

Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları

Biosorption, adsorption, phytoremediation methods and applications

Rasim HAMUTOĞLU¹, Adnan Berk DİNÇSOY², Demet CANSARAN-DUMAN², Sümer ARAS¹

ÖZET

Çevre kirliliği günümüzde önemli bir sorun teşkil etmektedir. Çevre kirlenmelerine maruz kalmış alanlarda kullanılan remediasyon tekniği genellikle yüksek maliyetli olmaktadır. Endüstriyel atıklardan metallerin uzaklaştırılması için fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yerine biyolojik moleküllerin kullanımı, alternatif ve oldukça etkili yöntemdir. Metal gideriminde biyolojik moleküllerin kullanıldığı uygulamalar arasında biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri yer almaktadır. Biyosorpsiyon, sulu ortamlardan metal iyonlarının biyokütle tarafından alınmasıdır. Biyosorbent yüzeyinde tutulacak çözünmüş maddelerin biyokütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekmektedir. Biyosorpsiyon şartlarının gerçekleştirilmesi için bazı optimal koşulların oluşması gerekmektedir. Biyosorpsiyon yöntemi metal iyonu türü, biyokütle türü ve miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, çözelti pH'sı gibi fizikokimyasal faktörlerden etkilenmektedir. Adsorpsiyon, moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine göre o yüzeye birleşmesidir. Fitoremediasyon, biyolojik materyallerden biri olan bitki kullanılarak yapılan çevreyi ıslah etme teknolojisidir. Günümüzde fitoremediasyon

ABSTRACT

Environmental pollution poses a significant problem in the world. Remediation techniques used in areas exposed to metal pollution has a high cost. The use of biological molecules rather than physical and chemical methods for the removal of metals from industrial waste is an alternative and very effective method. Applications of biological molecules for the removal of metals include biosorption, adsorption and phytoremediation methods. Biosorption, is the uptake of metal ions from aqueous environments by the biomass. Dissolved substances on the surface of biosorbent biomass should pass through the film of its surrounding liquid solvent. Biosorption condition is required to some optimal conditions for process. Biosorption method is affected by physico-chemical factors such as the metal ion type, amount and type of biomass, concentration, temperature and pH of the solution. Adsorption is unite with surface that molecules to the surface come into contact by pulling forces. Phytoremediation is an environmental of reclamation technology by using plants biological materials. Today, organic and inorganic substances in the polluted areas that contaminated with metals could be cleaned by using plant biological materials

¹ Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Tandoğan, ANKARA

² Ankara Üniversitesi, Biyoteknoloji Enstitüsü, Tandoğan, ANKARA

İletişim / Corresponding Author : Demet CANSARAN-DUMAN

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Tandoğan, ANKARA

Tel : +90 312 222 58 26-120

E-posta / E-mail : dcansaran@yahoo.com

Geliş Tarihi / Received : 28.04.2010

Kabul Tarihi / Accepted : 28.12.2012

DOI ID : 10.5505/TurkHijyen.2012.94914

Hamutoğlu R, Dinçsoy AB, Cansaran-Duman D, Aras S. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. Türk Hij Den Biyol Derg, 2012; 69(4): 235-53

teknolojisi yoluyla bitki materyali kullanılarak metal ile kirlenmiş alanlardaki organik ve inorganik maddeler temizlenebilmektedir. Fitoremediasyon tekniğinin en önemli avantajları arasında yerinde arıtım sağlaması ve bu teknikte ekstra enerjiye gereksinim olmamasıdır. Ayrıca fitoremediasyon tekniği doğal kaynaklara zarar vermez ve kamuoyu tarafından yüksek kabul görür. Bu avantajların yanında fitoremediasyon tekniği su, toprak ve sedimentte sadece sığ bölgelerde arıtıma olanak verir. Fitoremediasyon tekniğinin bir diğer dezavantajı ise çok ağır düzeylerde kirlenmiş alanlarda bitkilerin kısa sürede etkinliğini gösterememesidir. Bu nedenle fitoremediasyon tekniği ancak düşük düzeylerde kirlenmiş alanlarda kullanılabilir. Bitki kullanılarak topraklardan alınan metal alma işleminde amaç, toprak tarafından tutulmuş halde bulunan metallerin daha kontrol edilebilir ve taşınabilir forma dönüştürülmesidir. Böylelikle, biyolojik materyaller (bakteri, mantar, liken ve bitki) kullanılarak maliyeti düşük ve yapılabilmesi kolay olan fitoremediasyon yöntemleri sayesinde metal kirliliğinin giderilmesi sağlanmış olacaktır.

Anahtar Sözcükler: Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon, Fitoremediasyon

through the phytoremediation technology. The most important advantages of phytoremediation technique is that it provides appropriate/custom treatment in the same areas and this technique does not require extra energy. In addition, phytoremediation technique does not damage natural resources and it is highly accepted by the general public. Addition to these advantages, phytoremediation technique allows only the purification water, soil and sediment in shallow areas. Another disadvantage of phytoremediation technique does not show the effectiveness of plants in too heavy levels contaminated areas as soon as possible. For this reason, phytoremediation technique can only be used in the areas with low levels of contamination. Thus, the biological materials (bacteria, fungi, lichens and plants) will be achieved through these methods, which can be made a cost-effective and easy, for removal of metal pollution. By these methods, which are cost effective and easily manipulated, because of the usage of the biological materials, the removal of metal pollution becomes possible.

Key Words: Biosorption, Adsorption, Phytoremediation

GİRİŞ

Ağır Metaller

Yoğunluğu 5 g/cm³'ten büyük olan veya atom ağırlığı 50 ve daha büyük olan elementlere ağır metaller denir. Ağır metaller örnek olarak; Bakır (Cu), Demir (Fe), Çinko (Zn), Kurşun (Pb), Civa (Hg), Kobalt (Co), Krom (Cr), Nikel (Ni) ve Kadmiyum (Cd) verilebilir (1). Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir, bozulmaz ve yok edilemezler. Vücutumuzagıdalar, içmesuyuvehavayolu ile girmektedirler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler ve zehirlenmelere yol açabilirler. Ağır

metaller biyobirikime yol açtığından oldukça tehlikeli maddelerdir. Endüstrinin gelişmesi çevreye ve canlı ekosistemlere ağır metal salınımını artırmış, canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakmıştır. Biyobirikim, zaman içerisinde organizmalardaki kimyasal konsantrasyonun o kimyasalın doğadaki konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında artması demektir (2).

Atık sularındaki ağır metaller endüstriden ve belediye kanalizasyonlarından gelmektedir ve su ile toprak kirliliğinin ana nedenlerinden biri haline gelmiştir. Bu metallerin atık sularında aşırı birikimi insanoğlunun yaşam tarzı ve bölgedeki endüstriyel kuruluşlar gibi yerel faktörlere de bağlıdır. Atık

su tesislerinden çeşitli biyolojik organizmaları kullanarak ağır metallerin arındırılması ve kontrolünün sağlanması beklenmektedir. Mikroorganizmalar için ağır metal kirliliği çok iyi belgelenmektedir (3-5). Belli konsantrasyonlarda ağır metallerin bitkilerde, yüksek organizmalarda ve mikroorganizmalarda toksik etki yarattığı belirlenmiştir. Bu nedenle, ağır metallerin atık sularındaki varlıkları sadece büyük bir çevresel tehdit olarak görülmemektedir. Aynı zamanda mikrobiyal aktiviteyi de son derece düşürmektedir. Sonuç olarak biyolojik atıksu arıtma süreçlerini de olumsuz etkilemektedir. Ağır metallerin ayrıca nitrifikasyon ve denitrifikasyon mekanizmalarını inhibe ettiği ve organik bileşenlerin mikrobiyal oksidasyonlarını azalttığı belirlenmiştir (6-10). Ayrıca atık sularındaki ağır metal kirliliğinin, sulu çamur konsantrasyonu, pH, metal türleri ve konsantrasyonları ile metal iyonlarının çözünürlüğü gibi faktörlere bağlı olduğu gösterilmiştir (11-13).

Ağır metaller önemli ve tehlikeli maddelerdir. Havaya karışan ağır metaller besin zinciri yoluyla hayvanlara ve insanlara ulaşırlar. Hayvan ve insan tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunarak metabolizmayı etkileyecekleri alanlara akciğerler yoluyla ulaşırlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularımıza karışmasıyla hayvan ve insanlar üzerinde etkili olurlar. Ağır metaller biyolojik süreçlerde kullanıma şekillerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayanlar olarak ikiye ayrılırlar. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı organizmanın türüne göre değişebilmektedir. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir. Bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından düzenli olarak besin yoluyla alınmaları gereklidir. Örneğin Cu, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve bir çok oksidasyon ve redüksiyon sürecinin vazgeçilmez parçasıdır (14). Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilirler. Bu gruba en iyi örnek, kükürtlü enzimlere bağlanan

Hg'dır (15). Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin Ni, bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz element olarak bulunması gerekir. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir (16). Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Ancak ağır metallerin canlı bünyelerindeki etkisi sadece konsantrasyonlarına bağlı olmayıp, canlı türüne ve metal iyonunun çeşidi ve yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı, lokal pH değeri vb). Bu nedenle sürekli tüketilen içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum ağır metal değerleri sınırlandırılmış ve resmi kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunlu kılınmıştır (16).

Ağır metaller bitkilerde depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedir. Bu nedenle ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirlenme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Doğada bulunan ağır metallerin besin zincirine katılan canlıların bünyelerinde biyolojik olarak birikme eğiliminde olmaları ve zehirlilik etkilerinden dolayı bitki, hayvan ve insan yaşamı açısından büyük bir tehdit haline gelmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren evsel ve endüstriyel atık sular boşaltılmadan önce arıtılmalıdır (17).

Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metal giderimi için birçok ekonomik ve etkili metot kullanılmış ve yeni ayırma teknikleri geliştirilmiştir (18-20). Atık sularında; iyon değiş tokuşu, kimyasal çökelme, ters osmoz, buharlaşma, membran filtrasyonu, biyolojik absorpsiyon muamelesi gibi uygulanması kolay ve ekonomik yöntemler ağır metal giderimi için kullanılan geniş çaplı metotlardır. Tablo 1'de ağır metal gideriminde kullanılan bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları detaylı olarak açıklanmaya çalışılmıştır (21).

Tablo 1. Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (21)

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

Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon, Fitoremediasyon ve Uygulamaları

Biyosorpsiyon metal iyonlarının sulu ortamlardan biyokütle tarafından alınarak uzaklaştırılmasıdır. Adsorpsiyon bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması ya da diğer bir ifadeyle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetine bağlı olarak o yüzeye birleşmesidir. Metallerin biyosorpsiyonu (biyolojik adsorpsiyonu) genelde adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleksiyon ve mikro çökeltme olaylarına dayanmakta olup hızlı ve tersine döndürülebilir bir olaydır. Fitoremediasyon bitki temel alınarak yapılan çevreyi ıslah etme teknolojisidir. Bu teknoloji ile organik ve inorganik maddeler, bitki kullanılarak kirlilik oluşturduğu alandan bertaraf edilebilmektedir. Bu çalışmalarda kullanılan bitkilerde aranılan özellikler, kirliliği alanlarda mevcut kirleticilerden zarar görmeden sağlıklı bir şekilde yetişebilmeleri, kök ve yeşil aksamlarını yeterli düzeylerde oluşturabilmeleridir (22).

1. BİYOSORPSİYON ve UYGULAMALARI

Atık sulardan metal iyonlarının giderilmesinde; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, aktif karbon adsorpsiyonu gibi ikincil arıtımlar da gerektiren klasik arıtma yöntemleri uygulanmaktadır (23, 24). Ancak bu geleneksel yöntemlerde özellikle düşük metal iyonu konsantrasyonlarında arıtma veriminin düşük olması, yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksekliği ve yeni kirleticilerin oluşması gibi nedenlerden dolayı bu uygulamalar pratik ve ekonomik olmamaktadır. İnsanların teknolojik aktivitelerinden kaynaklanan toksik metal kontaminasyonlarının neden olduğu su kirliliğinin çözümü çok uzun bir süredir sorun oluşturmaktadır. Biyosorpsiyon bu çözümün bir parçası olabilmektedir (24).

Bu arıtma teknolojilerinin belirtilen dezavantajlarından dolayı araştırmalar daha ekonomik, etkili ve emniyetli teknolojilerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Son yıllarda mikroorganizmaların metal iyonlarını adsorplama yeteneklerinden yararlanılarak metal kirliliğinin gideriminde kullanılmasıyla klasik arıtım

tekniklerinin dezavantajları en aza indirilmeye çalışılmıştır (25-27). Biyosorpsiyon; bakteri, yengeç kabukları, fungus ve alg gibi biyomateryaller kullanılarak metal içeren düşük konsantrasyon ve yüksek hacimli atık suların iyileştirilmesi için uygun maliyetli biyoteknolojik bir yöntem olarak bilinmektedir. Başka bir deyişle biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddelerin hücre yüzeyi veya içinde akümüle edilmesine biyosorpsiyon denilmektedir. Son yıllarda yapılan birçok araştırmada likenlerin de çok etkili biyosorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmüştür. Uluözlü ve ark. 2008'de Parmelina tiliaceae liken türü ile yaptıkları biyosorpsiyon çalışmasında sulu çözeltiden Pb (II) ve Cr (III)'ün biyosorpsiyonunu araştırmışlardır (28). Ekmekyapar ve ark. 2006 yılında Cladonia rangiformis canlı olmayan ölü biomasından bakır (II) biyosorpsiyonunu incelemişlerdir (29). Sarı ve ark. 2007 yılında Cladonia furcata liken türünün sulu solusyondan Pb (II) ve Ni (II) biyosorpsiyonunu araştırmışlardır (30). Bingöl ve ark. 2009 yılında Cladonia rangiformis liken türünü kullanarak sulu solusyonlardan kromat iyonlarının biyosorpsiyonlarını incelemişlerdir (31). Yalçın ve ark. 2010'da Rocella phycopsis türünün Cu+2 ve Zn+2 biyosorpsiyonunu, Uluözlü ve ark. 2010'da Physcia tribacia liken türünü kullanarak toksik etkisi olan antimon (III)'ün biyosorpsiyonunu araştırmışlardır (32).

Likenler başlı başına birer organizma değildir. Mantarlar ve fotosentetik alglerden meydana gelen simbiyotik birliklerdir (33). Likenler bu özellikleriyle son yıllarda metal gideriminde sıklıkla biyosorbent olarak kullanılmaya başlanmıştır. Tay ve ark. 2009'da Ramalina fraxinea liken türünü kullanarak sulu solusyonlardan kadmiyum (Cd) iyonlarının giderimini çalışmışlardır (34). Ateş ve ark. 2007 yılında Pseudevernia furfuraceae liken türünü kullanarak sulu solusyondan metal giderimini çalışmışlardır (35). Biyosorpsiyon yöntemi, metal giderimi için en uygun alternatif yöntemlerden birini oluşturmaktadır.

Biyosorpsiyon bir çözeltide metal iyonlarının ölü biyokütle ile uzaklaştırılması olarak da

adlandırılmaktadır. Organizmaların yüzeyleri negatif yüklü olduğundan, pozitif yüklü metal iyonlarını adsorbe etme yeteneğine sahiptir (36, 37). Mikroorganizmalar ise metali hem aktif (alıştırılmış hücre) hem de pasif (biyosorpsiyon) olarak alırlar. Yapılan araştırmalar da biyosorpsiyon yönteminde pasif alım aktif alıma göre daha çok uygulandığını göstermektedir. Bunun nedeni canlı sistemler (aktif alım) sık sık ilave edilen ilave besin maddesine gereksinim duymaktadır, böylece tepkime çıkışındaki biyolojik oksijen ihtiyacını (BOI) veya kimyasal oksijen ihtiyacını (KOI) arttırmaktadır (22).

Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Metal gideriminde biyosorpsiyon kinetiğini birçok faktör etkilemektedir. Biyosorpsiyon sürecinin gerçekleşebilmesi için bazı optimal koşulların oluşması gerekmektedir. Biyosorbent yüzeyinde tutulacak olan çözülmüş maddelerin öncelikle biyokütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu denir. Biyosorbent yüzeyine gelen maddeler, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekir. Bu iki aşamayı geçen çözülmüş maddenin biyosorbent madde üzerine bağlanması ise son işlemdir. Biyosorpsiyon yöntemlerinde biyokütleyle bağlanan metal iyonu miktarının yalnız biyokütle türüne değil, metal iyonu türüne ek olarak konsantrasyon, sıcaklık, biyokütle miktarı ve çözelti pH'sı gibi fizikokimyasal faktörlere de bağlı olduğu belirtilmiştir (38).

• Karıştırma Hızı

Metal biyosorpsiyonuna etki eden faktörlerden birisi yöntemin gerçekleştiği ortamdaki karıştırma hızıdır. Biyosorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer karıştırma işlemi yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına

doğru artar. Genelde por difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür (39, 40). Benefield ve ark. sentetik kauçuk ham maddesi tozu üzerine palmye yağı adsorpsiyonunu incelediği bir çalışmada karıştırma hızının artması ile yağ adsorpsiyonu hızının ve yağ gideriminin arttığını belirtmiştir. Karıştırma hızının artması ile adsorpsiyon hızını yavaşlatan yüzey film kalınlığında azalma meydana geldiğini ve böylelikle yağın partikül yüzeyine daha kolay ulaştığını ifade etmiştir (39, 40).

• pH

Ortamın pH'ı birçok nedenden ötürü, biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'da daha iyi adsorplanır (41).

• Sıcaklık

Sıcaklık biyosorpsiyonu etkileyen bir diğer faktördür ve biyosorpsiyonun gerçekleştiği reaksiyonlarda önemli bir parametredir. Teorik olarak sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon azalmaktadır. Biyosorpsiyonunun ilk anlarında biyokütleyle bağlanan iyonlar artan sıcaklık nedeniyle tekrar biyokütleden salınma eğilimindedirler (17, 42). Deng ve ark. benzer sıcaklık aralıklarında gerçekleştirdiği çalışmada sıcaklık artışı ile biyosorpsiyonun arttığını ve gerçekleşen reaksiyonun endotermik olduğunu belirtmişlerdir (43). Bu sonuçların yanı sıra Kuyucak ve Volesky *Ascophyllum nodosum* biyokütlesi ile Co giderimi çalışmasında, sıcaklığın 4°C'den 23°C'ye yükselmesi sonucu iyonların giderim yüzdesinin %50-70 arttığını göstermişlerdir. Sıcaklık 40°C'ye çıktığında ise az miktarda tutunmanın gerçekleştiğini ve 60°C ve üzeri sıcaklıklarda biyosorbentin yapısında meydana gelen değişimden dolayı bir değişiklik olduğunu ve biyosorpsiyon kapasitesinde biyokütlenin bozulmasından dolayı azalma meydana geldiğini belirtmişlerdir (44). Biyosorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır. Bununla birlikte biyosorpsiyon yönteminde ekzotermik parametreler

araştırılmış ise sıcaklık azalınca biyosorpsiyon kapasitesi artacaktır (39).

