Sanchez E., Borja R., O’Farrill N., and Weiland P. 2002. BIOALGA reactor: preliminary studies for heavy metals removal. Biochem. Eng. J. 12:87-91.
- [62] Tunalı S., Cabuk A., Akar T. 2006. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. Chem. Eng. J. 115:203–11.
- [63] Uslu G., Tanyol M. 2006. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead(II) and copper(II) ions onto *Pseudomonas putida*: effect of temperature. J. Hazard Mater. 135:87–93
- [64] Veglio F., Beolcini F. 1997. Removal of metals by biosorption: a review. Hydrometallurgy. 44:301-316.
- [65] Vijayaraghavan K., Yun Y. S. 2007. Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution. J. Hazard Mater. 141:45–52.
- [66] Vijayaraghavan K., Yun Y. S. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnology Advances 26:266–291.
- [67] Volesky B. 1986. Biosorbent Materials Biotechnol. Bioeng. Symp. 16: 121-126
- [68] Wilkinson S. C., Goulding, K. H., Robinson P. K. 1990. Mercury removal by immobilized algae in batch culture systems. J. Appl. Phycol. 2:223–230.
- [69] Yilmaz E. I., Ensari N. Y. 2005. Cadmium biosorption by *Bacillus circulans* strain EB1. World J. Microbiol. Biotechnol. 21:777–9.
- [70] Zhang W. X., Majidi V. 1994. Monitoring the cellular response of *Stichococcus bacillaris* to exposure of several different metals using *in vivo* P-31 NMR and other spectroscopic techniques. Environ. Sci. Technol. 28:1577-1581.
- [71] Ziagova M., Dimitriadis G., Aslanidou D., Papaioannou X., Tzannetaki E. L., and Liakopoulou-Kyriakides M. 2007. Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudomonas sp.* in single and binary mixtures. Biores. Technol. 98:2859–65.