• Biyokütle Miktarı

Biyosorpsiyon yöntemlerine etki eden önemli faktörlerden biride biyokütle miktarıdır. Genel bir kural olarak sabit bir başlangıç metal konsantrasyonunda biyosorpsiyon yöntemlerinin gerçekleştiği çözelti ortamındaki biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon verimi artmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu sabit iken çözeltilde kalan iyon konsantrasyonunun azalması ve biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Yu ve ark. Akçaağaç talaşı ile gerçekleştirdikleri krom (Cr+6) giderimi çalışmasında biyokütle miktarı artışı ile biyosorpsiyon veriminin artmasının sebebini daha yüksek biyokütle miktarlarında iyonlar açısından daha büyük bağlanma bölgeleri veya yüzey alanı oluşması şeklinde ifade etmişlerdir (45).

Biyosorpsiyon işleminde pH, sıcaklık ve biyokütlelere uygulanan ön uygulamalar biyosorpsiyonun verimini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu etkiler her organizma türü için farklı olmaktadır. Sıcaklık ve pH gibi biyosorpsiyonda çok fazla önemi olan parametrelerin biyosorpsiyon sürecine etkisi birbirinden bağımsız olup sıcaklık ve pH'ın aynı veya zıt yönde azalış ve artışlarından sistem farklı yönde etkilenmektedir. Bunun yanında farklı organizmaların çeşitleri aynı ortam koşullarında farklı giderim kapasiteleri sağlamaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı farklı türlerle yapılan biyosorpsiyon çalışmaları geniş pH ve sıcaklık aralıklarında yapılmalı ve optimum işletme koşulları belirlenmelidir (45).

Biyosorpsiyon yönteminin avantajları

1. Ölü biyokütle genellikle atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir.
2. Biyokütle cansız olduğundan üreme parametreleri elimine edilebilir.
3. Metal giderimi çok hızlıdır ve verimlidir, biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır.

4. Canlı hücreler gibi metal toksisitesinden etkilenmezler.

5. Metal desorbe edilebilir veya geri kazanılabilir.
6. Sistem matematiksel olarak tanımlanabilir.

Biyosorpsiyonun dezavantajları

1. Hücre yüzeyi çok hızlı bir şekilde metale doygun hale gelmektedir. Yüzeyde metali tutan yerler dolduğunda daha ileri arıtım için metali desorbe etmek gerekmektedir.

2. Ölü hücreler çökmeyi kolaylaştıran metalin değerliğini biyolojik olarak değiştirme potansiyeline sahip değildir.

3. Adsorpsiyon pH gibi etkilere duyarlıdır.

4. Organik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildir (46, 47).

2. ADSORPSİYON ve UYGULAMALARI

Adsorpsiyon; bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması ya da diğer bir ifadeyle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak, o yüzeye birleşmesidir. Adsorpsiyon işlemi, sıvı-sıvı ve sıvı-katı gibi herhangi iki faz arasında ara kesitte oluşmaktadır. Adsorban yüzeye tutunan maddeye denir, sıvı ya da gaz olabilir. Adsorbent; tutunulan madde veya adsorptan madde diye tanımlanabilir. Katı veya sıvı olabildiği gibi doğal ya da yapay da olabilir.

Üç tip adsorpsiyon yöntemi vardır:

- Fiziksel Adsorpsiyon: Adsorban ve adsorbent molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımının olup olmadığı adsorpsiyon çeşididir.
- Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorban ve adsorbent molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımı olduğu, daha kuvvetli kimyasal bağların olduğu adsorpsiyon çeşididir.
- Değişim Adsorpsiyonu: Zıt elektrik yüklerine sahip adsorban ile adsorbent yüzeyinin birbirini çekmesi ile oluşmaktadır.

3. FİTOREMEDİASYON ve UYGULAMALARI

Çevre kirliliği tarım ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etki yaratan önemli bir çevre sorundur. Toksik elementlerin uzaklaştırılması ve parçalanması için kullanılan tekniklerden biri olan fitoremediasyon teknolojisinin gün geçtikçe popülaritesi artmaktadır. Bazı bitkiler metal detoksifikasyonu ile ilişkili bazı mekanizmalara sahip olup, metal stresi altında bile canlılığını sürdürebilmektedir. Hiperakümülatör bitkiler yüksek konsantrasyonlarda metal iyonlarını bünyelerinde barındırmakta ve detoksifiye edebilmektedir. Son zamanlarda kullanılan fizikokimyasal arıtma tekniklerinin çoğu aşırı derecede kirlenmiş suların yerinde veya başka bir yerde gerçekleştirilen arıtımlarında yararlanılan ana yöntemler olup, düşük kirlenmiş içeriğine sahip ve kirlenmiş suların yapay ve doğal olarak bulunduğu geniş kirlenmiş alanların iyileştirilmesi için yeterince uygun olmayan tekniklerdir (48). Bitki ile iyileştirme çalışmalarında kontamine olmuş alanların genişliği veya dağınıklığı dezavantaj oluşturmamaktadır. Bu durumda diğer yöntemlere kıyasla bitki ile iyileştirme ucuz bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Yeşil ıslahın (Fitoremediasyon) geleneksel fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemlerinden daha ekonomik, teknik ve çevresel avantajları daha fazla olduğu düşünülmektedir (49). Ancak iyileştirme süresinin uzun olduğu belirtilmektedir (48).

Moleküler biyoloji ve genetik alanındaki teknolojik çalışmalar metal toleransı ve birikimiyle ilgili mekanizmaların anlaşılmasında yardımcı olmaktadır. Hiperakümülatör bitkilerde metallerin alınması ve taşınması fitoremediasyon özelliklerine sahip yeni transgenik bitkilerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır (50).

Fitoremediasyon Tipleri

Fitoremediasyon, kirlenmiş alanların bitkiler kullanılarak iyileştirilmesi teknolojisine genel olarak verilen bir isimdir. Bu isim altında birçok farklı teknoloji yer almaktadır. Bu teknolojileri fitoekstraksiyon, fitostabilizasyon, fitodegradasyon, fitovolatilizasyon,

rizodegradasyon, rizofiltrasyon, hidrolik kontrol, vejetatif örtü sistemleri ve kıyı tampon şeritleri olarak sınıflandırmak mümkündür. Bu teknolojilerin her biri farklı ortamlarda farklı amaçlar için kullanılabilir.

A) Fitoekstraksiyon (Bitkisel Özüleme)

Bitki kökleri tarafından kirlenmiş alanların toprak üstü organlarında biriktirilmesini takiben bitkilerin hasat edilerek yok edilmesini içermektedir. Bu teknik Cu ve Zn gibi aktif olarak alınan besin elementleri ve Cd, Ni ve Pb gibi besin elementi olmayan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Fitoekstraksiyon teknolojisi sadece metal kirliliğinin düşük veya orta seviyede olduğu alanlar için uygulanmaktadır. Bunun nedeni çok fazla kirlenmiş alanlarda bitki büyümesi sürdürülemezdir (50). Bu teknolojiye doğal hiperakümülatör bitkiler kullanılmaktadır (51). Bununla birlikte toprak çözeltisinde düşük çözünürlüğe sahip metallerin çözünürlüğünü arttırmak için şelatlayıcı ajanlar eklenebilmektedir (52). Bir şelatlayıcı ajan olan EDDS (etilen daimin disüksinik asit)'nin *Helianthus annuus* bitkilerinde bakır birikimini arttırdığını gözlemlenmiştir (53). Başarılı bir fitoekstraksiyon bitkilerin hızlı bir şekilde biyokütle üretmesine ve alınan metalleri gövde dokularında yüksek miktarlarda biriktirme yeteneğine bağlıdır (54). Bu yöntem için uygun ve çoğu Brassicaceae, Euphorbiaceae, Asteraceae, Lamiaceae ve Scrophulariaceae familyalarından olmak üzere bünyesinde ağır metal biriktirebilen 400 kadar tür saptanmıştır.

Fitoekstraksiyon yöntemi sonucunda hasat edilen bitki kalıntıları;

- kurutulularak,
- yakılıp kül haline getirilerek,
- kompost haline getirilmesi amacıyla çürütülmesi yoluyla sınırlandırılarak,
- biyolojik metal madeni (bio-metal ore) halinde yeniden dönüşüme sokularak izole edilebilir (55).

B) Rizofiltrasyon (Köklerle Süzme)

Bitki kökleri tarafından sıvı büyüme ortamlarından fazla miktardaki besin elementlerinin veya metal kirlenmelerinin alınımı ve alınmasını içermektedir. *Brassica juncea*, *Phaseolus vulgaris* ve *Helianthus annuus* gibi hidroponik (topraksız bitki yetiştirme) ortamda büyütülen birçok bitki türünün kökleri Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn ve U gibi toksik metallerin sıvı çözeltilerinden uzaklaştırılmasında kullanılabilir (56-58). Rizofiltrasyon için ideal bitki önemli miktarda kök biyokütlesi veya yüzey alanı üretmeli, yüksek miktarda hedef metali biriktirebilmeli, tolere edebilmeli, düşük maliyetli olmalı ve minimum düzeyde sekonder atık üretmelidir (59).

C) Fitostabilizasyon (Köklerle Sabitleme)

Bu teknikte, erozyonun önlenmesi, yeraltı sularına kirlenmelerin sızmasının azaltılması ve toprakla doğrudan temasın önlenmesi için toprak yüzeyi bitkiler ile örtülmektedir (60). Bu yöntemde bitki kökleri fiziksel ve kimyasal olarak kirlenmeleri immobilize etmektedir (61). Bu teknik, kirlenmiş topraklarda büyüeyebilen ve toksik metalleri daha az toksik formlara dönüştürmek için toprağın fizyolojik, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirebilen bitkilere gereksinim duymaktadır. Fitostabilizasyon için kullanılacak bitkiler geniş bir kök sistemine sahip olmalı, yüksek konsantrasyonlardaki metallerin varlığında yüksek oranda biyokütle üretebilmeli ve metalleri gövdeye en az seviyede transloke etmelidir (62).

Fitostabilizasyon yöntemi toprak, sediment ve çamurların arıtılmasında kullanılır. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn gibi elementlerle kirlenmiş toprakların fitostabilizasyon ile iyileştirilmesi için hindistan hardalı ve hibrit kavaklar başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (63).

D) Fitovolatilizasyon (Bitkisel Buharlaştırma)

Toprakta belirli miktarda olan metallerin ayrımı ve bunların atmosfere verilmesi için bitkilerin kullanılması yöntemidir. Bu teknolojiye, bitkiler tarafından absorbe edilen metaller daha az uçucu

formlara dönüştürülerek transpirasyon ile atmosfere verilmektedir. Doğal olarak oluşan veya genetiği değiştirilmiş *Brassica juncea* ve *Arabidopsis thaliana* gibi bazı bitkilerin ağır metalleri absorbe ettikleri ve gaz formuna dönüştürerek atmosfere verebildikleri bildirilmiştir (64).

Fitovolatilizasyon, fitodegradasyon yöntemini de içermektedir. Yöntemin en önemli avantajı civalı bileşikler gibi çok zehirli bileşiklerin daha az zehirli formlara dönüştürülebilmesidir. Ancak çok zararlı ya da zehirli materyallerin atmosfere bırakılabilmesi de bir dezavantajdır. Bu sistemde kök derinliği çok önemlidir. Yer altı suları sözkonusu ise bitki köklerinin derin olması gerekir. Kirliliği yer altı suları pompalarla yüzeye çıkarılarak suyun daha sık bitki köklerinde alınması da sağlanabilir. Fitovolatilizasyon yöntemi yeraltı suları başta olmak üzere toprak, sediment ve çamur alanlarında da uygulanabilmektedir. Bu yöntemin uygulanabildiği kirlenmeler arasında, Organik klorlu çözücüler ve Se, Hg ve As gibi inorganik kirlenmeler yer almaktadır. Bu amaçla kullanılan bitkilerden hindistan hardalı ve kanola ile Se elementi giderilmiş ve selenat halindeki selenyum daha az toksik olan dimetil selenit gazına dönüştürülerek atmosfere salınmıştır (63).

E) Fitotransformasyon-Fitodegradasyon (Bitkilerde Bozunum)

Fitotransformasyon olarak da bilinen fitodegradasyon, bitki dokuları içerisinde kirlenmelerin metabolize edilmesidir. Bu metotta, bitkilerdeki metabolik işlevler ve toprak mikroorganizmaları arasındaki rizoferik birlıklilikle (kök sistemine yapışık halde bulunan sarsılmış ve gevşek topraktan oluşmuş ince bir tabaka) organik kirlenmeler parçalanmaktadır.

Fitodegradasyon yöntemiyle giderilebilen kirlenmeler; klorlu bileşikler, pestisitler, askeri kimyasal maddeler ve fenollerdir. Organik bileşenlerin gideriminde örnek olarak, bir su bitkisi olan *Myriophyllum aquaticum* (papağan tüyü) ve bir alg olan *Nitella* sp. (kayaotu) bitkileri TNT'nin degradasyonunda kullanılmaktadır (63).

F) Rizodegradasyon (Köklerle Bozunum)

Degradasyon, mikroorganizmalar tarafından veya bitki köklerinin etkisi ile oluşuyorsa bu olay rizodegradasyon olarak isimlendirilir. Rizodegradasyon topraktaki kök bölgesinde, organik kirlenmelerin mikroorganizma faaliyetleri sonucu ayrışmasıdır. Kök çevresinde mikrobiyal aktiviteleri etkileyen ve köklerden bırakılan şeker, aminoasit, organik asit, yağ asitleri, sterol, büyüme etmenleri, nükleotid, flavanon ve enzimler bulunur. Kirlilik yaratan organik bileşikler de bu çevrededir. Kökle bozunumun en önemli yararı kirlenmelerin doğal ortamda yok olmasıdır. Ancak bunlar bitki veya atmosfere az da olsa taşınır (65).

Rizodegradasyon yöntemi ile giderilen kirlenmeler arasında, TPH (toplam petrolü hidrokarbonlar), PAH (çok halkalı aromatik hidrokarbonlar), BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen), pestisitler (herbisit, insektisit vb.), klorlu çözücülerden biri olan TCA (trikloreten), PCP (pentaklorofenol), PCB (poliklorinatlı bifeniller), yüzey aktif maddeler LAS (lineer alkilbenzen sülfonat) sayılabilir. Rizodegradasyon amacıyla kullanılan bitkiler arasında ise kırmızı dut (*Morus rubra* L.), nane (*Mentha spicata*), yonca (*Medicago sativa*) ve su kamışı (*Typha latifolia*) bitkileri sayılabilmektedir (63).

G) Hidrolik Kontrol

Fitohidrolik kontrol veya hidrolik kök kontrolü olarak da bilinen hidrolik kontrol, bitki kullanılarak yer altı sularında kirlilik etmenlerinin birikmesini ve taşınmasını engellemek veya kontrol altında tutmaktır. Bu işlem yer altı ve yüzey sularına uygulanabilir. Bu sistemde daha önce bahsedilen yeşil ıslah kategorilerinin birden fazlası bir aradadır. En önemli avantajı herhangi bir yapay sistem kurulmasına gerek olmaması ve köklerin pompalardan daha fazla alana yayılması nedeniyle ıslah etki alanının çok genişlemesidir. En önemli dezavantajı ise mevsim ve iklimle bağlı olarak bitkinin su alımının değişmesidir. Yaprak döken ağaçlar kış boyunca istenilen görevi yapamazlar.

H) Vegetatif Örtü Sistemleri

Vejetatif örtü, kirleticilerin toprak yüzeyindeki uzun süreli ve kendiliğinden yetişen bitki sistemi ile kontrol altına alınması yöntemidir. Bu yöntem toprak, sediment ve çamurda uygulanabilir. Bu amaçla ticari olarak kavak ağaçları kullanılmaktadır (63, 65).

I) Kıyı Tampon Şeritleri

Kıyı tampon şeritleri, genellikle akarsulara doğru akan yeraltı veya yüzeysel sular içerisindeki kirleticilerin giderilmesi amacıyla akıntı boyunca, akarsuların kıyılarına, şeritler halinde uygun bitkilerin ekilmesi işlemidir. Bu ıslah, kirliliğin çevreye

yayılmaması, taban suyuna karışmaması gibi görevler üstlenir. Sistem erozyonu da kontrol eder ve sedimenti azaltır. Kanada'da yapılan çalışmalarla tampon şerit uygulamalarının toprak erozyonunu %90, herbisit akışını %42-70 oranlarında azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca sistemle sudaki sediment %71-91, azot %67-96, fosfor %27-97, pestisitler %8-100 ve fekal koliformlar %70-74 oranlarında azalabilmektedir (66). Bu yöntemle en çok gübreler ve pestisitlerin giderilmesi konuları incelenmiştir. Kavak bu amaçla en sık kullanılan bitkilerden biridir (63). Tablo 2'de çeşitli ortamlar için kullanılan fitoremediasyon teknolojileri ve bu amaçla kullanılabilen uygun bitki türleri yer almaktadır.

Tablo 2. Farklı ortamlar ve kirleticiler için kullanılan fitoremediasyon teknikleri

Mekanizma	Süreç hedefi	Ortam	Kirleticiler	Bitkiler
Fitoekstraksiyon	Kirleticici alma ve uzaklaştırma	Toprak, sediment ve çamur	Metaller, metalloidler ve radyonükleidler	Hindistan hardalı, pennycress, alyssum, ay çiçeği, hibrit kavaklar
Rizofiltrasyon	Kirleticici alma ve uzaklaştırma	Yüzey ve yer altı suyu	Metaller, radyonükleidler	Ay çiçeği, hindistan hardalı, su sümbülü
Fitostabilizasyon	Kirleticici etkisizleştirme	Toprak, sediment ve çamur	As, Cd, Cr, Cu, Hs, Pb, Zn	Hindistan hardalı, hibrit kavaklar, çimler
Rizodegradasyon	Kirleticici giderme	Toprak, yer altı suyu	Organik bileşikler	Kırmızı dut, çimler
Fitodegradasyon	Kirleticici giderme	Toprak, sediment ve çamur, yer altı suyu, yüzey suyu	Organik bileşikler, Klorinat çözücüler, Herbisitler, Fenoller	Alg, Hibrit kavaklar, siyah söğüt, servi
Fitovolatilizasyon	Kirleticiciyi buharlaştırma	Toprak, sediment ve çamur, yer altı suyu	Klorinat çözücüler, Bazı inorganikler (Se, Hg, As)	Kavaklar, yonca, hindistan hardalı
Hidrolik kontrol	Kirleticici bozunma	Yüzey ve yer altı suyu	Suda çözünen organik ve inorganikler	Hibrit kavaklar, söğüt
Vejetatif (fitoremediasyon) örtü sistemleri (suyun dikey akışının toprak altındaki kirleticiciye ulaşımının bitki tarafından engellenmesi)	Erozyon kontrolü	Toprak, sediment ve çamur	Organik ve inorganik bileşikler	Kavaklar, çimler
Riparian buffer strips (Kıyı Tampon Şeritleri) (kirleticilerin su ile dere vb. akarsulara taşınmasının engellenmesi)	Kirleticici giderme	Yüzey ve yer altı suyu	Suda çözünen organik ve inorganikler	Kavaklar

Bitkiler tarafından topraklardan alınma potansiyeline sahip kirleticiler;

- metallar (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn),
- metalloidler (As, Se),
- radionükleidler (90Sr, 137Cs, 239Pu, 238U, 234U),
- ametaller (B) ve diğer organik bileşikler (TPH, PAHs, Pestisitler, PCBs)

Pestisitler, PCBs)

Ancak bitkilerce bir kirleticinin topraktan alınabilmesi için, öncelikle toprak şartlarının bitkinin isteklerine uygun olması gerekmektedir. Toprak pH'sı bu konuda en önemli parametrelerden biri olarak öne çıkmaktadır. Diğer taraftan topraktan kirleticileri alma performansı yüksek olan bitkilerin, genel olarak özel coğrafik alanlarda yetiştikleri ve buna bağlı olarak özel gelişme şartları gerektirdikleri belirlenmiştir. Ancak çok yaygın alanlarda gelişebilen ve fitoremediasyon amacıyla başarılı bir şekilde kullanılan bitkilere de rastlanılmaktadır (62).

Bitkiler tarafından alınan bir kısım metallar, bitki bünyesindeki enzimler aracılığıyla bozunmakta ve kimyasal formları değişikliğe uğramaktadır. Çoğu metallar ise herhangi bir bozunmaya uğramadan bitkinin yaprak ve saplarında birikerek, bitkinin hasadıyla ortamdan uzaklaşmaktadırlar (67).

Topraktaki metalların bitki kökleri tarafından alınabilecek forma gelmesi, fitoremediasyon verimini etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. Bu amaçla kullanılan kompleks yapıcı şelatların bitkilerde metalların alınabilirliğini arttırdığı tespit edilmiştir (68).

Tablo 3'te fitoremediasyonla bitkilerin alabildiği maksimum ağır metal konsantrasyonları, mg metal/kg bitki kuru ağırlığı cinsinden verilmektedir (69, 70).

Tablo 3. Fitoremediasyonla bitkilerin alabildiği ağır metal konsantrasyonları

Bitkinin Aldığı Ağır Metal Konsantrasyonu	Ağırlık (Gram/Kg)	Ağır Metal
1,250	mg/kg	As
9,4	mg/kg	Cd
110	mg/kg	Pb
1.165	mg/kg	Zn

Fitoremediasyon Tekniklerinde Artık Bitkisel Malzemenin Nihai Giderim Yolları

Bitkiler kullanılarak topraktan alınan metal alma işleminde amaç, toprak tarafından tutulmuş halde bulunan metalların daha kontrol edilebilir ve taşınabilir forma dönüştürülmesidir. Bu nedenle fitoremediasyon yöntemi, nihai bir uzaklaştırma veya giderme yöntemi olarak düşünülmemektedir. Nihai uzaklaştırma veya giderim, fitoremediasyon sonucunda ortaya çıkan bitkilerin yakılarak veya uygun bir depolama alanında depolanarak gerçekleştirilebilmektedir. Bitkide biriken selenyum gibi bazı metalların hayvan beslenmesinde yararlı olması nedeniyle bu tür bitkilerin, hayvan yemi olarak değerlendirilmesi de mümkündür. Tablo 4'de farklı fitoremediasyon tekniklerinde artık bitkisel malzemenin nihai giderim yolları verilmektedir.

Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri İle İlgili Yapılan Uygulamalar

Benaissa ve ark. yaptıkları çalışmada, kurutulmuş aktif çamur yararını, sentetik sulu solüsyondan Cu²⁺ giderimi için araştırmışlardır. Kinetik veriler ve denge biyosorpsiyon izotermeleri toplu koşullarda ölçülmüştür. Temas süresi, başlangıç bakır konsantrasyonu, solüsyonun başlangıç pH'sı ve bakır biyosorpsiyon kinetiklerinde bakır tuzunun doğası gibi bazı parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Maksimum bakır biyosorpsiyonu başlangıç pH 5'de bulunmuştur. İki basitleştirilmiş kinetik model olan birinci dereceden denklem ve ikinci dereceden hız eşitliği, biyosorpsiyon kinetiğini tanımlamak için seçilmiştir. Langmuir ve Freundlich modelleri solüsyonun doğal pH'sında sorpsiyon denge verilerini tanımlamak için kullanılmıştır. Langmuir modelinin deneysel verilerde Freundlich modeline göre daha iyi uyum sağladığı belirtilmiştir. Elde edilen maksimum bakır alımı incelenen deneysel koşullar altında $q_m = 62.50 \text{ mg/g}$ (0.556 mmol/g) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar aktif çamurun, sentetik sulu çözeltilerdeki Cu²⁺ iyonlarının giderimi için uygun bir biyosorbent olduğunu göstermiştir (71).

Tablo 4. Farklı fitoremediasyon tekniklerinde artık bitkisel malzemenin nihai giderim yolları

Metod	Parçalanma/ İmha	Çıkarma/ Alma	Engelleme/ Sınırlandırma
Fitoekstraksiyon		*	
Fitostabilizasyon		*	
Fitovolatilizasyon		*	
Rizodegradasyon	*		
Fitodegradasyon	*		
Rizofiltrasyon		*	
Hidrolik kontrol	*		
Vejetatif örtü sistemleri	*		*
Riparian buffer strips (kirleticilerin su ile dere vb. akarsulara taşınmasının engellenmesi)	*	*	*

Krowiak ve ark. yaptıkları çalışmada fıstık kabuğu biyokütlesi ile sulu ortamlardan Cu^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarının biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Optimum sorpsiyon koşulları, her metal için farklı farklı çalışılmıştır. Kinetik ve biyosorpsiyon dengesi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Deneysel verilerle bağlantı kurmak ve kinetik parametrelerini değerlendirmek için dört kinetik model (birinci dereceden denklem, ikinci dereceden denklem, güç fonksiyonu denklemi ve Elovich denklemi) kullanılmıştır. İyi bilinen dört adsorpsiyon modeli, biyosorpsiyon dengesini ifade etmek için seçilmiştir. Deneysel veriler, Langmuir-Freundlich ikili parametre modeli ve Redlich-Peterson-Simps üçlü parametre modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Denge biyosorpsiyon izotermleri, fıstık kabuklarının yüksek afiniteye sahip olduğunu göstermektedir. Tüm sonuçlar, fıstık kabuğu biyokütlesinin sulu ortamdan metal iyonlarının uzaklaştırılması için alternatif ve ilgi çekici düşük maliyetli biyosorbent olduğunu göstermektedir (72).

Kumar ve ark. yaptıkları çalışmada, dolu yatak sütununda immobilize edilmiş *Trichoderma viride* biyokütlesini kullanarak elektrokaplama artıktan ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. Fungal biyokütle olan *T. viride*, sentetik solüsyonlar ve elektrokaplama artıktan Cr^{+6} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} gibi ağır

metallerin giderimi için kalsiyum-alginat kullanılarak immobilize edilmiştir. Deneyler yatak yüksekliği, akış hızı ve metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonları gibi önemli dizayn parametrelerinin etkilerini araştırmak için çalışılmıştır. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi akış hızı 5 ml/dk, yatak yüksekliği 20 cm ve metal iyon konsantrasyonu 50 mg/L'de gözlemlenmiştir. Buna rağmen, atılma süresi ve doyunluk süresi artan akış hızı ile birlikte azalmıştır. Yatak derinliği işlevsellik süresi (BDST) Adams-Bohart modeli, deneysel verileri analiz etmek için kullanılmıştır. Rejenerasyon verimi, 5. sorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra sorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik olmadan Cr^{+6} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} için %40.1, %75 ve %53 olarak gözlemlenmiştir (73).

Ekmekyapar ve ark. *Cladonia rangiformis* Hoffm. liken biyokütlesinde Pb^{+2} biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Toplu deneyler Pb^{+2} için liken biyokütle biyosorpsiyon özelliklerini, başlangıç metal iyon konsantrasyonlarının etkilerini, başlangıç pH'ı, biyosorbent konsantrasyonunu, karıştırma hızı ve temas süresine etkilerini çalışmak için yapılmıştır. (74).

Öztürk ve ark. yaptığı çalışmada *Flavoparmelia caperata* ve *Platismatia glauca* türlerine ait biyoküteller kullanılarak Cr^{+6} iyonunun sulu

çözümlerden biyosorpsiyonunu incelemiştir. Bu amaçla; başlangıç pH'sı, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, biyosorbent konsantrasyonu, sıcaklık ve zamanın biyosorpsiyon verimine etkisi araştırılmış ve uygun izoterm modelleri belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar, liken türleri ile Cr^{+6} biyosorpsiyonu için optimum pH ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonu değerlerinin sırasıyla 1 ve 40 ppm olduğunu göstermiştir. Biyosorpsiyon için denge zamanı 60 dakika olarak belirlenmiş, sıcaklık arttıkça verimin arttığı, buna karşılık biyokütle miktarı arttıkça verimin düştüğü gözlenmiştir (75).

Arslan ve ark. Cu^{+3} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} gibi ağır metallerin, pirinç kabuklarıyla metal kaplama endüstriyel atık sudan adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Sonuçlar metal iyon adsorpsiyonun etkin olduğunu göstermiştir. Adsorblanan metal pirinç kabuğundan seyreltik asit kullanılarak yeniden kullanım için önemli kayıplar olmadan geri kazanım sağlanmıştır (76).

Ekmekyapar ve ark. yaptıkları çalışmada, Cu^{+2} iyonu için, *Cladonia rangiformis* liken biyokütlesinin adsorpsiyon özelliklerini, kesikli adsorpsiyon tekniği kullanarak araştırmışlardır. Başlangıç metal iyon derişimi, başlangıç pH'ı, biyosorbent derişimi, karıştırma hızı ve etkileşim süresinin biyosorpsiyon etkinliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyler sonunda 10mg/L başlangıç metal iyon derişimi, pH 5, 0, 150 rpm karıştırma hızı, 5 g/L liken biyokütle derişimi ve 60dk etkileşim süresi koşulları altında, en yüksek biyosorpsiyon etkinliği %76,5 olarak belirlenmiştir. Deneysel adsorpsiyon verileri, langmuir adsorpsiyon modeline uymuştur. Langmuir izoterminden hesaplanan en yüksek metal giderimi değeri 15°C'de 7,6923 mg Cu^{+2} .g⁻¹ inaktif likendir. Sonuçlar, *C. rangiformis* biyokütlesinin, sulu çözümlerdeki Cu^{+2} iyonlarının giderimi için uygun bir biyosorbent olduğunu göstermiştir (29).

Huang ve Huang, asit uygulamasının adsorpsiyon kapasitesini artırdığını ortaya koymuştur. Bir mantar olan *Aspergillus oryzae* ile yaptıkları çalışmalarda kadmiyum ve nikel ağır metallerinin

biyosorpsiyonu araştırmışlar, asitliğin artırıldığı durumlarda kapasitenin arttığını gözlemlemişlerdir (77).

Oymak ve ark. yaptıkları çalışmada, doğal ekonomik bir materyal olan zeolitin, sulu çözümlerden Pb gideriminde adsorbant olarak kullanımını araştırmışlardır. Çalışmalar, temas süresi, giriş kurşun konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorbant dozunun fonksiyonu olarak yürütülmüştür. Pb adsorpsiyonu deneysel sonuçlara Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Toth izotermi uygulanarak değerlendirilmiştir. Kurşun adsorpsiyon dataları en iyi Freundlich izotermine uygunluk göstermektedir. Yapılan çalışma 298°K, 318°K ve 338°K'de bir dizi analiz içermektedir. Çalışma kapsamında kurşunun zeolitle adsorpsiyonu için kinetik çalışmalar da yapılmış ve kurşun adsorpsiyonunun ikinci derece reaksiyon kinetiğine daha uygun olduğu tespit edilmiştir (78).

Aksu ve Yener, yapılan çalışmada granüler aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur kullanılarak fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün sulu çözümlerden adsorpsiyonu, ortam pH'sının, başlangıç kirleticilerinin derişiminin ve bağlı grupların fonksiyonu olarak incelemiş ve bu parametrelerin adsorpsiyonu hızı ve verimliliği üzerine etkilerini araştırmışlardır. Adsorpsiyonun matematiksel tanımlanmasında Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmış ve her kirleticisi ve adsorplayıcı türü için izoterm sabitleri belirlenmiştir (79).

Alyüz ve ark. yaptıkları çalışmada, fitoremediasyon yöntemiyle etkin olarak arıtılabilen organik bileşikler ve arıtımlarında kullanılan bitki türlerini belirlemişlerdir. Ayrıca fitoremediasyon prosesinde yer alan temel mekanizmaları araştırmışlar, yöntemin uygulanmasındaki avantaj ve dezavantajları ortaya koymuşlardır. Çalışmanın sonucunda *Hordeum vulgare*, *Catharanthus roseus*, *Solanum nigrum* ve *Populus sp.* gibi bitki türlerinin organik bileşiklerin arıtımında kullanıldığı belirlenmiştir (80).

Lázaro ve ark. yaptıkları çalışmada Cr, Mn ve Zn ile kontamine olmuş toprakta bir yeşil ıslah türü olan

bitkisel özümleme (fitoekstraksiyon) tekniğini *Cistus ladanifer*, *Lavandula stoechas*, *Plantago subulata* ve *Thymus mastichina* bitkileriyle uygulamışlardır. Araştırma sonucunda Akdeniz bölgesine özgü bu bitki türlerinden *P. subulata* hariç diğer üç bitki sahip oldukları yüksek tolerans kabiliyeti sayesinde hayatta kalmış ve arıtım için iyi bir performans sergilemişlerdir. Ayrıca bu çalışmada tanımlanan üç bitki türü hoş koku ve yağları sayesinde ekonomik fayda sağlayabilecek bir biokütleyle sahip olduğunu ortaya koymuşlardır (81).

Madejon ve ark. yaptıkları çalışmada eski bir madende ayçiçeği yetiştirip toprağın iyileşme miktarını, ağır metalle kontamine olmamış bölgedeki sonuçlarla karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak ayçiçeği bitkisinin bitkisel özümleme kapasitesinin çok düşük olduğu ancak bu bitkinin bölgede toprak koruma için kullanılabilceğini ayrıca bitkilerden elde edilecek bitkisel yağın endüstriyel olarak da kullanılabilceğini belirtmişlerdir (82).

Manios ve ark. yaptıkları çalışmada *T. latifolia*'nın sudan aldığı ağır materyalleri incelemişlerdir. Bu çalışmada yaptıkları analizlerle *T. latifolia*'nın kök, gövde ve yaprakları tarafından en fazla miktarda aldığı ağır metaller (Cu, Ni, Zn) hakkında bilgi vermişlerdir. Yapılan analizlerde A, B, C ve D olmak üzere dört grubu Cu, Ni ve Zn' nin farklı konsantrasyonlarını içeren bir çözelti ile her iki haftada bir kez sulamışlardır. 10. hafta sonunda alt tabaka ve bitkiler kurutulmuş tartılmış ağır metaller için analiz edilmiştir. Analizler sonucunda *T. latifolia*'nın yaprak, gövde ve köklerinde Zn konsantrasyonu 391,7 mg/kg değerine ve kuru ağırlıkta 60,8 mg/kg 'a ulaşmıştır. Grup D'nin alt tabakasında üç metalde en yüksek oranda belirtilmiştir. Yapılan lineer korelasyon analizleri sonunda alt tabaka materyallerin konsantrasyonları ile çözeltideki konsantrasyonlar arasında doğrusal bir ilişki olduğu varsaymış ve sistemdeki bitkilerin katkısının %1'den daha az olduğu belirtilmiştir (83).

Manios ve ark. yaptıkları çalışmada atık su kompostları içeren substratlar da gelişen *Typha*

latifolia bitkilerinin klorofil konsantrasyonları üzerine ağır metal birikiminin etkilerini incelemişlerdir. Bunun içinde beş gruptan oluşan bir deneme kurmuşlar ve beşinci grupta (Grup M) musluk suyu diğer dört grupta ise (A, B, C ve D) (Her 2 haftada bir) Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn'nin farklı konsantrasyonlarını içeren solüsyonlar kullanmışlardır. Sonuçta 10 haftalık deneysel periyodun sonunda ilk dört grupta bitkilerin kökleri ve yapraklarında Ni, Cu ve Zn'nin temel konsantrasyonlarının grup M'nin bitkilerindeki konsantrasyondan daha fazla olduğunu gözlemişlerdir. Daha sonra gelişen bitkilerin yapraklarında toplam klorofil konsantrasyonu klorofil-a (Chl-a) ve klorofil-b (Chl-b) iki hafta aralıklarla izlemişlerdir. Sonuçta ise A, B, C ve M gruplarında toplam klorofil konsantrasyonlarında artış gözlemlenmiştir. Grup D de ise biriken metallerin toksik etkisi nedeniyle klorofil oranlarında önemli bir azalma gözlemlenmiştir (84).

Sharma, yaptığı çalışmada aşırı fosfor (P) içeren topraklarda yeşil ıslah potansiyelini incelemiştir. Araştırmada salatalık (*Cucumis sativus*) ve sarı kabak (*Cucurbita pepo var. melopepo*) kullanılmıştır. Sonuçta söz konusu bitkilerin yüksek biyokütle ve ekonomik değer oluşturduğunu, fosforun bitkisel özümlemesi için birer potansiyel aday olduklarını öne sürmüştür (85).

Smith ve ark. yaptıkları çalışmada *T. latifolia*'da toprakaltı mineral element depolamanın önemini incelemişlerdir. Bunun için de Wisconsin ve Mentoda gölünün kıyısı üzerinde bir bataklıkta gelişen bitkilerde gelişme sezonu boyunca (Nisan-Ekim) her iki haftada bir *T. latifolia*'nın toprak altı ve üstü parçalarında N, P, K, Ca, Mg, Fe, B, Mn, Na, Sr, Cu, ve Zn miktarlarını ölçmüşlerdir. Sonuçta parçalar arasındaki belli değiş tokuşların miktarı ve parçaların toprak altı ve üzeri arasındaki dağılımında elementlerin oldukça farklı olduğunugözlemişlerdir (86).

Vanlı ve Yazgan, yaptıkları çalışmada, fitoremediasyon gerçekleştirilebilmek amacıyla kullanılan teknikleri karşılaştırarak bunların giderim mekanizmaları, avantaj ve dezavantajları,

uygulanabilecek toprakların metal kirlilik durumları ve hangi bitki çeşitlerinde uygulanabileceği ile ilgili özellikleri, iklim durumları ve sistemin maliyeti hakkında bilgiler vermişlerdir. Ayrıca fitoremediasyon sonucunda hasat edilen bitkilerin değerlendirilme şekillerini irdelemişlerdir. Fitoremediasyon kapsamı altında kullanılan bir çok farklı teknoloji ve bitki türünün bulunması, bu teknolojinin kullanım imkanını arttırmaktadır. Ancak fitoremediasyon yönteminin, nihai bir uzaklaştırma veya giderme yöntemi olarak değerlendirilmemesi gerekmektedir. Nihai giderim, fitoremediasyon sonucunda ortaya çıkan bitkilerin yakılarak, uygun özelliklere sahip ise yem bitkisi olarak kullanılarak veya uygun bir depolama alanında depolanarak gerçekleştirilmektedir (87).

Vanlı, yaptığı çalışmada, Pb, Cd ve B elementleri ile kirlenmiş toprakların fitoremediasyon yöntemi ile temizlenmesini araştırmıştır. Bu amaçla Pb, Cd ve B elementleri eklenmiş topraklarda, mısır, ayçiçeği ve kanola bitkileri kullanılarak fitoremediasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca topraklara fitoremediasyon kapasitesini arttırmak üzere çeşitli dozlarda kompleks yapıcı şelat ilave edilerek, bitkilerin element giderim performanslarındaki değişimler gözlenmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında, toprağa $Pb(NO_3)_2$, $CdCl_2$ ve H_3BO_3 eklenmesinden sonra ayçiçeği, mısır ve kanola biki tohumlarının ekimleri yapılmış olup, ihtiyaç duyulan uygun aralıklarla sulamaları yapılarak gelişimleri gözlenmiştir. Bitki hasadından yedi gün önce toprağa EDTA eklenmiş ve daha sonra bitkiler hasat edilmiştir. Bitkinin kök ve toprak üstü organlar tarafından alınan elementlerin belirlenmesi amacıyla saksılarda tek tek kesilerek çözünürleştirilmeleri yapılmış olup atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) ve indüktif eşleşmiş plazma (ICP) cihazları ile element içerikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında bitkilerin kuru ağırlıkları başına aldıkları element miktarları tespit edilmiştir (88).

SONUÇ

Günümüzde çevre kirliliği önemli bir sorun oluşturmaktadır. Endüstriyel atık sularda metallerin toksikderişimlerinin var olması önemli çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Toksik metallerle kirlenmiş alanların iyileştirilmesinde (remediasyon) kullanılan geleneksel yöntemler pahalı olmaktadır. Toksik metallerin böyle endüstri atıklarından uzaklaştırılması için mevcut fiziksel ve kimyasal aşamaların yerine biyolojik moleküllerin kullanımı alternatif ve oldukça etkili görülmüştür. Biyosorpsiyon, biyolojik materyaller kullanılarak adsorpsiyon yoluyla solüsyonlardan metallerin uzaklaştırılmasını sağlayan bir teknolojidir. Biyosorpsiyon sadece tek sorpsiyon mekanizmasıyla sınırlandırılmamıştır, iyon değişimi, şelasyon, çökeltme vb. gibi birçok mekanizmadan oluşmaktadır. Biyosorpsiyonda metal iyonları ve canlı ya da cansız materyal arasında fizikokimyasal bir durum gerçekleşir. Bu fizikokimyasal durumda canlı organizma kullanılması durumunda biyoakümülyasyon teriminin kullanılması daha çok tercih edilmektedir. Ölü hücreler tarafından metallerin hücreye alınması daha çok biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Birçok araştırmacı hem ölü hem de canlı materyallerle çalışarak metallerin hücreye alınması çalışmaları yapmıştır.

Fitoremediasyon teknolojisi, toksik metallerle kirlenmiş toprak ve su kaynaklarının iyileştirilmesi için kullanılmaktadır. Fitoremediasyonunun en önemli avantajları arasında yerinde artırım sağlama ve ekstra enerjiye gereksinim olmamasıdır. Doğal kaynaklara zarar vermez ve kamuoyu tarafından yüksek kabul görür. Bu avantajların yanında fitoremediasyon su, toprak ve sedimentte sadece sığ bölgelerde arıtıma olanak verir. Mekanik arıtmadan daha yavaştır. Ayrıca toprak ve iklim koşullarından etkilendiği için her ortamda uygulanmaz. Fitoremediasyon süreci sırasında toksik maddelerin bitki bünyesindeki değişimini izlemek oldukça zordur. Fitoremediasyonun dezavantajı ise çok ağır düzeylerde kirlenmiş alanlarda bitkilerin kısa sürede etkinliğini gösterememesidir. Bu nedenle ancak düşük düzeylerde kirlenmiş alanlarda

kullanılır. Sistemin etkinliği kök derinlikleri ve iklim değişikliğiyle sınırlıdır. Doğal olmayan bitkilerin bu amaçla kullanılması biyolojik çeşitliliği olumsuz yönde etkileyebilir. Sonuç olarak, fitoremediasyon alanı yeni bir ekolojik alan olmakla birlikte büyük

potansiyele sahip bir imkandır. Fitoremediasyonun daha ileri aşamasında, botanik bilimini, genetik mühendisliğini, toprak kimyasını ve mikrobiyolojisini, aynı zamanda tarımı ve çevre bilimini birleştiren, disiplinlerarası bir çalışma alanı gerektirecektir.

KAYNAKLAR

1. Özdemir Hİ. Genel Anorganik ve Teknik Kimya. İstanbul: Matbaa Teknisyenleri Basımevi, 1981.
2. Anonymous. <http://www.food-info.net/tr/metal/intro.htm>
3. Nies DH. Microbial heavy-metal resistance. Appl Microbiol Biotechnol, 1991; 51: 730-50.
4. Ehrlich HL. Microbes and metals. Appl Microbiol Biotechnol, 1997; 48: 687-92.
5. Lester JN, Perry R, Dadd AH. The influence of heavy metals in a mixed population of sewage origin in the chemostat. Water Res, 1979; 13: 1055-63.
6. Braam F, Klapwijk A. Effect of copper on nitrification in activated sludge. Water Res, 1981; 5: 1093-8.
7. Waara KO. Effects of copper, cadmium, lead and zinc on nitrate reduction in a synthetic water medium and lake water from Northern Sweden. Water Res, 1992; 26: 355-64.
8. Ajmal M, Ahmad A, Nomani AA. Microbial uptake of cadmium and its effects on the biochemical oxygen demand. Water Res, 1982; 16: 1611-4.
9. Ajmal M, Ahmad A, Nomani AA. Influence of toxic metals on the repression of carbonaceous oxygen demand. Water Res, 1983; 17: 799-802.
10. Madoni P, Davoli D, Gorbi G, Vescoli L. Toxic effects of heavy metals on the activated sludge. Protozoan community. Water Res, 1996; 30: 135-41.
11. Dilek FB, Yetis U. Effects of heavy metals on activated sludge process. Water Sci Technol, 1992; 26: 801-13.
12. Imai A, Gloyna EF. Effects of pH and oxidation state of chromium on the behaviour of chromium on activated sludge process. Water Res, 1990; 24: 1143-50.
13. Surittanonta S, Sherrad JH. Activated sludge nickel toxicity studies. J. Water Pollut Control Fed, 1981; 53: 1314-22.
14. Bigersson B, Sterner O, Zimerson, E. Chemie und gesundheit, Eine Verst 2nd liche einführung in die toxikologie. VCH Verlagsgesellschaft, 1988.
15. Duffus JH, Worth HGJ. Fundamental toxicology for chemists. UK: Royal Society of Chemistry Information Services, 1996.
16. Kahvecioglu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S. Metallerin Çevresel Etkileri-I. Metalurji, 2003; 136: 47-53.
17. Horsfall MJ, Spiff AI. Effects of temperature on the sorption of Pb+2 and Cd+2 from aqueous solution by Caladium bicolor (Wild Cocoyam) biomass. Electron J Biotechn, 2005; 8: 143-50.
18. Bailey SE, OLin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Res, 1999; 33: 2469-79.
19. Ghaedi M, Asadpour E, Vafaie A. Sensitized spectrophotometric determination of Cr (III) ion for speciation of chromium ion in surfactant media using Alpha-Benzoin Oxime. spectrochim. Acta, 2006; 63: 182-88.
20. Liang Y, Zhao ZH, Li QM, Cui FL, Liu GG. Study on preconcentration of trace copper using microcrystalline triphenyl-methane loaded with Malachite Gren Chin J Chem, 2007; 25: 521-26.

21. İleri R. Çevre Biyoteknolojisi. 1. Baskı. Adapazarı: Değişim Yayınları, 2000: 501-22.
22. Hussein H, Ibrahim SF, Kandeel K, Moawad H. Biosorption of heavy metals from wastewater using *Pseudomonas* sp. *Electron J Biotechn*, 2004; 7: 38-46.
23. Liu H, Chen B, Lana Y, Chenga Y. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *thiobacillus thiooxidans*. *Chem Engineering J*, 2004; 97: 195-201.
24. Vieira RSHF, Volesky B. Biosorption: a solution to pollution. *Inter Microbiol*, 2000; 3: 17-24.
25. Çubukçu HE. Krom(VI), Bakır(II), Demir(II) iyonlarının Tek ve Çok Bileşenli Metal Sistemlerinde *R. arrhizus*'la Biyosorpsiyonunun Sürekli Karıştırılmalı Kaplarda İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998.
26. Aydoğan MN. *Phanerochaete chrysosporium* Biyoması ile Sulardan Çinko (II)nun Biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
27. Uzun H. Sarı çam (*Pinus sylvestris*) Kozalağı Biyoması Kullanılarak Atıksulardaki Ağır Metallerin Biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
28. Uluözülü OD, Sarı A, Tuzen M, Soylak M. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass. *Bioresource Technol*, 2008; 99: 2972-80.
29. Ekmekyapar F, Arslan A, Bayhan YK, Cakici A. Biosorption of copper(II) by non living lichen biomass of *Cladonia rangiformis* Hoffm *J Hazard Mat*, 2006; 137: 293-8.
30. Sarı A, Tuzen M, Uluözülü ÖD, Soylak M. Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. *Biochem Eng J*, 2007; 37: 151-8.
31. Bingöl A, Aslan A, Cakici A. Biosorption of chromate anions from aqueous solution by a cationic surfactant-modified lichen (*Cladonia rangiformis* (L.)). *J Hazard Mat*, 2009; 161: 747-52.
32. Yalçın E, Çavuşoğlu K, Kınalıoğlu K. Biosorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ by raw and autoclaved *Rocella phycopsis*. *J Environ Sci*, 2010; 22(3): 367-73.
33. Güner H, Aysel V, Sukatar A. *Tohumuz Bitkiler Sistematiği II (Mantarlar ve Likenler)*. Bornova-İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi, 1992; 138(5): 139-42.
34. Tay T, Candan M, Erdem M, Çimen Y, Türk H. Biosorption of cadmium ions from aqueous solution onto non-living lichen *Ramalina fraxinea* Biomass *Clean*, 2009a; 37(3): 249-55.
35. Ateş A, Yıldız A, Yıldız N, Calımlı A. Heavy metal removal from aqueous solution by *Pseudevernia furfuracea* (L.). *Zopf. Annali di Chimica*, 2007; 97: 385-93.
36. İlier R, Mavituna F. Biosorption of copper from aqueous solutions by immobilised *Rhizopus arrhizus*. In: 1.st International Symposium on Environmental Pollution, June, 1: 74-79, İzmir-Türkiye. 1991.
37. Volesky B. Sorption and Biosorption. St. Lambert, Quebec: BV Sorbex, Inc, 2004; 103-28.
38. Volesky B. Sorption and Biosorption. Montreal, Kanada: BV Sorbex, Inc, 2003; 316.
39. Benefield LD, Judkins JR JF, Weand BL. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. New Jersey: Englewood Cliffs, 1982; 433-5.
40. Ahmad AL, Bhatia S, Ibrahim N, Sumathi S. Adsorption of residual oil from palm oil mill effluent using rubber powder. *Braz J Chem Eng*, 2005; 22 (3): 371-9.
41. Weber JR. *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley- Interscience, 1972; 640.
42. Mungasavalli DP, Viraraghavan T, Jin YC. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and Column studies. *Colloid Surface A: Physicochem Eng Asp*, 2007; 301: 214-23.
43. Deng L, Su Y, Su H, Wang X, Zhu X. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by Green Algae *Cladophora fascicularis*. *J Hazard Mat*, 2007; 143: 220-25.
44. Kuyucak N, Volesky B. Accumulation of cobalt by marine algae. *Biotechnol Bioeng*, 1989; 33 (7): 809-14.
45. Yu LJ, Shukla SS, Dorris KL, Shukla A, Margrave JL. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. *J Hazard Mat*, 2003; 100: 53-63.

46. Macaskie LE, Dean ACR. Microbial metabolism desolubilization and deposition of heavy metals: Metal uptake by immobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes. *Biological Waste Treatment*, Alan R. Liss Inc, 1989; 159-201.
47. Matheickal JT, Q Yu. Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Phellinus badius*. *Miner. Eng.* 1997; 10: 947-57.
48. Rulkens WH, Tichy R, Grotenhuis JTC. Remediation of polluted soil and sediment: Perspectives and Failures. *Water Sci. Technol*, 1998; 37: 27-35.
49. Mcintyre T. Phytoremediation of heavy metals from soils. *Advan Biochem Eng/Biotech*, 2003; 78: 97-123.
50. Padmavathamma PK, Loretta YL. Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants. *Water Air Soil Pollut*, 2007; 184: 105-26.
51. Baker AJM, Revees RD, Hajar ASM. Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J. & C. Presl. (Brassicaceae). *New Phytol*, 1994; 127: 61-8.
52. Evangelou MWH, Ebel M, Schaeffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil: Effect, mechanism, toxicity and fate of chelating agents. *Chemosphere*, 2007; 68: 989-1003.
53. Meers E, Ruttens A, Hopgood MJ, Samson D, Tack FM. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Chemosphere*, 2005; 58: 1011-22.
54. Blaylock MJ, Huang JW. Phytoextraction of metals. In: Raskin I, Ensley BD. eds. *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean-up the Environment*. New York: Wiley, 2000: 53-70.
55. Memon AR, Aktopraklıgil D, Özdemir A, Vertii A. Heavy Metal Accumulation and Detoxification Mechanisms in Plants. Tübitak MAM, Institute for Genetic Engineering and Biotechnology, Kocaeli-Turkey. 2000.
56. Dushenkov V, Kapulnik Y. Phytofiltration of metals. In: Raskin I, Ensley BD. eds. *Phytoremediation of Toxic Metals - Using plants to clean-up the environment*. New York: Wiley, 2000: 89-106.
57. Raskin I, Ensley DE. *Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment*. New York: Wiley, 2000: 352.
58. Lee M, Yang M. Rhizofiltration using sunflower (*Helianthus annuus* L.) and bean (*Phaseolus vulgaris* L. var. *vulgaris*) to remediate uranium contaminated groundwater. *J Hazard Mat*, 2010; 173: 589-96.
59. Dushenkov V, Kumar PBAN, Motto H, Raskin I. Rhizofiltration: The use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. *Environ Sci Technol*, 1995; 29: 1239-45.
60. Bert V, Girondelot B, Quatannens V, Laboudigue A. A phytostabilisation of a metal polluted dredged sediment deposit—Mesocosm experiment and field trial. In: Uhlmann O, Annokée GJ, Arendt F. eds. *Proceedings of the 9th International FZK/TNO Conference on soil-water systems, remediation concepts and technologies*, Bordeaux, 2005: 1544-50.
61. Berti WR, Cunningham SD. 2000. Phytostabilization of metals. In: Raskin I, Ensley BD. eds. *Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean-up the environment*. New York: Wiley, 2000: 71-88.
62. Rizzi L, Petruzzelli G, Poggio G, Vigna Guidi G. Soil physical changes and plant availability of Zn and Pb in a treatability test of phytostabilization. *Chemosphere*, 2004; 57: 1039-46.
63. EPA. Environmental Protection Agency, Introduction of Phytoremediation. *epa/600/R-99/107*, Cincinnati, Ohio, U.S.A. 2000: 72.
64. Ghosh M, Singh SP. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its by products. *Appl. Ecol Environ Res*, 2005; 3: 1-18.
65. Söğüt Z, Zaimoğlu Z, Erdoğan RK, Doğan S. Su kalitesinin artırılmasında bitki kullanımı (yeşil ıslah-Phytoremediation). Adana: Çukurova Üniversitesi, 2004.
66. Gabor TS, North AK, Ross, LCM, Murkin HR, Anderson JS, Turner MA. *Beyond The Pipe: The Importance of Wetlands and Upland Conservation Practises in Watershed Management: Function and Values for Water Quality and Quantity*. Ducks Unlimited Canada, 2001: 52.
67. www.cevrehekim.org (2006).
68. Martens SN, R.S. Boyd. The ecological significance of nickel hyperaccumulation: A plant chemical defense. *Oecologia*, 1994; 98: 379-84.

69. Pierzynski GM, Schnoor JL, Banks MK, Tracy JC, Licht LA, Erickson LE. Vegetative remediation at superfund sites. Mining and its environ Impact (Royal Soc. Chem. Issues in Environ Sci Technol, 1), 1994: 49-69.
70. Pierzynski GM, Schwab AP. Reducing heavy metal availability to soybeans grown on a metal contaminated soil. In: Erickson LE, Grant SC, McDonalds JP. eds. Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research, June 1-2, Boulder, CO. Engineering Extension, Kansas State University, Manhattan, KS. 1992: 543-53.
71. Benaissa H, Elouchdi MA. Biosorption of copper(II) from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge. J Hazard Mat, 2011; 194: 69-78.
72. Krowiak AW, Szafran RG, Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shells as a low-cost biosorbent. Desalination, 2011; 265(1-3): 126-34.
73. Kumar R, Bhatia D, Singh R, Rani S, Bishnoi R. Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass *Trichoderma viride* in a continuous packed-bed column. Int. Biodet. Biodeg, 2011; 65(8): 1133-9.
74. Ekmekyapar F, Aslan A, Bayhan YK, Çakıcı A. Biosorption of Pb(II) by non living lichen biomass of *Cladonia rangiformis* Hoffm. Int J Environ Res, 2010; 6(2): 417-24.
75. Öztürk S. Bazı liken türleri ile (*Flavoparmelia caperata* (L.) Hale ve *Platismatia glauca* (L.)W.L. Culb.&C.F.Culb) Cr+6'nın biyosorpsiyonu. 2010: 78.
76. Arslan A, Taylan S, Yüksel O. 2007. Endüstriyel atıksulardan ağır metallerin zirai atıklarla adsorpsiyonu. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknolojisi. Ekim, İzmir. 2007.
77. Huang C, Huang CP. Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) removal. Water Res, 1996; 30(9): 1985-90.
78. Oymak İ, Sekman E, Top S, Yazıcı R, Bilgili MS, Demir A, Varank g. Kurşunun Zeolite Adsorpsiyonunun İzoterm ve Kinetik Analizi. IV. Sınıf Yüksek Lisans Öğrencisi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2008.
79. Aksu Z, Yener J. Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamur Adsorpsiyonu. J Eng Environ Sci, 1997; 23: 93-104.
80. Alyüz B, Çetin Ş, Ayberk S. Organik kirleticilerin arıtımında fitoremediasyon yönteminin uygulanabilirliği. Çevre sorunları sempozyumu. Mayıs, Kocaeli. 2008.
81. LazaroDJ, KiddPS, MartinezCM. Aphytogeochemical study of the Tras-Os-Montes region Ne Portugal: possible species for plant-based soil remediation technologies. Sci Total Environ, 2006; 354: 265-77.
82. Madejon P, Murillo JM, Maranon T, Cabrera F, Soriano MA. Trace element and nutrient accumulation in sunflower plants two years after the Aznolcollar Mine Spill. Sci Total Environ, 2003; 307: 239-57.
83. Manios T, Stentiford EI, Millner PA. Removal of heavy metals from a metaliferous water solution by *Typha Latifolia* L. plants and sewage sludge compost. Chemosphere, 2003a; 53(5): 487-94.
84. Manios T, Stentiford EI, Millner PA. The effect of heavy metals accumulation on the Chlorophyll concentration of *Typha Latifolia* L. plants, growing in a substrate containing sewage sludge compost and watered with metaliferus water. Ecol Eng, 2003b; 20(1): 65-74.
85. Sharma NC, Daniel LS, Shivendra VS. Phytoextraction of excess soil phorpous environmental pollution (Article in Press) 2006: 1-8.
86. Smith CS, Adams MS, Gustafson TD. The Importance of belowground mineral element stores in Cattails (*Typha Latifolia* L.). Aqua Bot, 2003; 30(4): 28343-52.
87. <http://www.tarimsal.com/fitoremediasyon/fitoremediasyon.htm>
88. Vanlı Ö. Pb, Cd ve B elementlerinin topraklardan şelat destekli fitoremediasyon yöntemiyle giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.